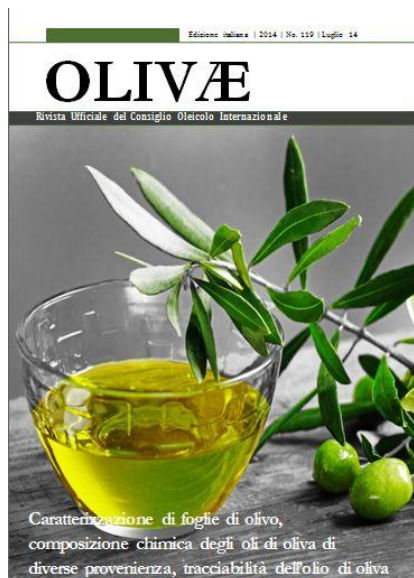


OLIVÆ

Rivista Ufficiale del Consiglio Oleicolo Internazionale



Caratterizzazione di foglie di olivo,
composizione chimica degli oli di oliva di
diverse provenienze, tracciabilità dell'olio di oliva



Indice

OLIVÆ No. 119 Luglio 2014

Studio del contenuto in macroelementi ed elementi in tracce nelle foglie di olivo

R. Alcázar Román, J.A. Amorós, C. Pérez de los Reyes, F. J. García Navarro e S. Bravo

Pag. 1

Contributo allo studio della tipicità degli oli d'oliva vergini prodotti nella regione di Sais (Marocco)

M. Essiari, R. Zouhair e H. Chimi

Pag. 8

Caratterizzazione fisico-chimica e stabilità ossidativa degli oli di oliva delle varietà: 'Picholinemarocaine', 'Haouzia', 'Koroneiki' e 'Arbequina' della regione olivicola centrale del Marocco (Chaouia-Ouardigha)

M. Haddam, H. Chimi, A. El-Antari, M. Zahouily, R. Mouhibi, A. Zaz, M. Ibrahimy e A. Amine

Pag. 23

Composizione in acidi grassi e trigliceridi degli oli d'oliva vergini di 34 varietà e 8 Denominazioni d'origine francesi e di 2 varietà straniere impiantate in Francia: costituzione di una banca dati (Parte I)

D. Ollivier, C. Pinatel, V. Ollivier e J. Artaud

Pag. 36

Nuovo approccio per la determinazione d'origine degli oli d'oliva: morfogrammi e morfotipi (II Parte)

C. Pinatel, D. Ollivier, V. Ollivier e J. Artaud

Pag. 49

OLIVÆ

Rivista Ufficiale del Consiglio Oleicolo Internazionale

Pubblicato in: arabo, francese, inglese, italiano e spagnolo.

Príncipe de Vergara, 154

28002 Madrid, Spagna

Tel.: 34-915 903 638

Fax: 34-915 631 263

E-mail: iooc@internationaloliveoil.org

ISSN: 0255-996X

Deposito legale: M-18626-1984

Le denominazioni utilizzate e i dati riportati in questa pubblicazione non implicano alcuna espressione di opinione della Segreteria Esecutiva del COI in merito allo stato giuridico di paesi, territori, città o zone, o della loro autorità, né sul tracciato delle loro frontiere o limiti.

Il contenuto degli articoli riportati in questa pubblicazione non riflette necessariamente il punto di vista della Segreteria Esecutiva del COI in materia.

La riproduzione parziale o totale degli articoli di OLIVÆ è autorizzata a condizione di indicarne l'origine.

Studio del contenuto in macroelementi ed elementi in tracce nelle foglie di olivo

R. Alcázar Román, J. A. Amorós, C. Pérez de los Reyes, F. J. García Navarro e S. Bravo

Escuela de Ingenieros Agrónomos. Universidad de Castilla-La Mancha. Ronda de Calatrava, 7. 13071 Ciudad Real (Spagna).

SINTESI

L'obiettivo del presente lavoro è consistito nell'analizzare il contenuto di macroelementi ed elementi in tracce nelle foglie dell'olivo ed inoltre di avere studiato l'evoluzione della concentrazione di tali elementi in foglie di età diversa. I dati ottenuti sono stati comparati con quelli di un'altra coltura legnosa, la vite. La principale novità di questo lavoro consiste fornire dati sul contenuto di elementi in tracce nella foglia di olivo, tenuto conto delle scarse pubblicazioni presenti a livello mondiale su questo aspetto.

Parole chiave: foglie di olivo, concentrazione, elementi in tracce

1. INTRODUZIONE

In Spagna, quasi 3 milioni di ettari sono coltivati a oliveto con oltre 300 milioni di alberi (MAAMA, 2010) e la Castilla-La Mancha è la seconda comunità della Spagna per produzione totale e superficie, dopo l'Andalusia. La ricerca sull'olivo riveste quindi una grande importanza, data la rilevanza agraria ed economica della coltura.

Gran parte degli elementi chimici conosciuti sono essenziali per le piante; si dividono tra quelli necessari in quantitativi relativamente importanti (macroelementi o macronutrienti) e quelli necessari in quantitativi molto ridotti (micronutrienti ed elementi in tracce), che negli ultimi anni hanno suscitato grande interesse, poiché alcuni di questi sono considerati come micronutrienti essenziali per le piante. I macroelementi forniscono informazioni sul contenuto totale di componenti strutturali e nutritivi del suolo (Wild, 1992, Lanyon, et al., 2004 White, 2009). Gli elementi in tracce sono componenti chimici presenti nel suolo in concentrazioni inferiori allo 0,1 % (1000 mg/kg) che forniscono informazioni sull'origine geochimica del suolo (García, et al., 2009) e tossicità sui possibili effetti tossici (Conde, et al., 2009). Tali elementi sono principalmente ereditati dalla roccia madre, ma la loro distribuzione all'interno dei profili del suolo è condizionata da vari processi pedologico-genetici. D'altra parte, la composizione del suolo si riflette nella pianta e nei suoi prodotti, anche se si deve tenere conto che ogni sistema suolo-pianta può presentare differenze importanti dal punto di vista del metabolismo degli elementi in tracce. Tali elementi intervengono in processi metabolici fondamentali, quali la respirazione, la fotosintesi e la fissazione, e nell'assimilazione di alcuni macronutrienti (per esempio, N e S).

Le radici costituiscono la principale via di assorbimento di elementi in tracce, benché si sia osservato che anche altri tessuti possono avere la capacità di assorbire alcuni nutrienti ed elementi in tracce. In generale, l'assorbimento degli elementi in tracce nelle piante dipende, oltre che dalla specifica capacità della pianta, anche da fattori legati al suolo, i più significativi dei quali sono il pH, il potenziale di ossidoriduzione, il regime idrico, il contenuto di argilla, la capacità di scambio cationico, l'equilibrio dei nutrienti e la concentrazione di altri elementi in tracce e dei macroelementi. Anche le condizioni climatiche possono influire sul tasso di assorbimento dei metalli in tracce; in generale, un incremento della temperatura ambientale determina un maggiore assorbimento di questi elementi.

La biodisponibilità degli elementi in tracce provenienti da fonti aeree attraverso le foglie può avere un impatto significativo sulla contaminazione della pianta (Hg, Cd,...) ed è anche molto importante nelle applicazioni fogliari di fertilizzanti, soprattutto di elementi quali Fe, Mn, Zn e Cu. Gli elementi in tracce assorbiti dalle foglie possono essere trasportati ai tessuti della pianta, comprese le radici, dove sembrano accumularsi i metalli in eccesso. La velocità di movimento degli elementi in tracce fra i tessuti è molto variabile: dipende dall'organo e dall'età della pianta e dall'elemento interessato. Nel caso della foglia, la morfologia della superficie delle foglie è un fattore importante che determina l'assorbimento fogliare degli elementi traccia.

Nello studio del contenuto di macroelementi nelle foglie di olivo esistono riferimenti classici, come quelli forniti da Freeman et al. (1994) o Barranco et al. (2008). Tuttavia, pochi sono gli studi specifici sul contenuto di elementi in tracce nelle foglie di olivo: Barranco et al. (2008) illustrano l'evoluzione del contenuto di elementi in tracce e l'interpretazione dei livelli di alcuni di questi elementi e gli autori del presente lavoro hanno iniziato a studiare tali elementi in olivi di zone interessate dall'attività mineraria (Higuera et al., 2012), senza però differenziare l'età della foglia di olivo studiata.

Questo lavoro ha per obiettivo studiare la variazione della concentrazione dei macroelementi ed elementi traccia nelle foglie di olivo in zone che possano essere interessate da una pregressa attività mineraria, differenziando l'età della foglia della coltura. Vengono inoltre comparati i contenuti di macroelementi ed elementi in tracce delle foglie di olivo con quelli precedentemente stabiliti in foglie di vite, coltura legnosa di grande importanza nella stessa zona.

2. MATERIALI E METODI

2.1. Area di studio e prelievo di campioni

I prelievi dei campioni sono stati effettuati in sette diverse zone della provincia di Ciudad Real (situata al centro della Spagna), entro un raggio di 70 km, prendendo come punto di riferimento la miniera di mercurio di Almadén (**Tabella 1**). I dati fanno parte di uno studio più dettagliato sul contenuto di mercurio e sulla sua possibile tossicità (Higuera et al., 2012). I suoli presentavano le seguenti caratteristiche generali: suoli acidi, senza problemi di salinità, con tessitura prevalentemente franco-sabbiosa, bassi contenuti di carbonati e di calcare attivo e contenuto variabile di sostanza organica.

Tabella 1. Ubicazione delle zone di campionamento nella provincia di Ciudad Real (Spagna) e distanza di ogni zona dalla miniera di Almadén

Zona	Descrizione	Coordinate	Distanza (km)
1	Almadén, Avenida de la Libertad	X: 340.054 Y: 4.293.486	0.433
2	Almadén, Carril del Norte	X: 340.075 Y: 4.293.871	0.380
3	Chillón, Polygon 1 Parcel 614	X: 337.813 Y: 4.294.755	2.052
4	Almadenejos, Calle Carretas	X: 351.507 Y: 4.289.240	12.628
5	Fontanosas (Abenojar) Polygon 37, Parcel 243	X: 366.656 Y: 4.291.811	27.012
6	Almodóvar del Campo, Polygon 71, Parcel 739	X: 390.909 Y: 4.285.415	51.870
7	Picón, Polygon 9, Parcel 69	X: 407.999 Y: 4.324.209	74.769

Da ognuna di queste zone sono stati prelevati campioni di foglie di 4 olivi diversi durante la seconda settimana del maggio 2010 per poter sfruttare i nuovi ramoscelli dell'olivo e facilitare così il prelievo di campioni di foglie del primo anno. Sono stati selezionati 30-35 ramoscelli intorno ad ogni olivo, ad un'altezza di 1,20 m, cercando di fare in modo che vi fosse un numero sufficiente di foglie rappresentative di ogni anno da studiare. Si sono così ottenute foglie di anni diversi, dell'anno in corso (anno 0), di un anno dalla formazione (anno 1) e di due anni dalla formazione (anno 2).

Dopo la raccolta sul campo, i campioni sono stati portati in laboratorio dove sono stati

conservati al freddo, finché si è proceduto a separare le foglie a seconda degli anni di età (**Figura 1**). Per questo è stato necessario distinguere per ogni ramoscello la diversa annata delle foglie: come foglie dell'anno 0 sono state scelte quelle situate all'estremità del ramoscello, di colore verde chiaro e di piccole dimensioni, caratteristiche proprie e inequivocabili delle foglie appena spuntate. Le foglie dell'anno 1 sono quelle che erano cresciute nella parte centrale del ramoscello, di colore verde più scuro rispetto a quelle dell'anno 0 e di media grandezza. Infine, le foglie dell'anno 2 sono quelle che si erano sviluppate nella parte più distante dalla punta del ramoscello, di maggior grandezza e di colore verde più scuro rispetto al resto del campione.



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Foglie di diversi anni di età: a) Foglie anno 0, b) Foglie anno 1, c) Foglie anno 2.

2.2. Procedura analitica

Tutti i campioni sono stati mantenuti in una stufa, a una temperatura costante di 36 °C, per un periodo di 10 giorni, fino a ottenere la perdita totale di umidità. Sono stati frantumati con l'aiuto di un tritatore, ottenendo un campione di polvere fine e omogenea. La polvere è stata quindi utilizzata per stabilire la concentrazione di macroelementi ed elementi in tracce mediante perdite per calcinazione e con il metodo della fluorescenza a raggi X.

La calcinazione del campione è stata effettuata in una muffola a 1.100 °C, per 5 ore con una rampa di riscaldamento di 10 °C/min. Le perdite per calcinazione forniscono la percentuale in peso di elementi volatili che deve essere tenuta in considerazione per determinare le proporzioni di macroelementi ed elementi in tracce mediante fluorescenza.

Per il metodo della fluorescenza a raggi X è stato impiegato uno spettrometro commerciale (Philips modello Magix Pro con anodo di rodio nel tubo radiogeno) in grado di funzionare a una potenza massima di 4kW. Il controllo qualità del dato analitico è stato effettuato mediante analisi in doppio di campioni di riferimento certificati (BCR-62).

Infine, per l'elaborazione statistica e i grafici è stato utilizzato il programma Microsoft Office Excel 2007.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1. Macroelementi

Il contenuto medio di macroelementi nelle foglie sono riportati nella Tabella 2.

Tabella 2: Media del contenuto di macroelementi nelle foglie (g/kg).

Elemento	$\bar{X}_{anno0}$	$\bar{X}_{anno1}$	$\bar{X}_{anno2}$	$\bar{X}_{foglia}$
Na	0,030	0,034	0,013	0,026
Mg	1,503	2,489	2,346	2,112
Al	0,546	0,449	0,444	0,480
Si	1,149	1,313	1,133	1,198
P	3,594	2,406	2,123	2,708
S	3,827	4,213	4,191	4,077
K	11,781	7,521	7,724	9,009
Ca	10,180	23,850	23,843	19,291
Mn	0,007	0,029	0,039	0,025
Fe	0,110	0,160	0,166	0,145
Cl	0,947	0,367	0,299	0,538

Tabella 3. Valore medio dei macroelementi ed elementi traccia nelle foglie di vite (Amorós et al., 2011)

Macro elemento	$\bar{X}_{Foglia}$ (g/kg)	Elemento in tracce	$\bar{X}_{Foglia}$ (mg/kg)
Na	0.075	V	6.933
Mg	4.420	Cr	5.183
Al	0.553	Co	2.783
Si	8.200	Ni	2.050
P	1.793	Zn	15.617
S	2.215	Rb	3.917
K	0.555	Sr	133.550
Ca	27.502	Nb	4.250
Mn	0.102	Cs	5.450
Fe	7.336	Ba	39.483
		Ce	10.767
		Pb	3.550
		Nd	4.300

Paragonando i valori con quelli riportati in varie fonti bibliografiche (Freeman *et al.*, 1994; Barranco, *et al.*, 2008), la maggioranza dei macronutrienti era presente in quantitativi apprezzabili.

Per avere una prospettiva generale del significato del livello di concentrazione di questi elementi nelle foglie di olivo, è interessante comparare i valori medi ottenuti con quelli riportati nella bibliografia per le foglie di altre colture legnose, come la vite (Amorós *et al.*, 2011). Tali valori sono illustrati nella **Tabella 3**.

Si può osservare che i livelli di Na, Mg, Si, Ca, Mn e Fe nella vite (rispettivamente 0,075 g/kg, 4,420 g/kg, 8,200 g/kg, 27,502 g/kg, 0,102 g/kg e 7,336 g/kg) sono maggiori che nell'olivo. Tuttavia, i valori medi di P, S e K nella vite (rispettivamente 1,793 g/kg, 2,215 g/kg e 0,555 g/kg) sono inferiori a quelli dell'olivo. L'Al si riscontra in quantitativi simili nella vite e nell'olivo.

I valori ottenuti per l'accumulo dei macroelementi nella foglia per anno (**Figura 2**) evidenziano un comportamento simile a quello riportato nella bibliografia specializzata (Barranco *et al.*, 2008). Si può osservare una maggior concentrazione di Cl, P e K nelle foglie più giovani per il fatto che questi elementi sono mobili e si spostano verso i punti di maggior intensità metabolica; benché sia anch'esso un elemento mobile il Mg si presenta in concentrazione maggiore nelle foglie vecchie. Sebbene Mn, Fe, Ca e S siano elementi poco mobili (eccetto quest'ultimo che ha una mobilità variabile) si comportano allo stesso modo del magnesio; d'altra parte, il calcio è essenziale per la formazione della parete cellulare. La concentrazione degli altri elementi rimane praticamente costante nelle foglie di età diversa.

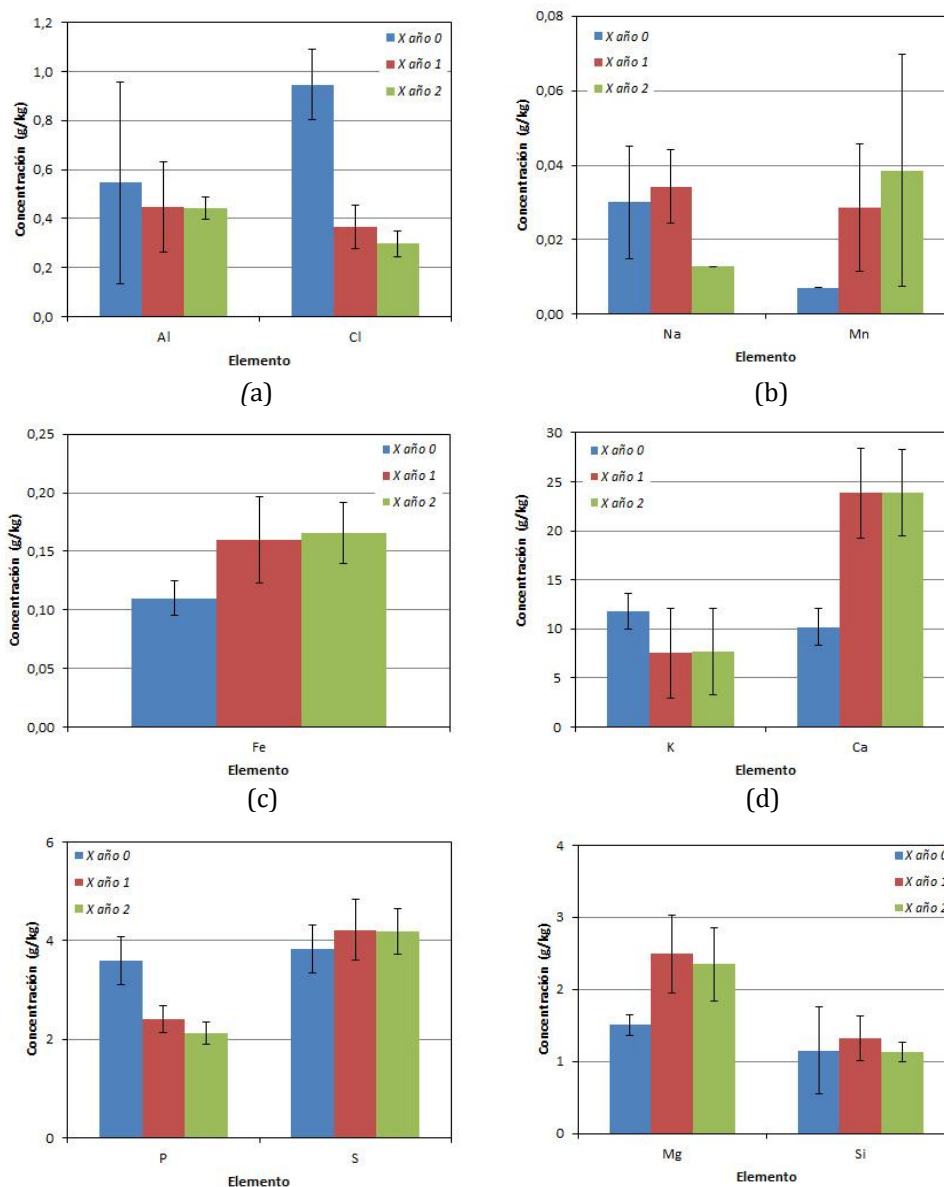


Figura 2. Contenuto di macroelementi, espressi in g/kg, per foglie di 0, 1 e 2 anni per: a) Al e Cl, b) Na e Mn, c) Fe, d) K e Ca, e) P e S, f) Mg e Si.

3.2. Elementi in tracce

I contenuti medi di elementi in tracce nella foglia sono riportati nella Tabella 4, con l'eccezione di Sc, Zr, W, Hf, Ga, Y, U e Hg che risultano inferiori ai rispettivi limiti di rilevabilità della tecnica analitica impiegata.

A causa della scarsa bibliografia esistente in merito alla concentrazione dei suddetti elementi nelle foglie di olivo i risultati ottenuti sono stati confrontati con il contenuto di elementi in tracce nelle foglie di vite (**Tabella 3**). Si può osservare

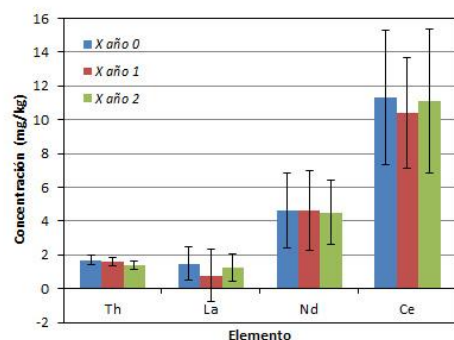
che i livelli di V, Cr, Nb e Ba nella vigna (rispettivamente 6,933 mg/kg, 5,183 mg/kg, 4,250 mg/kg e 39,483 mg/kg) sono maggiori rispetto all'olivo; nel caso del Sr, il contenuto è parecchio superiore (133,550 mg/kg) a quello ottenuto nelle foglie di olivo (48,014 mg/kg). I valori medi di Ni e Zn nella vigna (rispettivamente 2,050 mg/kg e 15,617 mg/kg) sono tuttavia inferiori a quelli dell'olivo (rispettivamente 3,205 mg/kg e 22,657 mg/kg). Gli altri elementi sono presenti in quantitativi simili nelle due colture.

Tabella 4. Media del contenuto di elementi traccia nelle foglie (mg/kg)

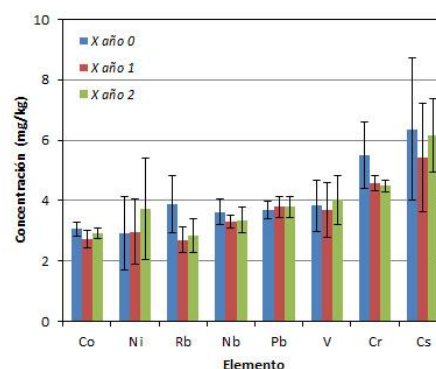
Elemento	$\bar{X}_{\text{anno } 0}$	$\bar{X}_{\text{anno } 1}$	$\bar{X}_{\text{anno } 2}$	$\bar{X}_{\text{foglia}}$
V	3.829	3.686	4.029	3.848
Cr	5.514	4.571	4.486	4.857
Co	3.057	2.729	2.914	2.900
Ni	2.929	2.971	3.714	3.205
Cu	19.400	18.571	22.914	20.295
Zn	26.400	21.157	20.414	22.657
Rb	3.886	2.700	2.843	3.143
Sr	31.086	56.700	56.257	48.014
Nb	3.629	3.300	3.357	3.429
Cs	6.371	5.414	6.157	5.981
Ba	32.000	42.443	41.357	38.600
La	1.486	0.757	1.214	1.152
Ce	11.314	10.386	11.086	10.929
Pb	3.686	3.800	3.800	3.762
Th	1.700	1.614	1.414	1.576
Nd	4.600	4.629	4.500	4.576

Nella **Figura 3** sono riportati i risultati ottenuti per elementi in tracce (mg/kg) a seconda dell'età delle foglie di olivo nonché lo scarto tipico, tranne nel caso del Cu, nel quale il suddetto parametro non risulta a causa della significativa variazione evidenziata in seguito ai trattamenti fitosanitari effettuati nella coltura dell'olivo.

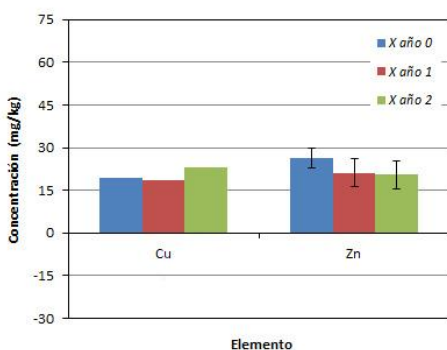
In base ai risultati ottenuti si può osservare una maggior concentrazione di Cr, Zn, Rb, e Th nelle foglie giovani, per cui si può dedurre che tali elementi possono essere in relazione con il metabolismo della pianta. Per quanto riguarda Ni, Cu, Sr e Ba, la concentrazione è maggiore nelle foglie vecchie, in quanto si tratta di elementi difficili da secernere (eliminare ?) per la pianta. La e Ce presentano una mobilità variabile nelle foglie, mentre il comportamento degli altri elementi è praticamente costante durante i tre anni.



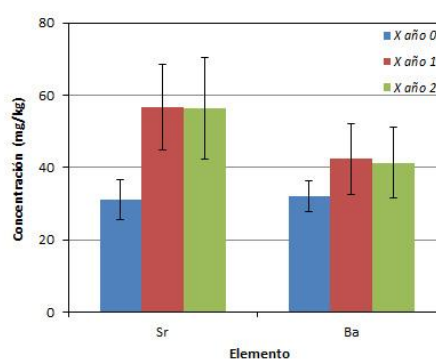
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3. Contenuto di elementi in tracce, espressi in mg/kg, per foglie di 0, 1 e 2 anni per: a) Th, La, Nd e Ce, b) Co, Ni, Rb, Nb, Pb, V, Cr y Cs, c) Cu e Zn, d) Sr e Ba.

4. CONCLUSIONI

Sulla base dei risultati ottenuti nel presente lavoro, si può concludere che la maggioranza dei macroelementi sono presenti in quantitativi normali nelle foglie di olivo delle sette zone analizzate, indipendentemente dall'età della foglia; si osserva inoltre una elevata quantità di Ca e K. Gli elementi più mobili (Cl, P e K) si concentrano nelle foglie più giovani, tranne il Mn che si concentra nelle foglie di età maggiore come gli elementi con minor mobilità (Mn, Fe, Ca e S).

Quando si raffrontano i quantitativi medi di questi elementi con quelli della vite si ha la conferma che i livelli di Na, Mg, Si, Ca, Mn e Fe sono maggiori in quest'ultima coltura che nell'olivo. I valori medi di P, S e K nella vigna sono tuttavia inferiori e l'Al si riscontra in quantitativi simili nelle due colture.

Per quanto riguarda gli elementi in tracce, l'evoluzione della concentrazione dei suddetti elementi nel tempo indica che i contenuti di Ni, Cu, Sr e Ba aumentano, mentre per Cr, Zn, Rb, Zr, Hf e Th diminuiscono. Comparando il contenuto medio degli elementi in tracce nelle foglie di olivo e di vite si conclude che Sr, Ba, V, Cr e Nb sono presenti in quantitativi superiori nelle foglie di vite che nelle foglie di olivo. Ciononostante, i valori di Ni e Zn nella vite sono inferiori. Gli altri elementi sono presenti in quantitativi simili nelle due colture.

In futuro si dovrà approfondire la conoscenza dei contenuti di questi elementi in colture rappresentative, come quella dell'olivo, con l'obiettivo di capirne la dinamica e il possibile uso come impronta geochimica del terreno negli oli d'oliva commercializzati, garantendone in questo modo l'autenticità.

5. BIBLIOGRAFIA

- Amorós, J.A., García Navarro F.J., Pérez de los Reyes C., Campos Gallego J.A., Bravo Martín-Consuegra S., Jiménez Ballesta R., García Moreno R. (2012) "Geochemical influence of soil on leaf and grape (*Vitis vinifera* L. 'Cencibel') composition in La Mancha region (Spain)". *Vitis* 51(3) 111-118.
- Barranco, D., Fernández-Escobar, R., Rallo L. (2008) "El cultivo del olivo", 6a ed., Editorial Mundi-prensa, Madrid.
- Conde, P., Martín, J., De la Horra, J., Jiménez-Ballesta, R. (2009) "Trace elements contents in different soils of a semiarid mediterranean environment: Castilla-La Mancha, Spain", *Fresenius Environmental Bulletin*, 18 (5), 858-867.
- Freeman, M., Uriu, K., Hartmann, H.T. (1994) "Olive Production Manual: Diagnosing and correcting nutrient problems", 2ª ed., University of California.
- García, F.J., Amorós, J.A., Sánchez, C., Jiménez-Ballesta, R. (2009) "Red soil geochemistry in a semiarid Mediterranean environment and its suitability for vineyards", *Actas VII Congreso Ibérico de Geoquímica*, 315-324.
- Higueras, P., Amorós J.A., Esbrí J.M., García-Navarro F.J., Pérez de los Reyes C., Moreno G. (2012). "Time and space variations in mercury and other trace element contents in olive tree leaves from the Almadén Hg-mining district". *Journal of Geochemical Exploration* 123, 143-151.
- Lanyon, D., Cass, A., Hansen, D. (2004) "The Effect of Soil Properties on Vine Performance", CSIRO Land and Water Technical Report, 34/04.
- MAAMA (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente). El olivar español., Agencia para el Aceite de Oliva. Dirección web: http://aplicaciones.mapa.es/pwAgenciaAO/OliverEspañol.aao?opcion_seleccionada=2100&idioma=ESP&numPagina=2101
- White, R.E. (2009) "Understanding Vineyard Soils", Editorial Oxford University Press, Reino Unido, 230.
- Wild, A. (1992) "Condiciones del Suelo y el Desarrollo de las Plantas según Russel", Editorial Mundi-prensa, Londres.

Contributo allo studio della tipicità degli oli d'oliva vergini prodotti nella regione di Sais (Marocco)

M. Essiari¹, R. Zouhair¹ e H. Chimi²

¹. Département de Biologie, Faculté des sciences, Université Moulay Ismail –Meknès, Marocco.

². Département des Sciences Alimentaires et Nutritionnelles, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Rabat, Marocco.

SINTESI

Il presente studio si prefigge di analizzare l'effetto del luogo di coltivazione sulla qualità dell'olio d'oliva di quattro varietà ('Picholine marocaine', 'Arbequina', 'Haouzia' e 'Menara') provenienti da due zone diverse dal punto di vista pedoclimatico. Le variabili da verificare sono le caratteristiche carpometriche, l'indice di maturazione e le caratteristiche chimico-fisiche (contenuto di olio, acidità libera, indice di perossidi, assorbimento ultravioletto, acidi grassi e steroli).

I risultati ottenuti indicano che il luogo di coltivazione esercita un'influenza sulla data di raccolta, la quantità e la qualità dell'olio. Gli oli analizzati sono classificati nella categoria "extravergine". Il peso delle olive delle 4 varietà della zona 1 (**Ain taoujdade, provincia di El Hajeb**) è superiore a quello che è stato rilevato nella zona 2 (**Ait Oualal, provincia di Meknès**). Le caratteristiche carpometriche sono influenzate dalla varietà e dal luogo di coltivazione.

'Menara' e Haouzia sono varietà che hanno presentato un contenuto più elevato di olio rispettivamente nel corso delle campagne **2010/11 e 2011/12**.

Per quanto riguarda la percentuale di acidità, nella campagna 2010/11, c'è stata una leggera differenza tra gli oli ricavati dagli oliveti della zona 2 rispetto a quelli ricavati dalla zona 1. Durante la campagna 2011/12 è stata registrata la stessa tendenza, ad eccezione della varietà 'Arbequina'.

L'indice di perossidi fornisce informazioni sullo stato ossidativo degli oli. Questo indice è superiore negli oli delle varietà 'Arbequina' e Haouzia della zona 1 rispetto a quelle di stesse varietà della zona 2, mentre nelle varietà PM e 'Menara' si riscontra il contrario.

I risultati dell'assorbimento UV evidenziano che gli oli delle due campagne hanno assorbimenti che rispettano i valori previsti dalla norma del COI.

La composizione di acidi grassi degli oli di oliva analizzati è variabile e nettamente influenzata dal fattore varietale. Nel corso delle due campagne, la percentuale di acido oleico è stata minore per la varietà 'Arbequina' e leggermente alta per la 'Picholine marocaine'. La percentuale rimane intermedia per le varietà 'Haouzia' e 'Menara'.

Il contenuto di steroli degli oli nelle due zone viene comparato con quelli previsti dal COI e ha comportato un tenore leggermente superiore di campesterolo nella varietà 'Arbequina'.

Globalmente, la caratterizzazione geografica può essere utilizzata per una selezione degli oli di buona qualità conformi alle norme del mercato nazionale e internazionale.

Parole chiave: Caratteristiche carpometriche, parametri fisico-chimici, zone pedoclimatiche

1. INTRODUZIONE

L'olivo costituisce la principale coltivazione fruttifera del Marocco, con una superficie di 920.000 ha. Questa filiera rappresenta più del 57% del suolo arboricolo nazionale e si estende su tutto il territorio nazionale, con l'eccezione della fascia costiera atlantica, grazie alle capacità di adattamento a tutti gli stadi bioclimatici.

La produzione nazionale di olive nel 2008/09 e 2009/10 si è attestata rispettivamente a 1.500.000 e 1.200.000 t/anno, ed è stata destinata in misura del 65% alla produzione d'olio d'oliva e il resto (35%) all'elaborazione delle olive da tavola e all'autoconsumo.

Il settore dell'olio d'oliva è costituito da impianti moderni, semimoderni e frantoi tradizionali "Maâsra". La metà di questi impianti è concentrata nelle regioni di Fès, Meknès e Marrakech.

La produzione media di olio durante il periodo 2004-2008 è stata dell'ordine di 65.000 t/anno mentre nel 2009 e 2010 si è attestata a 160.000 t.

L'olio d'oliva, orientato principalmente verso il mercato nazionale, rappresenta quasi il 75% della produzione e contribuisce a colmare il deficit del paese in materia di oli alimentari nella misura del 17%. Le esportazioni di olio d'oliva rimangono scarse a causa della quantità e della qualità richieste. Inoltre, l'instabilità delle produzioni nel nostro paese non permette di concludere contratti fissi con i clienti stranieri che pretendono quantitativi e qualità stabili e regolari nel tempo.

Con l'attuazione del *Plan Maroc Vert*, il settore olivicolo conosce un rapido sviluppo sia a monte (produzione) che a valle (valorizzazione).

In questo ambito, il *Plan Agricole Régional* di Meknès-Tafilalet tiene conto delle condizioni pedoclimatiche e della disponibilità dei frantoi nella regione del Sais. Questa filiera ha assunto un ruolo importante dal punto di vista dell'estensione delle superfici e della valorizzazione dell'olio di oliva. Oltre che per le condizioni e la diversificazione varietale, i rendimenti delle olive e degli oli differiscono da una zona all'altra a seconda del microclima, del tipo di suolo (A. Çavusoglu, A. Oktar, 1994) e dell'altitudine (M. Mouawad, 2005).

Le varietà scelte nella nostra ricerca sono: 'Picholine marocaine', 'Haouzia', 'Menara' e 'Arbequina'. Queste varietà rappresentano una percentuale importante a livello degli oliveti di Sais e sono molto richieste dagli olivicoltori.

La qualità riveste un ruolo essenziale nella commercializzazione dell'olio di oliva vergine, ed è influenzata da diversi fattori, in particolare la varietà (Fontanazza, 1988; Nurhayat, 1989), le buone pratiche agricole, la data di raccolta (Rahmani, M.; Lamrini, M. e Csallany, S., 1997), il

luogo di coltura (A. Ranalli, G. De Mattia, M. Patumi, P. Proietti, 1999), la qualità delle olive frantumate, la procedura di estrazione (Di Giovacchino L., 1996; Rahmani, M., 1996; Chimi, H., 2006) e lo stoccaggio degli oli (Montedoro, 1989; Cimato, 1990; Rahmani, 1993; Inclese, 1994; Koutsfaiks, 2000; Chimi, H., 2006).

In questo contesto, procederemo nel presente lavoro alla valutazione delle caratteristiche fisico-chimiche e della tipicità degli oli di quattro varietà da olio coltivate in due zone diverse della regione del Sais (province di Meknès ed El Hajeb) ossia Ain Taoujdate e Ait Ouallal. La regione è una zona olivicola con oltre 30.000 ha, di cui 40% in regime irrigato. Il settore è caratterizzato dal capitale produttivo e dalla rapida estensione delle infrastrutture agro-industriali. Il *Plan agricole régional (PAR)* punta proprio all'estensione della superficie olivicola.

I parametri di qualità studiati sono: l'indice di acidità, l'indice di perossidi, le estinzioni specifiche, gli acidi grassi e gli steroli. Questi parametri variano da una campagna all'altra in funzione delle zone geografiche per ogni varietà studiata.

2. MATERIALI E METODI

Lo studio è stato condotto durante le campagne agricole **2010/11** e **2011/12** nella regione di Sais (Marocco). La regione è nota per il patrimonio olivicolo diversificato e importante.

Il materiale vegetale che abbiamo utilizzato nel nostro studio è costituito da tre varietà marocchine: 'Picholine marocaine' (**varietà 1**), 'Haouzia' (**varietà 3**) e 'Menara' (**varietà 4**) e una varietà straniera: 'Arbequina' (**varietà 2**). Queste varietà, con l'attuazione del *Plan Maroc Vert*, hanno conosciuto un rapido sviluppo sia a livello di produzione che di valorizzazione.

2.1. Campioni di olive e olio di oliva

Campioni di olive

Per l'indice di maturazione e le caratteristiche carpometriche, la raccolta dei campioni è stata effettuata ogni settimana nel periodo compreso tra il **10 novembre ed il 12 gennaio** (campagne 2010/11 e 2011/12). Le zone scelte sono gli oliveti di Ain Taoujdate nella provincia di El Hajeb (**zona 1**) e di Ait Ouallal nella provincia di Meknès (**zona 2**).

I prelievi di olive sono stati effettuati ad altezza d'uomo su tutta la chioma dell'albero e ogni campione è composto di circa 1 kg di olive.

Campioni di olio di oliva

Al fine di determinare le caratteristiche fisico-chimiche degli oli prodotti negli oliveti delle stesse

zone di studio, contemporaneamente ai prelievi di olive sono state effettuate raccolte di campioni di olio presso i frantoi a due fasi situati nelle suddette zone.

2.2. Analisi effettuate sulle olive

Indice di maturazione delle olive (IM)

È un metodo sviluppato dall'Istituto nazionale di ricerche agronomiche (INRA) - Stazione di Jaén (Spagna): si basa sulla valutazione della colorazione di 100 olive prelevate a caso su un campione di 1 kg. Le olive sono state suddivise in 8 categorie, dalle olive con epidermide verde intenso alle olive con epidermide nera e polpa completamente viola.

L'indice viene calcolato nel seguente modo:

$$IM =$$

$(0 \times A + 1 \times B + 2 \times C + 3 \times D + 4 \times E + 5 \times F + 6 \times G + 7 \times H) / 100$
dove A, B, C, D, E, F, G e H corrispondono al numero di olive appartenenti alle categorie 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8.

Le caratteristiche di ogni categoria sono:

- A: epidermide verde intenso;
- B: epidermide verde giallognolo;
- C: epidermide verde con macchie rossastre su meno della metà dei frutti (inizio di invaiatura);
- D: epidermide rossastra o viola su più della metà dei frutti (fine dell'invaiatura);
- E: epidermide nera e polpa bianca;
- F: epidermide nera e polpa viola su meno della metà dei frutti;
- G: epidermide nera e polpa viola senza arrivare al nocciolo;
- H: epidermide nera e polpa interamente viola.

Caratteristiche carpometriche delle olive

Su un campione di 100 frutti, abbiamo stabilito il peso di frutto, nocciolo e polpa con una bilancia di precisione (Atouati B.Y., 1991; Chimi H. e Atouati 1993).

Contenuto di olio delle olive

Durante le due campagne studiate e nel corso del suddetto periodo dal 10 novembre al 12 gennaio, ogni settimana sono stati raccolti campioni di olio d'oliva dagli impianti di estrazione (sistema a due fasi) situati nelle due zone.

2.3. Analisi effettuate sull'olio di oliva

Acidità libera

L'acidità è espressa come percentuale di acido oleico dell'olio di oliva. Si è imposta come metodo semplice ed efficace per la valutazione qualitativa e la classificazione per categorie commerciali degli oli d'oliva. Il parametro è stabilito in base al riferimento ISO 660: 2009. Il principio del metodo consiste nell'introdurre in una soluzione di etanolo

caldo una quantità nota di materia grassa, poi nella titolazione degli acidi grassi liberi presenti con una soluzione acquosa di idrossido di potassio KOH, necessario per neutralizzare gli acidi grassi liberi presenti in 1g di corpo grasso.

L'indice di perossidi

L'indice di perossidi è espresso in milliequivalenti di ossigeno attivo per chilogrammo di olio. L'indice serve a valutare lo stato di conservazione di una materia grassa durante lo stoccaggio e non deve superare 20 meq O₂/Kg per tutte le categorie di olio di oliva.

La quantità di perossido presente in un campione è il numero di milliequivalenti di ossigeno attivo per chilogrammo di prodotto e ossidando lo ioduro di potassio con liberazione di iodio nelle condizioni del metodo ISO 3960: 2007.

Il principio di questo metodo consiste nel trattamento di un campione in soluzione in una miscela di acido acetico e di isoottano, a cui poi si aggiunge una soluzione di ioduro di potassio. Si determina visivamente lo iodio liberato dai perossidi con l'aiuto di un indicatore all'amido e di una soluzione standard di tiosolfato di sodio.

Assorbimento ultravioletto

La stabilità ossidativa è un parametro importante per la valutazione della qualità dell'olio di oliva. Si definisce come tempo necessario affinché l'olio di oliva cominci a presentare sintomi di irrancidimento in seguito all'ossidazione accelerata degli acidi grassi insaturi.

La determinazione dell'assorbimento si basa sul metodo ISO 3656:2011. Il principio di questo metodo, consiste nella misurazione spettrometrica nell'ultravioletto dell'assorbimento di una soluzione del campione ad una determinata lunghezza d'onda. Il calcolo dell'assorbimento si effettua a una concentrazione di 1g per 100 ml in una cuvette con uno spessore di 10 mm.

Acidi grassi (AG)

Gli acidi grassi presenti nell'olio vengono analizzati per mezzo della cromatografia in fase gassosa, basandosi sul tempo di ritenzione di ogni acido grasso nei campioni di riferimento in base al metodo del COI (COI/T.20/Doc. n. 24).

Steroli

La determinazione della composizione della frazione sterolica dei corpi grassi di origine animale e vegetale si effettua mediante cromatografia in fase gassosa su colonna capillare,. Il principio della determinazione si basa sulla saponificazione di un campione, sull'estrazione dell'insaponificabile e relativo isolamento degli steroli mediante cromatografia in strato sottile, analisi degli steroli isolati o di derivati preparati a partire da questi mediante cromatografia in fase gassosa (COI/T.20/Doc. n. 30).

2.4. Analisi statistica

L'analisi statistica descrittiva dei dati è stata effettuata utilizzando il programma Statistica versione 10.0. L'obiettivo è riassumere tutte le informazioni e i risultati sotto forma di curve standardizzate al fine di interpretare con facilità e visualizzare le grandi differenze tra le diverse variabili qualitative e quantitative studiate.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1. Indice di maturazione

La maturazione delle olive ha dimostrato un aumento con l'avanzare della data di prelievo e ha mostrato variazioni da una zona all'altra in funzione delle condizioni pedoclimatiche (H. Chimi; H. Ouaouich 2007). Le figure 1 e 2 illustrano l'evoluzione dell'indice di maturazione delle quattro varietà in due zone diverse durante le campagne 2010/11 e 2011/12. Secondo i risultati, tutte le varietà studiate nella zona 1 si sono manifestate più precoci rispetto alla zona 2.

Nel corso della campagna 2010/11, nella zona 1 l'indice di maturazione è passato rispettivamente da 2,68 a 5,35, mentre nella zona 2 da 2,25 a 5,25. Nel corso della campagna 2011/12, questo indice è aumentato da 2,78 a 5,38 nella zona 1 e da 1,95 a 5,30 nella zona 2.

Dal punto di vista varietale, l'Arbequina' è stata la varietà più precoce nelle due zone e nel corso delle 2 campagne.

A livello delle due zone e nel corso delle due campagne, la progressività della maturazione nelle varietà studiate si è presentata nel seguente modo:

Campagna 2010/11:

- Zona 1: 'Arbequina', 'Menara', 'Haouzia' e 'Picholine marocaine';
- Zona 2: 'Arbequina', 'Menara', 'Picholine marocaine' e 'Haouzia'.

Campagna 2011/12:

- Zone 1 e 2: 'Arbequina', 'Picholine marocaine', 'Haouzia' e 'Menara'.

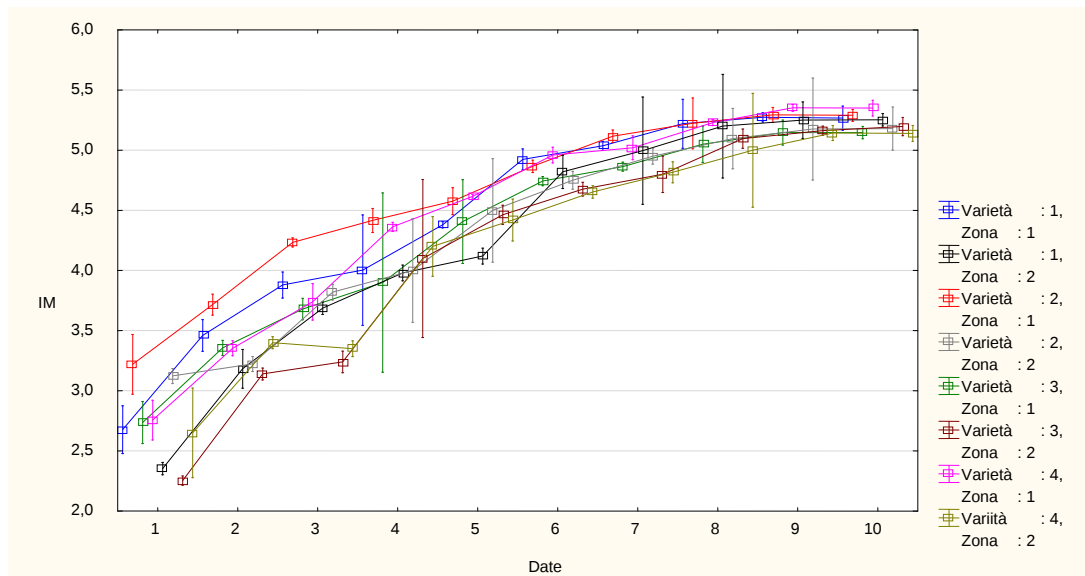


Figura 1: Evoluzione dell'indice di maturazione delle olive di quattro varietà di olivo coltivate in 2 zone della regione di Sais-Marocco (zona 1: Ain Taoujdate e zona 2: Ait Ouallal) (Campagna 2010/11).

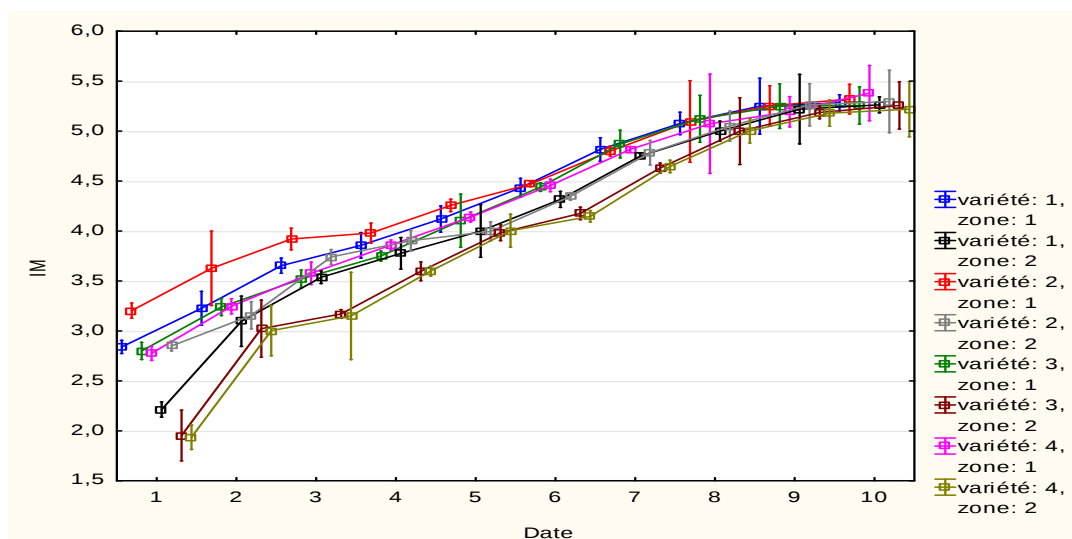


Figura 2: Evoluzione dell'indice di maturazione delle olive di quattro varietà di olivo coltivate in 2 zone della regione di Sais (Marocco) (zona 1: Ain Taoujdate e zona 2: Ait Ouallal) (Campagna 2011/12).

3.2. Caratteristiche carpometriche

I dati riportati nella figura 3 (a, b, c, d, e, f) illustrano l'evoluzione dei caratteri carpometrici ricavati da quattro varietà ('Picholine marocaine', 'Arbequina', 'Haouzia' e 'Menara').

I risultati dimostrano come il peso fresco delle olive aumenti con la maturazione delle olive fino a raggiungere il peso massimo, a maturazione completa. La stessa tendenza è stata anche riferita anche da Atouati (1991). Il peso fresco dei frutti, della polpa e dei noccioli nella zona 2 è stato leggermente superiore rispetto a quello registrato nella zona 1.

Dal punto di vista varietale, nelle due zone e nel corso delle due campagne 2010/11 e 2011/12 le olive della varietà 'Picholine marocaine' presentano rispettivamente allo stato fresco il peso più elevato: (4,23g e 4,36g, 4,26g e 4,43g) seguite dalle olive della varietà 'Haouzia' (2,83g e 3,42g, 2,59g e 2,653g), 'Menara' (2,56g e 2,57g e 2,59g e 2,65g) e 'Arbequina' (1,85g e 1,85g, 1,85g e 1,94g). Gli stessi risultati sono stati rilevati da Sweeney, 2005 per la varietà 'Arbequina'.

Gli stessi risultati si ripresentano nel caso del peso della polpa; il frutto della 'Picholine marocaine' sembra essere il più ricco di polpa, mentre quello della varietà 'Arbequina' risulta meno carnoso. Le altre varietà presentano una percentuale di polpa intermedia, con un peso simile a quello della varietà 'Picholine marocaine'.

Secondo lo studio realizzato da Lachir e Sidi Baba (1994), dopo uno stadio di maturazione avanzata ($IM > 5$), si assiste a una tendenza alla diminuzione del peso di 100 frutti e del peso di 100 polpe; questo calo è dovuto all'importante perdita di acqua dei frutti. Nel nostro caso, questa tendenza

non è stata osservata nel corso delle due campagne studiate. La differenza può trovare spiegazione nel fatto che gli oliveti studiati sono coltivati in regime irriguo (a goccia) e perchè le condizioni climatiche, che sono state favorevoli, avrebbero diminuito l'intensità della traspirazione.

In base alle categorie definite da Del Río e Caballero (1994) (molto basso: $< 0,2$; basso: $0,2-0,4$; medio: $0,4-0,6$; elevato: $0,6-0,8$; molto elevato: $> 0,8$), il peso fresco del nocciolo è basso per 'Arbequina', 'Haouzia' e 'Menara' e medio per la 'Picholine marocaine'. Nel corso dei due anni studiati e nelle due zone, le quattro varietà hanno presentato un rapporto polpa/nocciolo medio compreso tra 4,08 e 7,93. A tal fine, sulla base di questo criterio, Del Río e Caballero (1994) hanno definito le seguenti categorie: (i) Basso ($< 5,0$), (ii) Medio ($5,0-7,5$), (iii) Elevato ($7,5-10,0$) e (iv) Molto elevato ($> 10,0$); il rapporto polpa/nocciolo è risultato basso per 'Arbequina', medio per 'Picholine marocaine' e 'Menara' ed elevato per la varietà 'Haouzia'.

I frutti della 'Picholine marocaine' hanno peso elevato, pezzatura più o meno importante, e una polpa che si separa facilmente dal nocciolo (Castaneda *et al.*, 2000); le varietà 'Haouzia' e 'Menara' sono selezionate a partire dalla Picholine e sono caratterizzate da una grandezza media, quindi sono varietà a duplice attitudine (olio e oliva da tavola), mentre 'Arbequina' è una varietà da olio. È rustica per la resistenza al freddo e la tolleranza alla salinità, tuttavia è suscettibile alla clorosi ferrica sul suolo calcareo, ed è anche caratterizzata da una capacità rizogena elevata e una precoce entrata in produzione.

Fiorisce in un'epoca intermedia ed è autocompatibile. Questa varietà è particolarmente apprezzata per la produzione elevata e costante (Castaneda *et al.*, 2000). In linea generale, l'olivicoltura si interessa classicamente a vari

caratteri agronomici e tecnologici. Le cultivar vantaggiose sono quelle con grossi frutti; quelle destinate alla conservazione devono avere una elevata proporzione di polpa rispetto al nocciolo (Hédia Hannachi *et al.*, 2006).

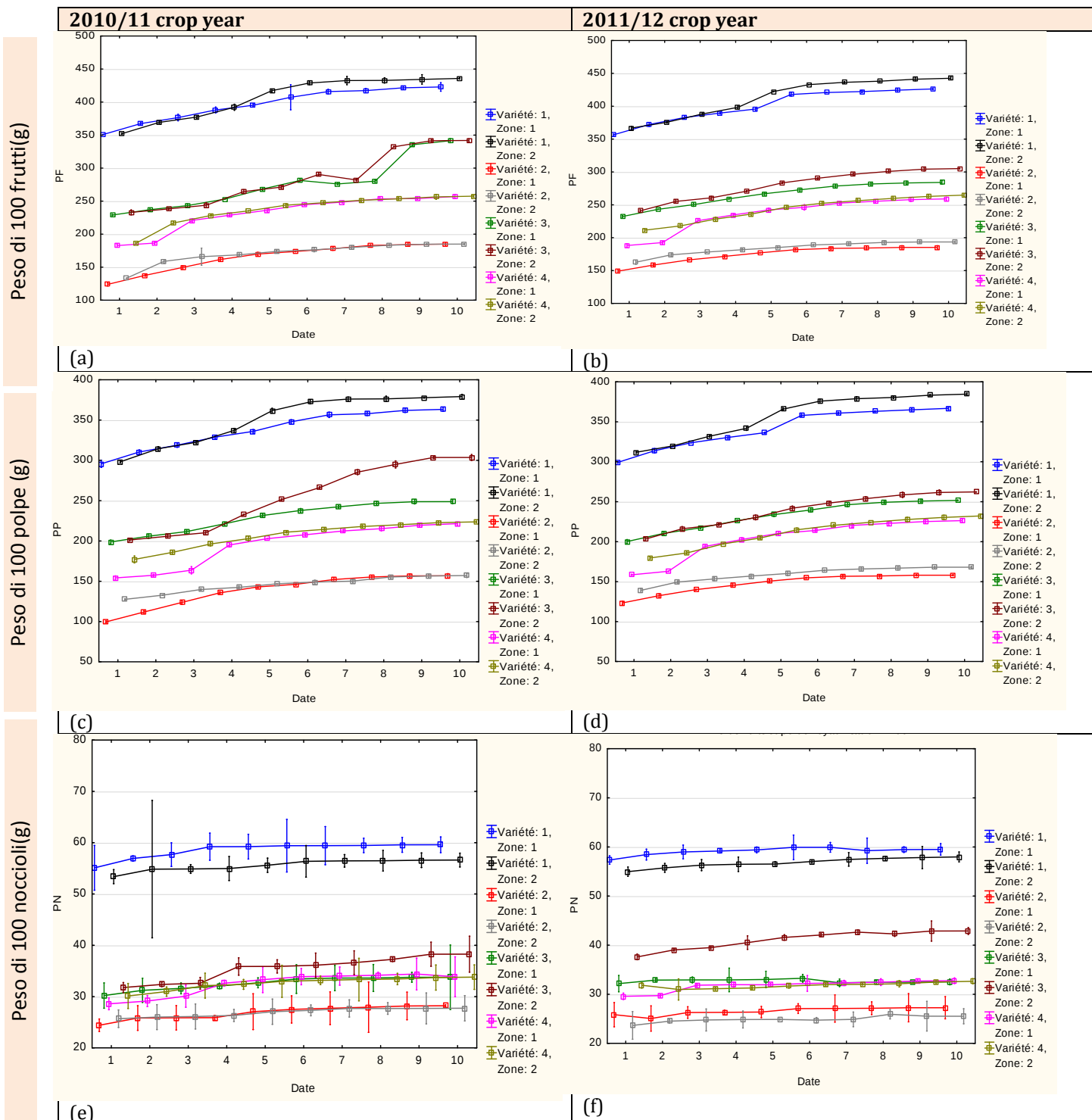


Figura 3 (a, b, c, d, e, f). Evoluzione delle caratteristiche carpometriche delle olive delle quattro varietà coltivate nella regione di Sais in Marocco.

3.3. Composizione delle olive

Contenuto di olio

Il contenuto di olio delle olive varia in funzione della varietà, della data di raccolta e del luogo di coltivazione. Questo parametro non costituisce un criterio di determinazione della qualità dell'olio ma è soprattutto un criterio che permette di stabilire la data ottimale di raccolta.

Dal punto di vista varietale, nelle due zone, il contenuto massimo di olio non presenta una grande differenza tra le varietà marocchine, oscillando tra il 20,10% e il 21,20%, mentre per la varietà 'Arbequina' varia tra il 17,56% e il 18,75%.

Per quanto riguarda la data di raccolta, i risultati registrati dimostrano che i rendimenti massimi sono stati registrati a partire dal 1° dicembre nella zona 1 (Ain Taoujdate) e a partire dal 7 dicembre nella zona 2 (Ait Ouallal) per le due campagne studiate (figure 4 e 5), data per la quale l'indice di maturazione di tutte le varietà è prossimo a 4. Questo conferma i risultati già ottenuti dai nostri predecessori che hanno rivelato una differenza di contenuto di olio tra le date di prelievo (Walali *et al.* 1984) per cinque cloni di 'Picholine marocaine'. Anche El Antari (2006) ha rilevato questa differenza tra 'Menara' e 'Haouzia' per date di

prelievo tra ottobre e novembre. La biosintesi dell'olio è rapida dallo stadio verde delle olive fino alla completa colorazione nera, dopo di che segue una fase di stabilizzazione del contenuto di olio (Uceda e Frias, 1975, Suárez, 1984 e Civantos, 1999) se non addirittura un lieve calo negli stadi avanzati di maturazione (Lachir e Sidi Baba, 1994; El Cadi e Jamaï, 1998 e Faqih e Hmama, 1999). Questo calo del contenuto di olio può essere attribuito all'accumulo di materia secca nelle olive in fase di maturazione avanzata, ma anche alle lipasi endogene (attive allo stadio nero) che idrolizzano i trigliceridi e gli acidi grassi (Harrar, 2007).

Tali cambiamento di evoluzione permette di individuare il periodo in cui il rendimento in olio è massimo e conseguentemente di stabilire la data ottimale di raccolta.

In relazione al luogo di coltura, i risultati ottenuti dimostrano che le varietà studiate nella zona 2 hanno un contenuto di olio superiore a quello rilevato nella zona 1 per le due campagne studiate (**Figure 4 e 5**). Civantos (1999) ha spiegato questo comportamento con l'intensità della lipogenesi, che è un carattere genetico, ma dipende anche dalle condizioni pedoclimatiche e dalla gestione.

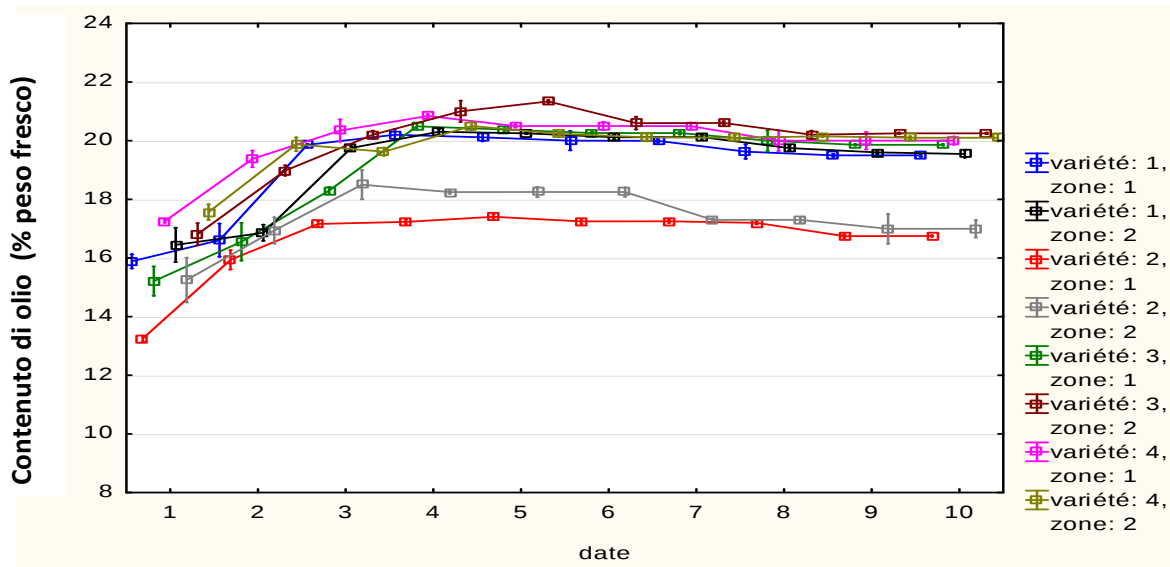


Figura 4. Evoluzione del contenuto di olio delle olive di quattro varietà di olivo coltivate in 2 zone della regione di Sais - Marocco (Campagna 2010/11).

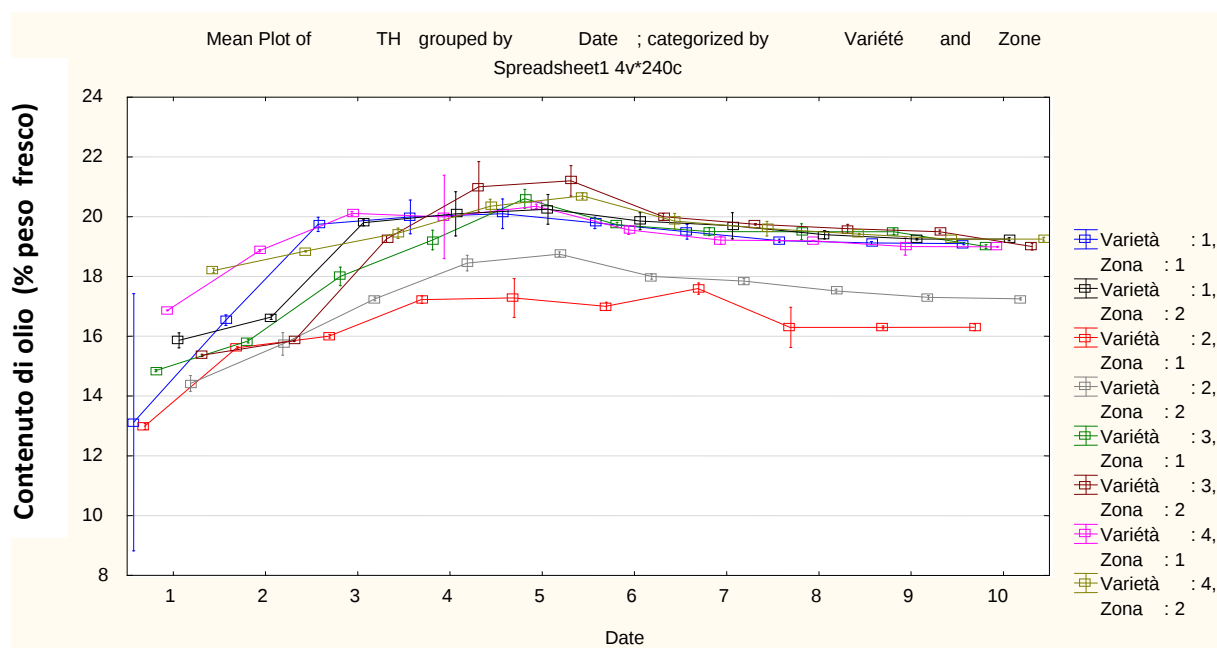


Figura 5. Evoluzione del contenuto di olio delle olive di quattro varietà di olivo coltivate in 2 zone della regione di Sais - Marocco (Campagna 2011/12).

3.4. Acidità libera

Le figure 6 e 7 rappresentano l'acidità (espressa in % di acido oleico) dei campioni di olio d'oliva ottenuti dalle quattro varietà studiate allo stadio di maturazione. Sulla base di questa analisi, tutti gli oli analizzati, indipendentemente dalla zona di provenienza, si classificano nella categoria "Olio d'oliva vergine" poiché il contenuto di acidi grassi liberi dei campioni analizzati rimane inferiore allo 0,8%.

Nel corso della campagna 2010/11, in base ai campioni analizzati, si osserva una leggera differenza tra gli oli ricavati dalle varietà della zona 2 rispetto a quelli della zona 1. Tale differenza indica che l'acidità degli oli della zona 1 è superiore a quella degli oli della zona 2. La stessa tendenza è stata registrata durante la campagna 2011/12 per la varietà 'Arbequina', che ha evidenziato una percentuale di acidità abbastanza elevata nella zona di Ait Ouallal rispetto a quella registrata nella zona di Ain Taoujdate, la quale può essere attribuita alle pratiche tecnologiche durante il processo di frantumazione e anche al tempo di permanenza delle olive prima della frantumazione.

I risultati dimostrano anche che l'acidità degli oli di 'Arbequina' è elevata per le due campagne e nelle due zone. Questa acidità è più elevata negli oli della zona 1 (Ain Taoujdate) rispetto agli oli della zona 2 (Ait Ouallal).

Il ruolo della varietà rimane abbastanza importante quanto meno perché, nell'olio, influisce sui livelli di polifenoli e tocoferoli (Alessandri, 1997). Questi composti ne determinano la stabilità, la resistenza all'ossidazione e di conseguenza la capacità di conservazione (Çavusoglu e Oktar, 1994).

L'influenza del suolo sulla qualità dell'olio d'oliva è un fenomeno abbastanza complesso. Entrano in gioco vari fattori come la natura del suolo, il pH e la composizione chimica che possono influenzare la qualità di un olio (Maya El Murr, 2005).

In generale, il terreno grasso produce oli relativamente meno aromatici di quello povero con alberi meno produttivi (A. Çavusoglu, A. Oktar, 1994). Inoltre, gli oli provenienti da suoli calcarei hanno un'acidità minore di quelli ricavati da suoli argillosi.

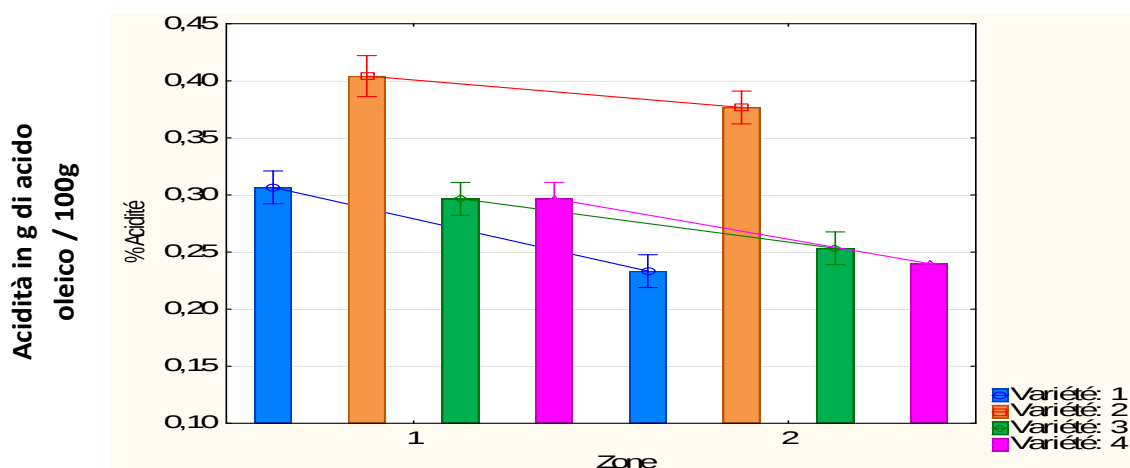


Figura 6. Variazione dei livelli di acidità dell'olio d'oliva di quattro varietà prodotte in due zone diverse (Campagna 2010/11).

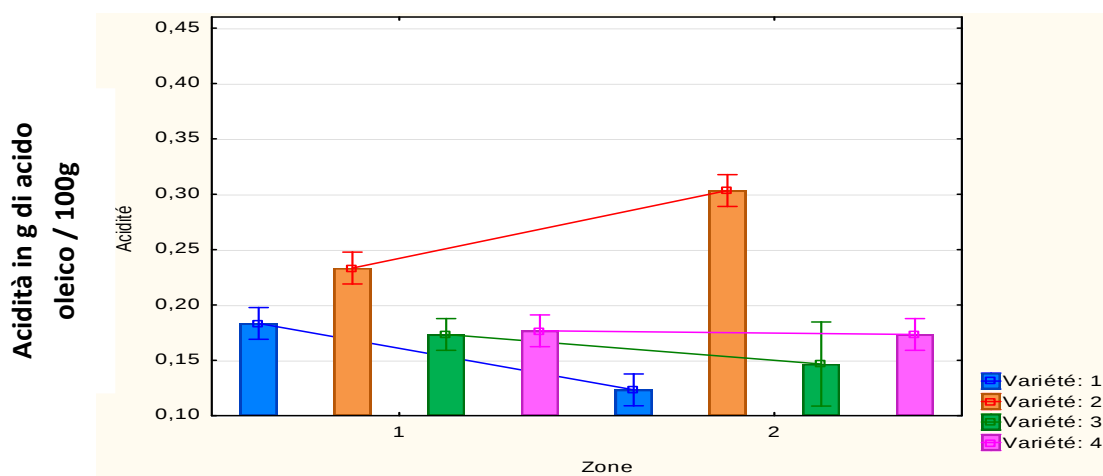


Figura 7: Variazione dei livelli di acidità dell'olio d'oliva di quattro varietà prodotte in due zone diverse (Campagna 2011/12).

3.5. Indice di perossidi (IP)

L'indice di perossidi è il numero di idroperossidi che si formano in un corpo grasso durante la conservazione e fornisce informazioni sullo stato di ossidazione.

I risultati delle analisi rappresentati nelle figure 8 e 9, indicano che il contenuto di perossidi oscilla da 4,29 a 6,06 meq O₂/ kg di olio per le quattro varietà delle due zone studiate. Comparando i valori con quelli della norma commerciale del COI, si rileva anche che tutti i campioni analizzati sono conformi, il che permette pertanto di classificare questi oli nella categoria extravergine (IP≤20). I valori indicano che l'olio è stato estratto rapidamente dopo la raccolta delle olive.

Dal punto di vista geografico, i risultati ottenuti per la campagna 2010/11 evidenziano che gli oli delle varietà 'Arbequina' e 'Haouzia' nella zona 1 hanno

indici di perossidi superiori a quelli delle stesse varietà nella zona 2, mentre si rileva il contrario nelle varietà 'Picholine marocaine' e 'Menara'. Per la campagna 2011/12, gli oli delle quattro varietà studiate nella zona 1 presentano indici di perossido leggermente superiori a quelli delle stesse varietà studiate nella zona 2.

In generale, i risultati evidenziano che gli IP degli oli delle 4 varietà sono stati più elevati durante la campagna 2010/2011 rispetto alla campagna 2011/2012, a causa della presenza di perossidi, poiché l'ossidazione dell'olio d'oliva comincia dopo la raccolta delle olive dall'albero e continua durante lo stoccaggio e l'elaborazione dei frutti (K. Bouhadjra, 2011). Tanouti K. *et al* (2011) hanno spiegato il fenomeno con tecnico una più efficace formazione tecnica degli olivicoltori e buone pratiche olivicole.

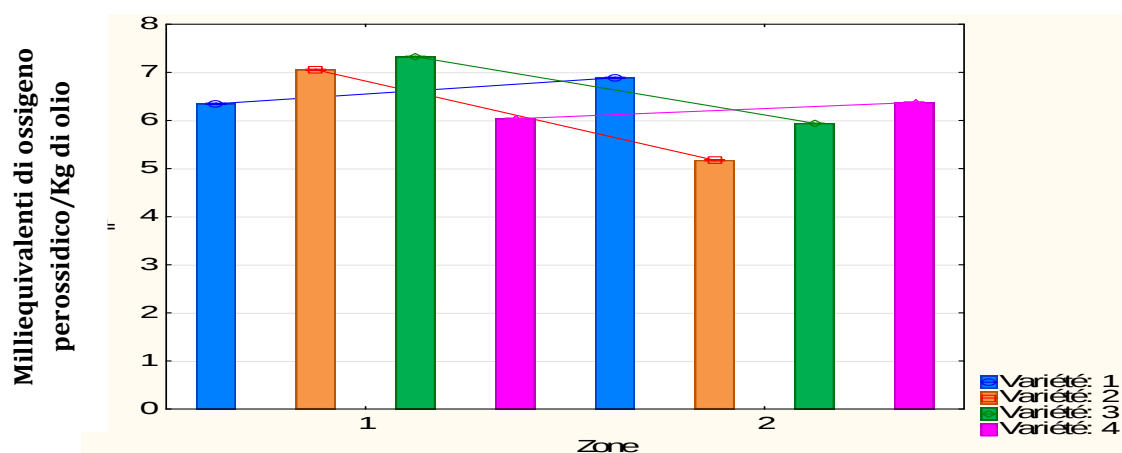


Figura 8. Indice di perossido dell'olio d'oliva di quattro varietà prodotte in due zone diverse (Campagna 2010/11).

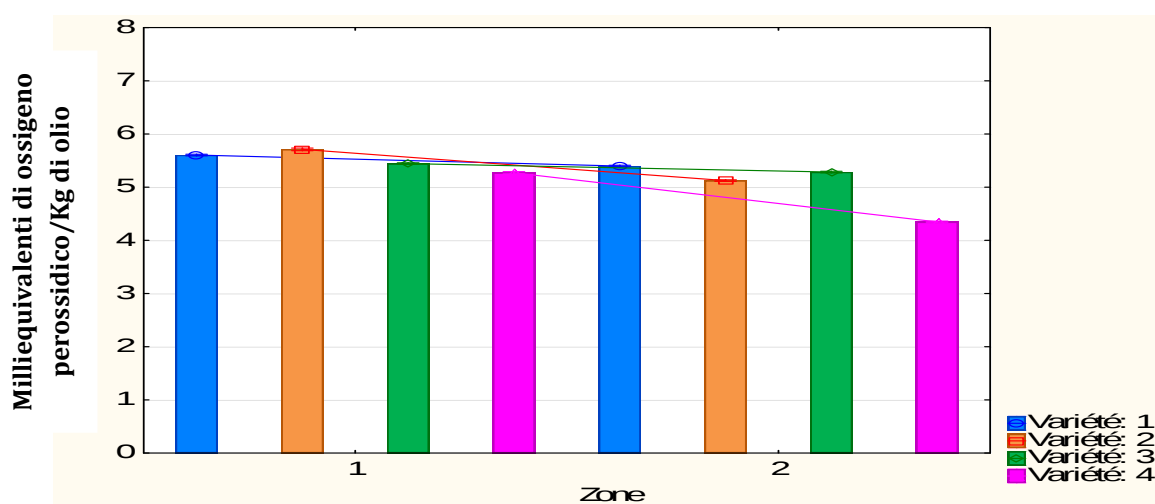


Figura 9. Indice di perossido dell'olio d'oliva di quattro varietà prodotte in due zone diverse (Campagna 2011/12).

3.6. Assorbimento ultravioletto

I valori dell'IP ≤ 20 meq O₂/Kg di olio non rappresentano sempre assenza di fenomeni ossidativi. La determinazione dei coefficienti di assorbimento ultravioletto (K_{232} , K_{270}) fornisce informazioni sulla presenza o assenza dei prodotti di ossidazione secondaria nell'olio. Gli idroperossidi dei primi stadi di ossidazione assorbono a 232 nm, mentre i prodotti di ossidazione secondari come i chetoni insaturi-dichetoni assorbono in prossimità di 270 nm (Ollé Michel, 2002; Jeantet R., Croguennec T., Schuck P., Brulé G., 2006).

L'assorbimento ultravioletto è uno strumento di valutazione dello stato di conservazione dell'olio. È anche un indicatore del metodo di estrazione e di ossidazione dell'olio in seguito a eccessiva esposizione all'aria al momento della frantumazione. Più bassa è temperatura di estrazione ($<28^\circ$), meno contatto vi sarà con l'aria durante l'estrazione, e più i valori di K_{232} e K_{270} saranno ridotti.

I risultati degli assorbimenti UV (Figura 10) evidenziano che i campioni di olio d'oliva delle campagne 2010/11 e 2011/12 presentano valori di assorbimento conformi con i valori stabiliti dalla norma del COI (COI/T.15/NC n.3/Rev.5/2010): $K_{232} \leq 2,5$; $K_{270} \leq 0,25$, $K \leq 0,01$ e quindi possono essere classificati come oli extravergini di oliva.

Il confronto dei valori medi degli assorbimenti UV delle due campagne oleicole (Figura 10) e delle due zone non evidenzia alcuna differenza in queste ultime. Ranalli e Angerosa (1996) e Kiritsakis (1998) hanno evidenziato che l'origine geografica non ha alcuna influenza significativa su questi parametri analitici, che invece dipendono fondamentalmente da fattori che possono essere nocivi per i frutti, quali l'attacco della mosca, il materiale impiegato per la raccolta, il trasporto e lo stoccaggio delle olive.

Dal punto di vista varietale, i valori di assorbimento K_{232} e K_{270} per la varietà 'Arbequina' sono superiori a quelli delle altre varietà.

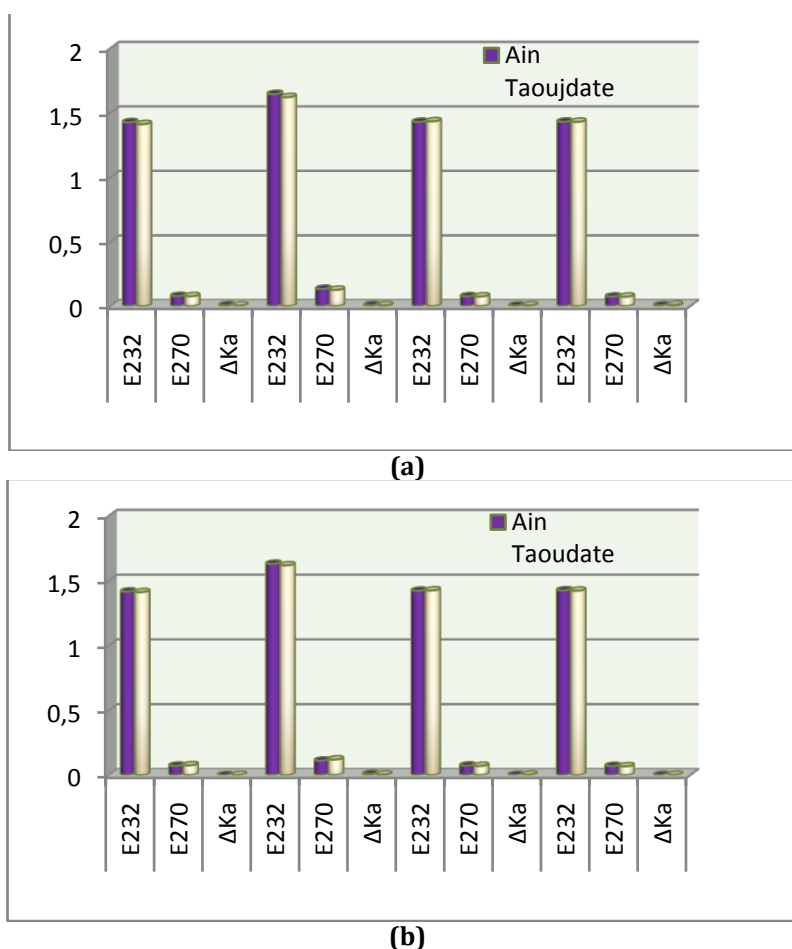


Figura 10 (a, b). Valori medi di assorbimento UV K232, K270 e ΔK degli oli d'oliva di quattro varietà nel corso di due campagne (a: Campagna 2011/2012, b: Campagna 2010/2011).

3.7. Composizione in acidi grassi

La struttura di trigliceridi dell'olio di oliva varia a seconda della percentuale dei diversi tipi di acidi grassi in ogni cultivar. Il principale acido grasso è l'acido oleico, che si trova in maggior percentuale nell'olio di oliva, seguito in ordine di importanza dall'acido linoleico e poi dall'acido palmitico. Questi acidi grassi costituiscono un parametro importante per la determinazione della qualità e dell'autenticità dell'olio di oliva.

L'esame delle **Tabelle 1 e 2** dimostra che la composizione di acidi grassi degli oli d'oliva analizzati è variabile ed è nettamente influenzata dal fattore varietale.

Vari fattori quali: grado di maturazione delle olive, clima, varietà hanno un'incidenza sul profilo della composizione in acidi grassi dell'olio di oliva (Bruni, U., Cortesi, N. e Fiorino, P. 1994; José M. García, Silvia Seller, M. Carmen Pérez-Camino. 1996; Ollé Michel. 2002; Judde A. 2004;) Alcuni autori hanno utilizzato questo profilo come parametro per la classificazione degli oli di oliva in base all'origine (Ranalli A, de Mattia G, Ferrante ML, Giansante L. 1997), altri hanno riscontrato

variazioni minime della percentuale di acido grasso principale (C18:1) nella stessa varietà di olivo anche se coltivata in luoghi diversi (USAID/MAROCCO, 2006).

I risultati delle analisi degli oli nelle due zone studiate e nel corso delle due campagne 2010/11 e 2011/21 hanno evidenziato che la percentuale di acido oleico, il principale acido grasso dell'olio di oliva, è stata minore per la varietà 'Arbequina': (64,37%, 63,58% e 65,48%, 62,42%), mentre è più alta per la 'Picholine marocaine' (76,80%, 76,71% e 76,80%, 76,62%). Tale percentuale è invece intermedia nel caso delle varietà 'Haouzia' e 'Menara'.

Nel corso delle due campagne e nelle due zone studiate, le percentuali più elevate di acido linoleico e di acido palmitico si osservano nella varietà 'Arbequina'.

La proporzione di acidi grassi saturi (AGS) è risultata variabile in dipendenza dalla campagna olivicola; oscillando tra il 12,27 ('Haouzia') e il 19,21% ('Arbequina') per la campagna 2010/2011 e 12,27 ('Menara') e 18,85% ('Arbequina') per la campagna 2011/2012. Nello stesso modo, la percentuale di acidi grassi insaturi (AGI) è variata leggermente in funzione delle varietà. Per la

varietà 'Arbequina', la variazione è stata tra l'80,4% e l'82,8% nel corso della campagna 2010/11 e tra l'80,68% e l'81,34% nel corso della campagna 2011/12, con valori leggermente maggiori nella zona 2. La maggiore percentuale di

grassi insaturi (AGI) si registra nelle varietà 'Picholine marocaine', 'Haouzia' e 'Menara'. Tale percentuale si è attestata tra l'85,53% e l'88,76% nelle due zone e nel corso delle due campagne studiate.

Tabella 1: Composizione di acidi grassi degli oli delle quattro varietà di olivo studiate (% di acidi grassi totali, AGT) Norma del COI (1998) - (Campagna 2010/11)

Varietà studiate	Nome																					
	C16-0		C16-1		C17-0		C17-1		C18-0		C18-1		C18-2		C18-3		C20-0		C20-1		C22-0	
	Zon a1	Zon a2	Zo na 1	Zo na 2	Zo na 1	Zo na 2	Zo na 1	Zo na 2	Zo na 1	Zo na 2	Area 1	Area 2	Zona 1	Zo na 2	Zo na 1	Zo na 2	Zo na 1	Zo na 2	Zo na 1	Zo na 2	Zo na 1	Zon a 2
'P.M.'	10.7	11.56	0.69	1.27	0.1	0.02	0.1	0.1	2.2	2.2	76.8	76.71	9.4	9.4	0.88	0.88	0.3	0.3	0.4	0.4	0	0
'Arbeq.'	16.2	17.21	1.69	2.1	0.09	0.1	0.2	0.2	1.6	1.7	64.37	63.58	13.12	15.9	0.72	0.72	0.2	0.2	0.3	0.3	0	0
'Haou.'	9.82	10.69	0.87	0.66	0.06	0.03	0.04	0.08	2.1	2.31	75.5	75.25	10.6	9.41	0.82	0.8	0.29	0.21	0.35	0.35	0	0
'Mena.'	9.85	11.26	0.86	0.75	0.05	0.04	0.04	0.09	2.1	2.32	74.66	75.2	10.62	9.42	0.81	0.79	0.29	0.21	0.34	0.36	0	0
	7.5 - 20		0.3 - 3.5		≤ 0.3		< 0.3		0.5 - 5		55 - 83		3.5 - 21		< 1		≤ 0.6		≤ 0.3		≤ 0.2	
	Limiti																					

Tabella 2: Composizione in acidi grassi degli oli delle quattro varietà di olivo studiate (% di acidi grassi totali, AGT) Norma del COI (1998) - (Campagna 2011/12)

Varietà studiate	Nome																					
	C16-0		C16-1		C17-0		C17-1		C18-0		C18-1		C18-2		C18-3		C20-0		C20-1		C22-0	
	Zona 1	Zon a 2	Zon a 1	Zo na 2	Zon a 1	Zo na 2	Zo na 1	Zo na 2	Zo na 1	Zo na 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zo na 1	Zo na 2	Zo na 1	Zo na 2	Zo na 1	Zo na 2	Zo na 1	Zona 2
'P.M.'	10.88	9.37	0.71	0.7	0.1	0.02	0.1	0.1	2.18	2.24	76.8	76.62	9.38	9.4	0.91	0.88	0.32	0.3	0.29	0.4	0	0
'Arbeq.'	16.22	16.79	1.54	2.1	0.1	0.1	0.22	0.2	1.63	1.76	65.48	62.42	12.38	15.6	0.75	0.72	0.2	0.2	0.31	0.3	0	0
'Haou.'	10.25	10.15	0.89	0.66	0.06	0.03	0.05	0.09	2.12	2.31	75.77	75.2	10.75	9.41	0.86	0.8	0.32	0.21	0.36	0.36	0	0
'Mena.'	9.85	9.7	0.86	0.65	0.05	0.04	0.04	0.1	2.16	2.32	74.83	74.2	10.62	9.42	0.81	0.79	0.29	0.21	0.34	0.37	0	0
	7.5 - 20		0.3 - 3.5		≤ 0.3		< 0.3		0.5 - 5		55 - 83		3.5 - 21		< 1		≤ 0.6		≤ 0.3		≤ 0.2	
	Limiti																					

3.8. Composizione degli steroli

I risultati delle analisi hanno evidenziato come la composizione degli steroli delle quattro varietà studiate nel corso delle due campagne in esame è conforme alla norma prevista dal COI (2011).

In base alle tabelle 3 e 4, si nota per tutte le varietà studiate la predominanza del β -sitosterolo il cui contenuto varia dal 78,82% all'85,56% nel corso della campagna 2010/11 e dal 79,12% all'87,6% nel corso della campagna 2011/12. La percentuale inferiore si riscontra per la cultivar 'Arbequina'. In effetti, l'olio di oliva è l'unico olio che contiene una quantità particolarmente elevata di β -sitosterolo, sostanza che ostacola l'assorbimento intestinale del colesterolo (ONH. 2009).

Per quanto riguarda il colesterolo, si rileva come l'olio della varietà 'Arbequina' ha presentato un valore più basso (0,02 - 0,03) rispetto alle altre varietà studiate. Un maggior contenuto di questo composto si rileva nella cultivar 'Haouzia'. Tale

valore nelle cultivar 'Picholine marocaine' e 'Menara' si attesta ad un livello intermedio.

Per il campesterolo, il maggiore valore nelle due zone e nel corso delle due campagne è stato registrato dall'olio prodotto con la varietà 'Arbequina'. La percentuale di campesterolo è sempre superiore a quella di stigmasterolo.

L'insieme dei valori di steroli e di composizione sterolica si colloca nell'intervallo di variazione abilità indicato dal COI (2011) e dalla CE (2002).

Lo stigmasterolo è presente in tutti gli oli delle varietà studiate, in quantitativi che rimangono entro i limiti dell'ultima versione della norma del COI (COI/T.15/NC n. 3).

Nelle due campagne, questa componente è superiore nella varietà 'Arbequina'.

Per il Δ -5-avenasterolo, il Δ -7-stigmasterolo e il Δ -7-avenasterolo, malgrado le variazioni tra le varie regioni, i valori rientrano nei limiti previsti dal COI (2009).

Tabella 3: Composizione di steroli degli oli di quattro varietà di olivo (Campagna 2010/11)

Varietà studiate	Acido													
	Colesterolo		Campesterolo		Stigmasterolo		β-sitosterolo		Δ-5-avenasterolo		Δ-7-stigmasterolo		Δ-7-avenasterolo	
	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2
P. mar.	0,1	0,09	2,8	2,7	0,6	0,6	85,01	84,86	6,97	6,95	0,3	0,29	0,3	0,27
Arbeq.	0,02	0,02	3,7	3,6	1	0,97	79,12	78,82	6,56	6,54	0,36	0,37	0,4	0,36
‘Haouzia’	0,2	0,08	2,6	2,45	0,76	0,58	85,5	85,46	5,88	5,87	0,2	0,18	0,36	0,34
‘Menara’	0,08	0,09	3,13	3,22	0,62	0,6	85,56	85,41	5,74	5,8	0,2	0,17	0,36	0,33
	≤ 0,5		≤ 4		≤ 4		80 - 90				≤ 0,5			
	Limiti													

Tabella 4: Composizione di steroli degli oli di quattro varietà di olivo (Campagna 2011/12)

Varietà studiate	Acido													
	Colesterolo		Campesterolo		Stigmasterolo		β-sitosterolo		Δ-5-avenasterolo		Δ-7-estigmasterolo		Δ-7-avenasterolo	
	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2
P. mar.	0,1	0,08	3	3	0,6	0,6	85,01	86,58	6,97	7,76	0,3	0,3	0,3	0,3
Arbeq.	0,02	0,03	3,9	3,72	0,9	0,9	79,12	81,45	6,56	6,32	0,36	0,39	0,4	0,4
‘Haouzia’	0,08	0,09	3,2	3,3	0,62	0,59	85,5	86,85	5,88	5,98	0,2	0,3	0,36	0,3
‘Menara’	0,08	0,09	3,03	3,4	0,65	0,74	85,5	87,6	5,88	5,62	0,2	0,36	0,36	0,34
	≤ 0,5		≤ 4		≤ 4		80 - 90				≤ 0,5			
	Limiti													

4. CONCLUSIONI

Attraverso i risultati ottenuti nelle condizioni sperimentali, sembra che il peso fresco delle olive aumenti con la maturazione fino a raggiungere il peso massimo a maturazione completa. Il peso è più importante nella varietà 'Picholine marocaine'. I rendimenti massimi in olio delle quattro varietà sono stati registrati a partire dal 1° dicembre nella **zona 1 (Ain Taoujdate-El Hajeb)** e a partire dal 7 dicembre nella **zona 2 (Ait Ouallal-Meknes)**, data per cui l'indice di maturazione di tutte le varietà è prossimo a 4.

La misurazione dell'acidità nella campagna 2010/11 ha evidenziato una leggera diminuzione per gli oli prodotti dalle varietà della zona 2 rispetto ai valori registrati dalle stesse varietà coltivate nella zona 1. La stessa tendenza è stata registrata durante la campagna 2011/12, a parte la varietà 'Arbequina'.

Per quanto riguarda il contenuto di perossidi, i risultati indicano che gli IP degli oli delle 4 varietà sono stati più elevati durante la campagna

2010/2011 rispetto alla campagna 2011/2012. Questi indici hanno oscillato tra 4,29 e 6,06 meq O₂/kg, valori conformi alla norma del COI, (IP≤20). Il confronto dei valori medi degli assorbimenti in UV degli oli delle quattro varietà studiate nelle due zone e nel corso delle due campagne non ha evidenziato alcuna differenza tra le due zone.

Nel corso delle due campagne, nelle due zone studiate, la composizione in acidi grassi degli oli di oliva testati è risultata variabile e nettamente influenzata dal fattore varietale. Le percentuali più elevate di acido linoleico e di acido palmitico si sono riscontrate nella varietà 'Arbequina'. In questa cultivar, si osserva la tendenza opposta per l'acido oleico rispetto alle altre varietà studiate.

L'olio di oliva è l'unico olio che contiene una quantità particolarmente elevata di β-sitosterolo, sostanza che ostacola l'assorbimento intestinale di colesterolo (ONH. 2009). Questa sostanza si riscontra in più bassa percentuale nella cultivar 'Arbequina'. Si osserva invece l'andamento opposto per il campesterolo. I risultati sono stati

registrati nelle due zone e durante le due campagne studiate.

Per il Δ -5-avenasterolo, il Δ -7-stigmasterolo e il Δ -7-avenasterolo, malgrado le variazioni tra le varie regioni, i valori rientrano nei limiti previsti dal COI (2009).

Nell'insieme, i parametri qualitativi e quantitativi per ogni varietà studiata hanno dimostrato

variazioni da una campagna all'altra in funzione della zona geografica.

In generale, le caratteristiche fisico-chimiche degli oli analizzati, indipendentemente dalla zona di provenienza, sono classificabili nella categoria "Olio d'oliva vergine".

5. BIBLIOGRAFIA

- Aguilera M.P., Beltrán G., Ortega D., Fernández A., Jiménez A., Uceda M., 2005. Characterization of virgin olive oil of Italian olive cultivars: "Frantoio" and "Leccino", grown in Andalusia. *Food Chem.* 89, 387-391
- Association Française Interprofessionnelle de l'Olive. Comité Économique Agricole de l'Olivier, 2003. Les Bonnes Pratiques d'Hygiène pour la fabrication d'Huile d'Olive Vierge. Version indice 7.
- Atouati B.Y., 1991 « Évolution des caractéristiques carpométriques et de la fraction phénolique totale avec le stade de maturité des olives », Mémoire de 3ème cycle Agronomie Option IAA, IAV Hassan II, Rabat.
- Bouhadjra K., 2011. Étude de l'effet des antioxydants naturels et des synthèses sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge, Mémoire de Magistère.
- Bruni U., Cortesi N., Fiorino P. 1994. Influence of agricultural techniques, cultivar and area of origin on characteristics of virgin olive oil and on levels of some of its minor components. *Olivæ*, 53, 28-33.
- Chimi H., Atouati B.Y., 1994. Détermination du stade optimal des olives de la Picholine marocaine par le suivi de l'évolution des polyphénols totaux, *Olivæ* n° 54, p 56-60.
- Chimi H., 2006. Technologie d'extraction de l'huile d'olive et gestion de sa qualité. Transfert de technologie en agriculture, bulletin mensuel d'information et de liaison du PNTTA, 141, 1-4.
- Chimi H., Ouachouch H., 2007. Guide du producteur de l'huile d'olive (Projet de développement du petit entrepreneuriat agro-industriel dans les zones périurbaines et rurales des régions prioritaires avec un accent sur les femmes au Maroc), UNIDO, pp 1-29.
- Cimato A., 1990. « La qualité de l'huile d'olive vierge et les facteurs agronomiques ». *Olivæ* n° 31, pp 20 - 31.
- Civantos L., 1999. Obtención del aceite de oliva virgen. 2nd Edición. Editorial Agrícola Española, Madrid, Spain.
- Çavusoglu A., Oktar A., 1994. Les effets des facteurs agronomiques et des conditions de stockage avant la mouture sur la qualité de l'huile d'olive. *Olivæ*, n° 52, p 18-24,
- Del Río C., Caballero J., 1994. Caracterización agronómica preliminar de las variedades introducidas en el banco de germoplasma de olivo de Córdoba en 1987. *Revista Fruticultura Profesional*, 62: 9-15.
- Di Giovaccino L., 1996. L'influence des systèmes d'extraction sur la qualité de l'huile d'olive. *Olivæ*, 63, pp : 52-62.
- El Antari, 2006. Étude de la qualité de l'huile des variétés d'olivier sélectionnées par l'INRA-Maroc. In Hadiddou A., Mrabet R., Oukabli A. (eds), La recherche agronomique et la profession, ensemble pour un développement durable de l'oléiculture nationale, Actes de Journée Olivier Meknès, INRA Procceding, le 26 Décembre, pp. 66-77.
- El Cadi H., Jamaï M.A., 1998., « Contribution à l'étude de l'amélioration de la qualité de la production oléicole dans la zone d'action de l'ORMVA du Tadla », Mémoire de 3^e cycle Agronomie Option IAA, IAV Hassan II, Rabat.
- El Murr M., 2005. Application des méthodes chimométriques pour la caractérisation des huiles d'olive libanaises en fonction des biotopes.
- Faqih H., Hmama M., 1999. « Contribution à l'amélioration de la qualité de production oléicole dans la zone d'action de l'ORMVA du Tadla », Mémoire de 3^e cycle Agronomie Option IAA, IAV Hassan II, Rabat.
- Fontanazza G., 1988 « Comment cultiver en vue de la qualité de l'huile ». *Olivæ* n°24, pp 36-43.
- Fontozzi P., Montedero G., 1978. « Dosage des composés phénoliques dans les drupes des olives récoltées à différents stades de maturation ». *IAA*, 1335-1339.
- 'Frantoio' and 'Leccino' grown in Andalusia ; *Food Chemistry*, Vol. 89, 3, February 2005, pp 387-391.
- García J.M., Sella S., Pérez-Camino M.C., 1996. Influence of Fruit Ripening on Olive Oil Quality , *J. Agric. Food Chem.*, 1996, 44 (11), pp 3516-3520.
- Gutiérrez F., Arnaud T., Garrido A. 2001. Contribution of polyphenols to the oxidative stability of virgin olive oil. *Journal. Sciences. Food Agriculture*. 81, 1-8.
- Hannachi H., Msallem M., Ben Elhadj S., El Gazzah M., 2006. Influence du site géographique sur les potentialités agronomiques et technologiques de l'olivier (*Olea europaea* L.) en Tunisie. *Comptes Rendus Biologies*, Volume 330, Issue 2, p 135-142

- Harrar, 2007. Contribution à l'amélioration de la qualité de la production oléicole dans la zone d'action de la DPA de Khénifra. Mémoire de 3^e cycle pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en Industries Agricoles et Alimentaires, IAV Hassan II, Rabat.
- International Olive Council, COI/T.15/NC No 3/Rev. 6 (2011). Trade standard applying to olive oils and olive pomace oils.
- International Olive Council, 2000. World Catalogue of Olive Varieties, pp 191 – 95 – 223.
- ISO methods cited in the text.
- Jeanet R., Croguennec T., Schuck P., Brulé G., 2006. Science des aliments. Ed. TEC & DOC Lavoisier, Paris. Vol.1, ISBN. 2-7430-0833- 4. p:197-223.
- Judde A., 2004. Prévention de l'oxydation des acides gras dans un produit cosmétique : mécanisme, conséquences, moyens de mesure, quels antioxydants pour quelle application ? OCL- Vol. 11- N. 6, p: 414-418.
- Kiritsakis A.K., 1998. Composition of olive oil. In Olive Oil from the tree to the table. Second Edition. Food and Nutrition Press, Inc. Trumbull, Connecticut, 006611, USA. pp. 113-154.
- Lachir B., Sidi Baba A., 1994. « Diagnostic du secteur oléicole au Maroc, cas de la région de Fès », Mémoire de 3^e cycle d'agronomie, option IAA, IAV Hassan II, Rabat.
- Montedero, G., 1989. Huile: variétés et technologies influencent la qualité. Olivæ 29, pp28-30.
- Mouawad M., 2005. Effet de l'altitude, sol et pressoir sur la qualité d'huile d'olive, mémoire de master en biochimie, Usek, pp.1, 7-14, 23-28, Liban.
- Nurhayat, C. 1989. Les facteurs ayant une incidence sur la formation des bourgeons à fleurs chez l'olivier. Olivæ N° 27, juin, p 25-27.
- Ollé M., 2002. Analyse des corps gras DGCCRF, Laboratoire interrégional de Montpellier France, Techniques de l'ingénieur, pp 3325.
- ONH, 2009. Composition chimique de l'huile d'olive.
- Pastor M., Vega V., Hidalgo J., Girona J., 2005. Influencia del riego sobre la calidad del aceite y sobre el comportamiento de la aceituna en el proceso industrial de extracción, p. 165-184. In: Pastor, M. (ed). Cultivo del olivo con riego localizado. Mundi-Prensa, Consejería de Agricultura y Pesca, Junta de Andalucía.
- Rahmani M., 1996 « Guide des bonnes pratiques de fabrication de l'huile d'olive: unités traditionnelles et industrielles », Département de chimie biochimie alimentaire, IAV Hassan II, Rabat.
- Rahmani M., Lamrini M., Csallany S., 1997, « Mise au point d'une méthode simple pour déterminer l'époque de récolte des olives », Olivæ n° 69, pp 48-51.
- Ranalli A., De Mattia G., Ferrante M.L., Giansante L., 1997. Incidence of olive cultivation area on the analytical characteristics of the oil. Note 1. Riv. Ital. Sostanze Grasse 74, 501-508.
- Ranalli A., De Mattia G., Patumi M., Proietti P., 1999. Quality of virgin oil as influenced by origin area. Grasa y aceites, Vol. 50, N° 4, pp. 249-259.
- Ranalli A., Angerosa F., 1996. Integral centrifuges for olive oil extraction. The qualitative characteristics of products. [Journal of the American Oil Chemists' Society](#), Volume 73, [Issue 4](#), pp 417-422
- Règlement (CE) n°796/2002 de la Commission du 6 mai 2002 relatif aux normes de commercialisation de l'huile d'olive. J.O.C.E du 15.05.2002.
- Singleton V.L., Rossi J.A., 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents, Am. J. Enol. Vitic., 16:144-58.
- Suárez M. P., Fernandez-Escobar R., Rallo L., 1984. Competition among fruit in olive. II. Influence of inflorescence or fruit thinning and cross-pollination on fruit set components and crop efficiency. Acta Horticulturae, 149:131-143
- Sweeney, S. 2005. National olive variety assessment – NOVA - Stage 2. Rural Industries Research and Development Corporation Publication No. 05/155, Project No. SAR-47A. T
- Tanouti K., Serghini-Caid H., Chaieb E., Benali A., Harkous M., Elamrani A., 2011. Amélioration qualitative d'huiles d'olive produites dans le Maroc oriental. Les technologies de laboratoire, Vol. 6, n° 22.
- Uceda M., Frias L., 1975. Época de recolección, evolución del contenido graso del fruto y de la composición y calidad del aceite. II seminario oleícola internacional. Cordoba.
- USAID/Maroc, 2006. Variétés d'olives de par le monde (de table et huile) comparaisons scientifiques, Ministère de l'Agriculture et du Développement rural, Royaume du Maroc, 56 pages.
- Walali L., Chmitah M., Loussert R., Mahhou A., Boulouha B., 1984. Caractères morphologiques et physiologiques de clones d'olivier, Picholine marocaine. Olivæ n° 3, p 26-31.
- Wolff J.P., 1968. Manuel d'analyse des corps gras. Edit. Azoulay, Paris.

Caratterizzazione fisico-chimica e stabilità ossidativa degli oli di oliva delle varietà: 'Picholine marocaine', 'Haouzia', 'Koroneiki' e 'Arbequina' della regione olivicola centrale del Marocco (Chaouia-Ouardigha)

M. Haddam^{1,2}, H. Chimi³, A. El-Antari⁴, M. Zahouily⁵, R. Mouhibi⁵, A. Zaz², M. Ibrahimi² e A. Amine¹

¹ Laboratoire des Analyses Chimiques et Biocapteurs, Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, Marocco.

² Lesieur Cristal, 1, Rue Caporal Corbi 20300 Roches Noires – Casablanca, Marocco. E-mail: haddam@lesieur-cristal.co.ma or haddam3@hotmail.fr

³ Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II. Département des Sciences Alimentaires et Nutritionnelles. B.P 6202 – Instituts, 10101, Rabat, Morocco. E-mail: chimihammadi@yahoo.fr

⁴ Institut National des Recherches Agronomiques (INRA, MARRAKECH), Marocco.

⁵ Laboratoire de Catalyse, Chimie et Environnement, Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, Marocco.

SINTESI

Al fine di caratterizzare la produzione di olio d'oliva della regione centrale del Marocco "CHAOUIA-OUARDIGHA" abbiamo esaminato, nel corso di due campagne oleicole successive, gli oli di quattro varietà di olive coltivate nella regione tra Settât e Berchid., la raccolta delle olive è stata effettuata allo stesso indice di maturazione in ogni regione tra l'11 e il 18 novembre di ogni campagna.

I risultati di tutte le analisi confrontate con la norma COI/OH/Doc.n.1. Novembre 2011 hanno confermato, per le quattro varietà studiate, il fatto di essere oli extravergini di oliva privi di difetti organolettici.

Abbiamo dimostrato con questo studio che il contenuto di fenoli totali, ortodifenoli e tocoferoli e, di conseguenza, la stabilità ossidativa osservata con il metodo Rancimat degli oli di oliva studiati è essenzialmente dipendente dalla varietà, studiando oli della stessa regione e con lo stesso indice di maturazione.

Il contenuto di polifenoli totali si è attestato tra 106 e 478 mg/kg: il contenuto più elevato per le due campagne consecutive si è osservato nell'olio di oliva ricavato dalla varietà 'Picholine marocaine' (313-478 mg/kg), seguito dalla varietà Haouzia (268-288), mentre il più basso si è riscontrato nell'olio di oliva prodotto con la varietà 'Arbequina' (106-125). Gli ortodifenoli hanno seguito le stesse variazioni dei polifenoli con un contenuto compreso tra 15 e 22 mg/kg.

La stabilità ossidativa espressa con il parametro "tempo di induzione" misurato dal Rancimat è variata da 27 a 40,9 ore: il tempo di induzione maggiore si è registrato nell'olio ricavato dalla varietà Koroneiki (40.9h) - campagna 2009-2010, seguito dall'olio prodotto dalla varietà 'Picholine marocaine' - campagna 2009-2010; il tempo minore si è riscontrato nella varietà 'Arbequina' (27 ore) - campagna 2008-2009.

Si è prospettata quindi una correlazione tra la stabilità ossidativa misurata al Rancimat e la composizione chimica degli oli.

Parole chiave: Regione di Ouardirha; Olio di oliva; Qualità; Caratterizzazione; ACP

1. INTRODUZIONE

La produzione di olio di oliva si è sempre concentrata nei paesi mediterranei: Spagna, Italia, Grecia, Turchia, Tunisia e Marocco, che rappresentano da soli oltre il 90% della produzione mondiale. La qualità commerciale dell'olio d'oliva vergine è inoltre definita, su scala internazionale, dalla norma del Consiglio Internazionale e da quella del Codex Alimentarius. Queste norme distinguono tra quattro diverse tipologie qualitative di olio d'oliva vergine: "extravergine", "verGINE", "verGINE corrente" e "verGINE lampante", definite in funzione di criteri fisico-chimici (acidità libera, indice di perossido, assorbimento nell'UV) e criteri organolettici. Così, in termini di stabilità, l'olio d'oliva è ben noto per la resistenza ai diversi meccanismi di ossidazione. Questo fatto è strettamente correlato allo scarso contenuto di acidi grassi polinsaturi (Velasco *et al.*, 2002), e con la composizione in antiossidanti naturali, in particolare ortodifenoli, polifenoli (Idrissi *et al.*, Dicembre 2011 / Giugno 2012) e tocoferoli, che intrappolano i radicali liberi dell'ossigeno e preservano la qualità (Boskou, 1996) e la stabilità dell'olio durante la conservazione.

In Marocco, l'olivo costituisce la principale specie fruttifera coltivata. La capacità vegetativa e produttiva in diverse situazioni di coltura e l'adattamento alle condizioni pedoclimatiche più critiche ne hanno permesso lo sviluppo praticamente su tutto il territorio nazionale. La produzione marocchina di olio di oliva costituisce tuttavia soltanto il 4% della produzione mondiale e il consumo di olio di oliva da parte dei marocchini rimane molto scarso, non superando i 2 kg/abitante/anno, molto inferiore alla media dei consumi del bacino mediterraneo (6 kg in Tunisia, 12 kg in Spagna, 14 kg in Italia, e 24 kg in Grecia). Però, grazie al progetto *Plan Maroc Vert*, gli sforzi compiuti in questo ambito hanno permesso di migliorare significativamente la qualità e la percezione dell'olio di oliva marocchino sui mercati internazionali. La produzione marocchina ha infatti attualmente registrato un forte incremento passando da 75 000 t nel 2006/07 a 135 000 t nel 2010/2011.

L'olivicoltura nazionale è costituita essenzialmente dalla varietà 'Picholine marocaine', che rappresenta oltre il 96% del patrimonio olivicolo. Il resto, ossia il 4%, è costituito di diverse varietà, in particolare: 'Picholine du Languedoc', 'Dahbia' e 'Meslala', concentrate su terreni coltivati in regime irrigato (Haouz, Tadla, El Kelâa) e da alcune varietà spagnole, italiane e greche: 'Picual', 'Manzanilla', 'Gordal', 'Frantoio', 'Arbequina', 'Koroneiki', ecc. Nell'ambito del programma di miglioramento

varietale, diversi ricercatori marocchini hanno avviato qualche anno fa una ricerca sulla varietà predominante, la 'Picholine marocaine', al fine di selezionare i cloni in grado di offrire risultati migliori. Questi lavori hanno portato alla selezione di due cloni interessanti denominati 'Haouzia' e 'Menara' (Zaher *et al.*, 2011; *Indicateur Macroéconomique et agricole* - Marocco, 2005).

Il presente lavoro, ha interessato l'area di studio compresa della regione di Chaouia-Ouadigha, che si estende al centro del regno su una superficie di quasi 16.510 km²; La zona è una regione caratterizzata da un suolo con prevalenza calcimagnesica, una superficie a elevato potenziale agricolo (Tirs e Hamri), e una pluviometria annuale modesta che raramente supera i 500 mm (la pluviometria media calcolata nel corso di cinque anni consecutivi è di 333 mm). Questa zona a forma di corridoio è molto famosa per la produzione di cereali, foraggio e leguminose. L'olivicoltura (5% della produzione nazionale) non è tuttavia particolarmente diffusa nella regione, malgrado le condizioni pedoclimatiche molto favorevoli. Diversi agricoltori hanno però compiuto enormi sforzi per la creazione e lo sviluppo del settore olivicolo nella regione, che recentemente è stato preso in considerazione anche dal Ministero dell'agricoltura e della pesca marittima del Marocco e ha beneficiato dei vantaggi del *Plan Maroc Vert* in materia di olivicoltura (*Monographie agricole région Chaouia-Ouadigha*, 2009). Attualmente però non esistono dati sugli oli di oliva prodotti nella zona di Ouadigha, eccetto qualche pubblicazione (A. Mahhou *et al.*, 2011).

L'obiettivo del nostro studio si concentra quindi sulla valutazione comparativa delle caratteristiche fisico-chimiche e della stabilità ossidativa degli oli di oliva prodotti dalle varietà coltivate in una nuova regione olivicola in Marocco.

2. MATERIALI E METODI

2.1. Materiale vegetale e campionamenti

Le varietà studiate sono due varietà marocchine, 'Picholine marocaine' e 'Haouzia' e due varietà straniere, 'Arbequina' e 'Koroneiki'. Queste varietà appartengono ad agricoltori privati insediati nella regione di Ouadigha, precisamente nei perimetri olivicoli di Settât e Berchid.

È stato applicato il metodo di campionamento previsto dalla norma commerciale del Consiglio Oleicolo Internazionale (COI/OH/Doc. n. 1, novembre 2011).

Per le quattro varietà sono stati contrassegnati con della vernice quattro appezzamenti composti da dieci alberi omogenei scelti a caso. Dagli olivi dei

diversi appezzamenti, appartenenti a tre oliveti, sono stati prelevati due lotti di olive per ogni varietà, che sono stati oggetto delle analisi.

2.2. Metodi analitici

Determinazione dello stadio ottimale di raccolta

Tale determinazione viene effettuata in base al metodo descritto da Uceda *et Frias*, 1975; Arnon *et al.*, 2011.

Caratterizzazione fisico-chimica

La molitura dei lotti di olive di ogni varietà è stata effettuata in un moderno frantoio continuo a due fasi. Così quattro lotti di 5 litri di ogni varietà sono stati conservati al riparo dalla luce e sono stati successivamente oggetto di analisi fisico-chimiche e di uno studio della stabilità.

L'acidità libera degli oli delle quattro varietà, espressa in percentuale di acido oleico, e l'indice di perossidi sono stati calcolati in base ai metodi normalizzati ISO 660 e ISO 3960 rispettivamente

I coefficienti di estinzione specifici¹ nell'ultravioletto a 232 nm e 270 nm (K_{232}) e (K_{270}) sono stati calcolati rispettivamente a partire dall'assorbimento a 232 e 270 nm in base al metodo NF EN ISO 3656, mediante l'impiego di uno spettrofotometro di tipo VARIAN.

Il contenuto di acqua, materie volatili e di impurità è stato determinato in base ai metodi normalizzati rispettivamente: ISO 662 e ISO 663.

Composizione in polifenoli e ortodifenoli²: I fenoli totali sono stati estratti secondo il metodo descritto da Gutfinger, 1981: si dissolvono 10 g di olio di oliva in 50 ml di esano in un imbuto separatore; poi si aggiungono per tre volte 20 ml di soluzione metanolica (metanolo/acqua; 60/40, v/v). La fase metanolica viene recuperata in un matraccio tarato da 100ml e quindi portata a volume con acqua distillata. Il dosaggio dei polifenoli totali viene effettuato mediante spettrofotometria utilizzando il reattivo di Folin Ciocalteu, misurando l'assorbimento a 725nm con il metodo detto di Folin Cicalteau (Vasquez *et al.*, 1973).

Gli ortodifenoli sono stati estratti con il metodo descritto da Tsimidou *et al.*, 1992 e convalidato da A. Amine *et al.*, 2012: Sono stati dissolti 25 g di olio di oliva in 25 ml di esano in un imbuto separatore; poi sono stati aggiunti per tre volte 15 ml di soluzione metanolica (metanolo/acqua; 60/40,

v/v); la fase metanolica è stata in seguito recuperata in un matraccio tarato da 50 ml e portata a volume con acqua distillata. Il dosaggio degli ortofenoli viene effettuato mediante spettrofotometria utilizzando il reagente molibdato di sodio o di ammonio e misurando l'assorbimento delle soluzioni fenoliche a 370 nm (Denis *et al.*, 2004); il contenuto di ortodifenoli e polifenoli è espresso (ppm) in milligrammi di acido caffeico/Kg di olio di oliva.

Composizione in tocoferoli: I tocoferoli sono analizzati mediante HPLC, in base al metodo ISO 9936: 2006, su una colonna di silice tipo Lichrospher 100 diol C18, con lunghezza di 250 mm e diametro di 4,6 mm, dotata di microparticelle del diametro di 5 µm; l'apparecchio HPLC è dotato di rilevatore fluorometrico con una lunghezza d'onda di eccitazione di 295 nm ed una lunghezza di emissione di 330 nm. La fase mobile consiste in l 3,85% di tetraidrofurano in n-eptano.

La composizione di acidi grassi totali³ è stata determinata previa trasformazione degli stessi in esteri metilici mediante transesterificazione dei trigliceridi con potassa metanolica. Gli esteri metilici di acidi grassi dei campioni di oli di oliva sono stati ottenuti con il metodo internazionale ISO 5509. Questi esteri sono stati poi analizzati mediante cromatografia in fase gassosa in base alle condizioni descritte nella norma ISO 5508:1990, per mezzo di un cromatografo VARIAN con rilevatore a ionizzazione di fiamma (FID), dotato di colonna capillare (CPWAX) con una lunghezza di 30 m e diametro interno di 0,25 mm. La temperatura del forno è fissata a 200°C, quella dell'iniettore a 220°C. Il gas di trasporto utilizzato è l'elio a 1,2 ml/min e il volume dell'iniezione è di 1µl.

La frazione sterolica⁴ è stata determinata con il metodo descritto nel metodo COI/T.20/Doc n10/Rev. 1. Dopo saponificazione con idrossido di potassio in soluzione etanolica, l'insaponificabile è stato estratto con l'etere etilico. La frazione sterolica è stata separata dall'estratto insaponificabile mediante cromatografia su lastra di gel di silice basica. Gli steroli recuperati nel gel di silice sono derivatizzati in trimetilsilieteri e analizzati per mezzo di un gascromatografo di tipo Varian 3800 dotato di colonna capillare non polare di marca VF-5HT, con lunghezza di 30 m, diametro

¹ Il metodo di riferimento COI è il metodo COI/T.20/Doc.n.19 – Analisi spettrofotometrica nell'ultravioletto (tutte le note sono state inserite dalla Segreteria Esecutiva del COI).

² Il metodo di riferimento COI è il metodo COI/T.20/Doc. n° 29 – Determinazione dei biofenoli degli oli di oliva mediante HPLC.

³ Il metodo di riferimento COI è il metodo COI/T.20/Doc. n° 24, 2001 – Preparazione degli esteri metilici degli acidi grassi di olio di oliva e di olio di sansa di oliva.

⁴ Questo metodo è stato sostituito dal metodo COI/T.20/Doc. n° 3, 2013 – Determinazione della composizione e del contenuto di steroli e di alcoli triterpenici mediante gas-cromatografia con colonna capillare.

interno di 0,25 e diametro della pellicola di 0,1µm. La temperatura del forno è regolata a 270°C, quella dell'iniettore è di 300°C e quella del rilevatore è di 300°C. Il gas utilizzato è elio con un flusso di 0,5ml/min; il volume iniettato è pari a 1µl.

2.3. La stabilità ossidativa con metodo RANCIMAT⁵

Il test al Rancimat è riconosciuto come metodo ufficiale su scala internazionale (norma ISO 6886) da numerosi paesi tra cui Stati Uniti d'America, Giappone e Svizzera. Per valutare la stabilità ossidativa dei quattro campioni di olio di oliva, abbiamo fatto ricorso a questo test Rancimat, che fornisce il parametro TIR (Tempo di Induzione Rancimat, espresso in ore) corrispondente al tempo per il quale la materia grassa resiste a uno stress ossidativo. 3g di olio di oliva da analizzare sono stati posti in una provetta dove subisce una decomposizione termica a 110°C, sottoposto ad una introduzione intensiva di bolle d'aria con un flusso di 10l/h. Il valore TIR si ricava mediante registrazione dei dati computerizzata collegata direttamente all'apparecchio Rancimat.

2.4. Analisi organolettica⁶

La determinazione del profilo organolettico è stata effettuata in base alla norma commerciale del COI (COI/T.20 n.15/Rev.4. novembre 2011) da un panel qualificato dell'*Institut National de Recherches Agronomique (INRA)* di Marrakech.

2.5. Studio Statistico

Analisi delle componenti principali (ACP) degli oli prodotti

Le varie composizioni in polifenoli, ortodifenoli, steroli, acidi grassi e tocoferoli dei quattro campioni studiati ogni per ciascuna campagna sono raggruppate e confrontate mediante analisi delle componenti principali con il programma Excel stat. L'analisi delle componenti principali è considerata il metodo di base per l'analisi dei dati

multidimensionali, quando tutte le variabili osservate sono di tipo numerico e si desidera vedere se esistono relazioni tra le variabili e i campioni. Si prefigge come obiettivo la rappresentazione dei dati contenuti in una tabella a n righe (individui) e p colonne (variabili) (Bouroche e Saporta, 1994; Benabid, 2009).

Media e deviazione standard

I risultati presentati costituiscono le medie delle analisi realizzate in doppio e in triplo. Questi risultati sono presentati sotto forma di media $\pm$ deviazione standard. Le deviazioni standard dei risultati sono calcolate con il programma EXCEL 2007.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1. Determinazione dello stadio ottimale di raccolta

L'indice di maturazione delle quattro varietà per le due campagne varia da 2,58 a 3,66 (**Tabella 1**):

Tabella 1: Indice di maturazione delle varietà di olive studiate

Varietà di olive	Indice di maturazione	
	Campagna 2008-2009	Campagna 2009-2010
'Haouzia'	3,03 $\pm$ 0,1	3,0 $\pm$ 0,1
'Arbequina'	3,32 $\pm$ 0,2	3,52 $\pm$ 0,2
'Koroneiki'	3,34 $\pm$ 0,1	2,58 $\pm$ 0,2
'Picholine marocaine'	3,16 $\pm$ 0,1	3,66 $\pm$ 0,1

Valori corrispondenti al periodo ottimale di raccolta, in linea con quelli descritti nella letteratura e compresi tra 2,8 e 3,5 (Bendriss, 2010). Rientrano inoltre nel range (da 2,59 a 3,93) registrato da Mahhou et al., 2011, che è il range che coincide con il contenuto di polifenoli più elevato e un rendimento massimo di olio nelle olive.

⁵ Questo metodo non è un metodo ufficiale del COI

⁶ Questo metodo è stato riveduto nel 2013 – COI/T.20/Doc. n° 15/2013 – Metodo per la valutazione organolettica dell'olio vergine di oliva

3.2. Caratterizzazione fisico-chimica delle varietà di oli prodotti

I risultati delle analisi evidenziano come i criteri di qualità: acidità, E270, umidità, materie volatili e

indice di perossidi sono compatibili con i criteri previsti per olio extravergine di oliva contenuti nella norma commerciale applicabile agli oli di oliva e oli di sansa (COI) (COI/OH/Doc. n.1, novembre 2011) (**Tabella 2**).

Tabella 2: Risultati delle analisi fisico-chimiche degli oli studiati

Varietà	Acidità (%)		E(270)		E(232)		Umidità (%)		Impurità (%)		Indice di perossidi (meq/kg)	
	*C08-09	*C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10
'Picholine marocaine'	0.25 ±0.02	0.28 ±0.01	0.11 ±0.01	0.10 ±0.02	1.60 ±0.02	1.82 ±0.01	0.11 ±0.02	0.14 ±0.02	0.03 ±0.01	0.04 ±0.01	1.27 ±0.1	1.19 ±0.1
'Koroneiki'	0.29 ±0.01	0.42 ±0.01	0.12 ±0.02	0.13 ±0.01	1.56 ±0.01	1.72 ±0.03	0.12 ±0.03	0.12 ±0.03	0.03 ±0.01	0.04 ±0.01	0.00 ±0.01	0.15 ±0.01
'Arbequina'	0.22 ±0.01	0.22 ±0.02	0.10 ±0.01	0.10 ±0.03	1.55 ±0.02	1.95 ±0.01	0.10 ±0.02	0.10 ±0.03	0.04 ±0.01	0.04 ±0.01	0.82 ±0.04	0.85 ±0.03
'Haouzia'	0.37 ±0.01	0.46 ±0.02	0.09 ±0.01	0.10 ±0.02	1.43 ±0.02	1.75 ±0.02	0.13 ±0.03	0.15 ±0.02	0.05 ±0.01	0.07 ±0.01	3.12 ±0.2	3.20 ±0.1

*C08-09: Campagna 2008-2009; C09-10: Campagna 2009-2010.

3.3. Caratterizzazione fisico-chimica delle varietà di olio prodotte in acidi grassi, steroli, tocoferoli, fenoli totali e ortodifenoli

Composizione in acidi grassi

La composizione di acidi grassi totali (AG) dell'olio di oliva riveste un ruolo importante dal punto di vista della qualità nutrizionale. L'importanza dell'apporto di acidi grassi monoinsaturi con un alto tenore di acido oleico (che può arrivare all'83%) a conferire all'olio d'oliva la sua originalità e le sue virtù in termini di salute. Diversi fattori, come il grado di maturazione delle olive, il clima e la varietà hanno influenza sul profilo della composizione in acidi grassi dell'olio di oliva (José et al., 1996; Ollé, 2002; Judde, 2004).

Nel presente lavoro, i risultati delle analisi delle varietà studiate appartenenti a questa regione (Ouardigha) evidenziano come la composizione in acidi grassi degli oli d'oliva da essi ricavati è conforme alle specifiche stabilite dalla norma commerciale COI, pur essendo variabile e nettamente influenzata dal fattore varietale: In effetti la varietà 'Arbequina' presenta un profilo di

AG nettamente diverso dalle altre varietà: l'acido palmitico (16-17%), l'acido palmitoleico (1,7-1,2%) e la somma degli acidi grassi saturi più elevati (18,5 -19,9 %), e gli AG monoinsaturi più scarsi (63,7 - 68,6%) e in seguito il rapporto AG monoinsaturi/AG polinsaturi più basso (4 - 5,3%) per le due campagne. Le varietà 'Picholine marocaine', 'Haouzia' e 'Koroneiki' presentano un profilo di acidi grassi leggermente simile: (l'acido palmitico varia da 8,7 a 12,4%, l'acido palmitoleico da 0,4 a 0,8 % e la somma degli AG saturi: da 11,6 a 15,2% - AG monoinsaturi: da 75 a 77,8%). Si nota anche un valore nettamente elevato del rapporto AG monoinsaturi/AG polinsaturi per la varietà 'Koroneiki' (**Tabella 3**). Nella composizione di AG delle diverse varietà studiate abbiamo osservato come l'acido linolenico sia minoritario (conformemente alla norma COI: max 1%), il contenuto varia da 0,5% a 0,9% (**Tabella 3**). Questo contenuto di acido linolenico costituisce anch'esso un indicatore dell'adulterazione degli oli di oliva con altri oli di semi ricchi di acido linolenico come l'olio di colza e di soia (Ollivier, 2003a).

Tabella 3. Composizione degli acidi grassi degli oli delle varietà studiate

Acidi grassi	'Picholine marocaine'		'Koroneiki'		'Arbequina'		'Haouzia'	
	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10
Acido palmitico	10,9 ± 0,1	9,6 ± 0,1	12,4 ± 0,1	12,3 ± 0,2	16,1 ± 0,1	17,9 ± 0,1	8,7 ± 0,1	8,9 ± 0,1
Acido palmitoleico	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,1 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1
Acido eptadecenoico	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,00 ± 0,0
Acido stearico	2,1 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,4 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,6 ± 0,1
Acido oleico	76,1 ± 0,1	75,9 ± 0,1	76,6 ± 0,1	75,9 ± 0,2	66,3 ± 0,1	61,2 ± 0,1	74,2 ± 0,1	75,2 ± 0,2
Acido linoleico	8,7 ± 0,1	10 ± 0,1	6,4 ± 0,1	7 ± 0,1	12,3 ± 0,1	15,6 ± 0,1	12,3 ± 0,1	11,2 ± 0,1
Acido linolenico	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1
Acido arachidico	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1
Acido gadoleico	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1
Acido beenico	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1
*Somma AGS	13,4 ± 0,5	12,1 ± 0,4	15,2 ± 0,6	15,2 ± 0,5	18,5 ± 0,5	19,9 ± 0,5	11,6 ± 0,5	11,9 ± 0,6
*Somma AGMINS	77,1 ± 1	76,9 ± 1	77,8 ± 1	76,9 ± 1	68,6 ± 1	63,7 ± 1	75,0 ± 1	75,7 ± 1
*Somma AG PINS	9,4 ± 0,6	10,9 ± 0,5	7,0 ± 0,3	7,6 ± 0,2	12,8 ± 0,5	16,1 ± 0,5	13,1 ± 0,5	12,0 ± 0,5
AGMINS/AG PINS	8,2 ± 0,4	7,1 ± 0,5	11,1 ± 0,5	10,1 ± 0,4	5,3 ± 0,4	4,0 ± 0,3	5,7 ± 0,3	6,3 ± 0,4

*AGS: Acidi grassi saturi - AGMINS: Acidi grassi monoinsaturi - AGPINS: Acidi grassi polinsaturi

Composizione in polifenoli totali e ortodifenoli

L'olio di oliva contiene una quantità apprezzabile di composti fenolici, che passano nell'olio al momento dell'estrazione. Questi composti nobili sono antiossidanti naturali. Gli ortodifenoli come l'idrossitiroso, l'acido caffeico e l'oleuropeina sono considerati tra gli antiossidanti più potenti che proteggono l'olio dall'ossidazione e gli conferiscono una miglior stabilità durante lo stoccaggio (Boskov, 1996), un sapore amaro e una sensazione di piccante (Gutiérrez *et al.*, 2001; Temine *et al.*, 2006). Il contenuto nell'olio dipende anche da vari fattori ossia: la varietà e la maturazione delle olive (Ucella *et al.*, 1994), le condizioni di estrazione (Ranalli *et al.*, 2003) e di stoccaggio (Fielding *et al.*, 2003).

Il contenuto di polifenoli e ortodifenoli delle varietà degli oli studiati (**Tabella 4**) ha oscillato rispettivamente tra 106-478 ppm e 15-22 ppm. Questo dato è in linea con i valori riscontrati nella

letteratura da Maestro *et al.*, 1994, che hanno riferito che la concentrazione di fenoli totali nell'olio di oliva poteva variare tra 100 e 800 mg/kg e Owen *et al.*, 2000, che hanno registrato un valore di 232 ± 15 mg/kg in oli extravergini di oliva. I nostri risultati evidenziano inoltre che il contenuto di questi antiossidanti naturali è influenzato dal criterio varietale. In effetti, la varietà 'Picholine marocaine' presenta il contenuto più elevato di polifenoli e ortodifenoli, rispettivamente (313-478) e (22-20,4) seguita da 'Haouzia' e poi 'Koroneiki'. Il valore più scarso è stato registrato nell'olio della varietà 'Arbequina': (106-125) e (15,3-15,2). La campagna 2009-2010 si è inoltre caratterizzata per contenuti più elevati di poli e ortodifenoli per le quattro varietà studiate (**Tabella 4**). È probabilmente dovuto all'influenza delle condizioni climatiche, in linea con la letteratura (Denis *et al.*, 2004).

Tabella 4. Composizione di polifenoli totali e ortodifenoli degli oli prodotti

Varietà	Campagna	Polifenoli totali in ppm	Ortodifenoli in ppm
'Picholine marocaine'	*C08-09	313,0 ± 5	20,4 ± 3
	C09-10	478,3 ± 3	22,0 ± 4
'Koroneiki'	C08-09	130,0 ± 7	16,4 ± 4
	C09-10	178,0 ± 5	18 ± 2
'Arbequina'	C08-09	106,0 ± 3	15 ± 3
	C09-10	125,5 ± 6	15,2 ± 3
'Haouzia'	C08-09	268,0 ± 2	19 ± 2
	C09-10	287,7 ± 4	20 ± 2

*C08-09: campagna 2008-2009; C09-10: Campagna 2009-2010

Composizione in tocoferoli

I tocoferoli sono molecole importanti per via delle loro proprietà vitaminiche, nutrizionali e del loro ruolo di protezione dai radicali liberi (Reboul *et al.*, 2007). L'analisi dei tocoferoli per le due campagne successive ha evidenziato come la varietà di olio di oliva esercita un'influenza sul contenuto di tocoferoli. L'alfa-tocoferolo, che ha un effetto vitaminico, è infatti presente in percentuale dominante rispetto agli altri tocoferoli in tutte le varietà di olio di oliva studiate, ed è influenzato dal profilo varietale, il che è d'accordo con la letteratura (Gharby *et al.*, 2011); in effetti la percentuale più elevata si registra nella varietà 'Arbequina', dal 90 al 91%, seguita dalla 'Koroneiki' con l'89% e poi in

ultimo dalle varietà 'Haouzia' e 'Picholine marocaine', dal 70 all'83%. La percentuale di gamma-tocoferolo nella 'Picholine marocaine' e nella 'Haouzia' presenta invece un valore nettamente elevato, da 10 a 19 %, rispetto a 'Koroneiki' e 'Arbequina' (da 5 a 7,5%). Questa percentuale moderatamente elevata di gamma-tocoferolo nella 'Picholine marocaine' e nella varietà 'Haouzia' potrebbe dare un contributo positivo alla loro stabilità (**Tabella 5**). L'attività antiossidante del gamma-tocoferolo è, in effetti, superiore a quella dell'alfa-tocoferolo (Evrard *et al.*, 2007; Combe *et al.*, 2010).

Tabella 5. Composizione di tocoferoli (in %) degli oli prodotti

Tocoferolo in %	'Picholine marocaine'		'Koroneiki'		'Arbequina'		'Haouzia'	
	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10
Alfa-tocoferolo	83,9 ± 0,8	70,4 ± 0,9	89,7 ± 0,6	89,5 ± 0,7	91,7 ± 0,5	90,7 ± 0,5	82,7 ± 0,6	80,2 ± 0,6
Beta-tocoferolo	2,0 ± 0,2	2,4 ± 0,3	1,6 ± 0,4	1,6 ± 0,3	0,8 ± 0,3	0,9 ± 0,3	1,9 ± 0,3	1,5 ± 0,3
Gamma-tocoferolo	10,8 ± 0,5	19,8 ± 0,4	7,5 ± 0,6	6,9 ± 0,3	5,1 ± 0,5	6,1 ± 0,6	12,5 ± 0,4	16,5 ± 0,6
Delta-tocoferolo	3,3 ± 0,4	7,5 ± 0,6	1,2 ± 0,3	2,0 ± 0,4	2,3 ± 0,5	2,3 ± 0,5	3,0 ± 0,5	1,8 ± 0,4

Composizione in steroli

La composizione sterolica di un olio vegetale costituisce un importante criterio di identificazione della sua origine botanica (Karlskild, 2002). Il profilo sterolico degli oli di oliva studiati (**Tabella 6**): contrariamente alla bibliografia (Aparicio *et al.*,

2002) che asserisce che la varietà dell'olio di oliva influenza la proporzione degli steroli, non abbiamo riscontrato differenze sostanziali nelle proporzioni di steroli tra tutte le varietà dei nostri campioni e durante le due campagne.

Tabella 6. Composizione di steroli delle diverse varietà di olio studiate

Steroli in %	'Picholine marocaine'		'Koroneiki'		'Arbequina'		'Haouzia'	
	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10	C08-09	C09-10
Colesterolo	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1
Campesterolo	3,3 ± 0,2	3,3 ± 0,3	3,2 ± 0,2	3,1 ± 0,2	3,3 ± 0,4	3,4 ± 0,4	3,4 ± 0,1	3,3 ± 0,2
Estigmasterolo	1,2 ± 0,1	1,4 ± 0,2	1,3 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,2 ± 0,3	1,4 ± 0,3	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1
Beta-sitosterolo	86 ± 0,5	86,8 ± 1	86,1 ± 1,5	86,5 ± 0,7	86,4 ± 0,7	86,5 ± 0,6	86,8 ± 0,7	86,2 ± 0,5
Delta-5-avenasterolo	8,0 ± 0,3	7,3 ± 0,4	8,1 ± 0,5	7,9 ± 0,4	7,9 ± 0,3	7,6 ± 0,4	7,3 ± 0,3	8,0 ± 0,3
Delta-7-stigmasterolo	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Delta-7-avenasterolo	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1

3.4. La stabilità ossidativa con metodo RANCIMAT

La stabilità all'ossidazione accelerata si misura con il test Rancimat (Matthaus, 1996; Rahmani 2007). I risultati ottenuti (**Tabella 7**), evidenziano come la varietà ha chiaramente possa influenzare la stabilità dell'olio, infatti i valori più elevati si registrano nella varietà 'Koroneiki' (campagna 2009-2010: 40,9 h) seguita dalla 'Picholine marocaine' (39,8 h) e 'Haouzia' (36,3 h). Il valore più basso si registra nella varietà 'Arbequina' (27 h): Questi risultati sono in linea con quelli ottenuti per alcune varietà di olio d'oliva (Abaza *et al.*, 2005; Ben Temime *et al.*, 2008a), e anche con altri autori che hanno rilevato un tempo di induzione scarso della varietà 'Arbequina' rispetto ad altre varietà studiate (Gutiérrez *et al.*, 2002a; Ceballosa *et al.*, 2003; Mateos *et al.*, 2006).

Tabella 7. Stabilità ossidativa degli oli prodotti con test Rancimat a 110°C

Varietà	Campagna	Stabilità (TIR) in ore
'Picholine marocaine'	*C08-09	38,4 ± 0,5
	C09-10	39,8 ± 0,5
'Koroneiki'	C08-09	37,2 ± 0,4
	C09-10	40,9 ± 1
'Arbequina'	C08-09	27,0 ± 2
	C09-10	28,3 ± 2
'Haouzia'	C08-09	30,8 ± 0,5
	C09-10	36,3 ± 1

Le tre varietà 'Haouzia', 'Picholine marocaine' e 'Koroneiki' sono quindi più stabili della varietà 'Arbequina' (**Tabella 7**): questo può trovare spiegazione nel fatto che gli oli ricavati dalle varietà 'Picholine marocaine' e 'Haouzia' sono più ricchi di polifenoli totali, ortodifenoli e gamma-tocoferoli, tutti noti per la loro attività antiossidante per gli oli. In quanto alla varietà 'Koroneiki', oltre al valore piuttosto importante di questi componenti antiossidanti, presenta uno scarso contenuto di acidi grassi polinsaturi e un rapporto monoinsaturi/polinsaturi elevato. La scarsa stabilità della varietà 'Arbequina' rispetto alle altre varietà è invece dovuta essenzialmente al basso contenuto di polifenoli totali, ortodifenoli, gamma-tocoferoli e al rapporto minore di acidi monoinsaturi/polinsaturi. Il dato è in linea con la letteratura (Gharby *et al.*, 2011) (33). Abbiamo quindi registrato una correlazione positiva tra il contenuto di polifenoli, ortodifenoli e gamma-tocoferoli delle varietà 'Arbequina', 'Haouzia' e 'Picholine marocaine' per le due campagne, e la stabilità ossidativa (**Figure 1, 2, 3**), dato in linea con la letteratura (Chimi *et al.*, 1990).

La **Figura 4** evidenzia anche una correlazione positiva tra la stabilità ossidativa e il rapporto acidi grassi monoinsaturi/polinsaturi degli oli ricavati dalle quattro varietà studiate.

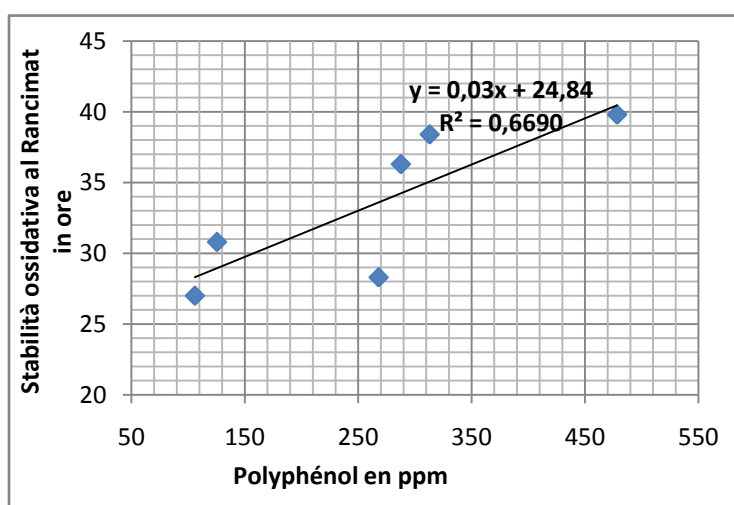


Figura 1. Correlazione tra la stabilità ossidativa e il contenuto di polifenoli totali degli oli delle varietà Picholine marocaine, Haouzia e Arbequina.

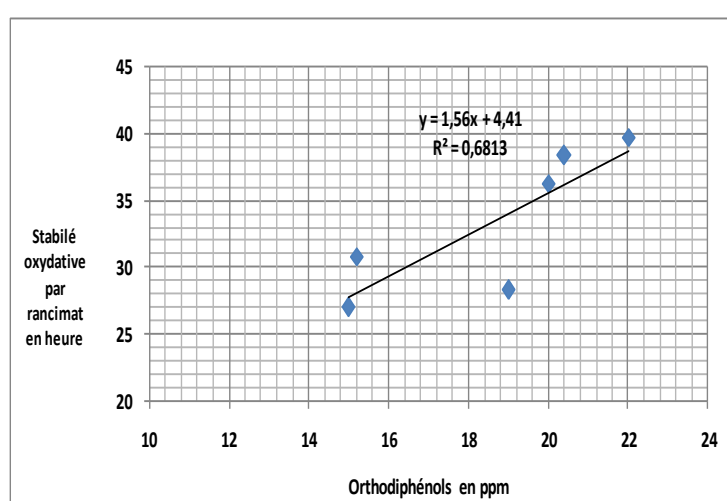


Figura 2. Correlazione tra la stabilità ossidativa e il contenuto di ortodifenoli degli oli delle varietà Picholine marocaine, Haouzia e Arbequina.

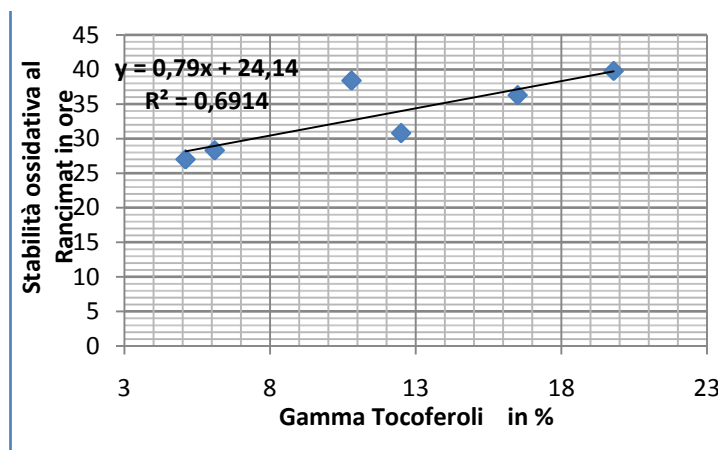


Figura 3. Correlazione tra la stabilità ossidativa e la % di gamma-tocoferoli degli oli delle varietà Picholine marocaine, Haouzia e Arbequina.

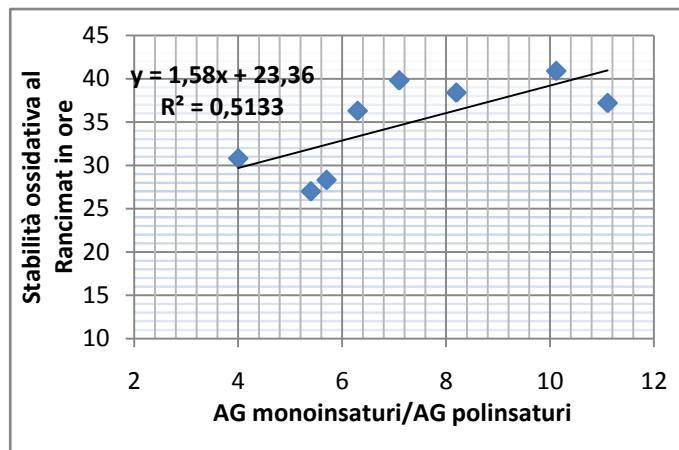


Figura 4. Correlazione tra la stabilità ossidativa e rapporto AG monoinsaturi / AG polinsaturi degli oli ricavati dalle quattro varietà studiate.

3.5. Analisi delle componenti principali (ACP) degli oli prodotti

La descrizione schematica dell'ACP riassume in modo molto semplificato tutte le interpretazioni già citate, in termini di composizione in ortodifenoli, polifenoli totali, tocoferoli e acidi grassi.

Profilo fenolico degli oli prodotti mediante ACP

I risultati della composizione in polifenoli e ortodifenoli degli oli di oliva studiati, per le due campagne 2008-2009 e 2009-2010, sono rappresentati rispettivamente nelle **Figure 5 e 6**:

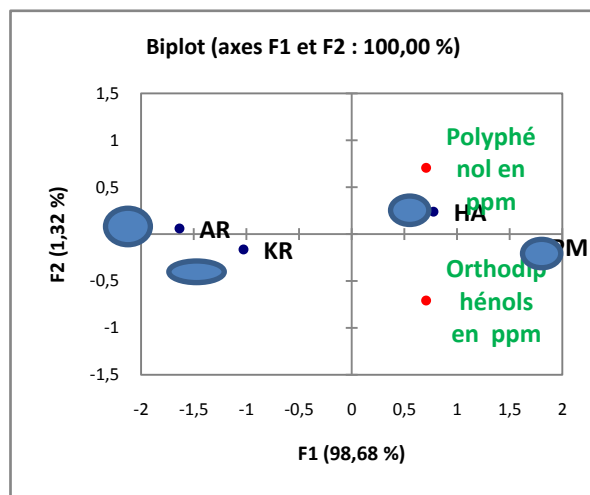


Figura 5. Composizione in ortodifenoli e polifenoli totali mediante componente principale (ACP) Campagna 2008-2009.

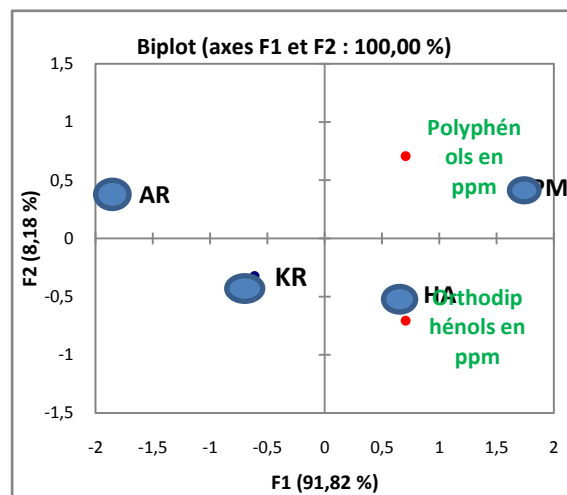


Figura 6. Composizione in ortodifenoli e polifenoli totali mediante componente principale (ACP) Campagna 2008-2009.

Gli individui 'Picholine marocaine' e 'Haouzia' presentano un profilo fenolico molto simile e di rilevante valore rispetto agli altri esemplari per le due campagne consecutive, seguiti dalla varietà 'Koroneiki' e in ultimo dalla varietà 'Arbequina'.

Composizione di tocoferoli degli oli prodotti mediante ACP

La composizione di tocoferoli degli oli prodotti è rappresentata mediante analisi delle componenti principali nelle **Figure 7 e 8**:

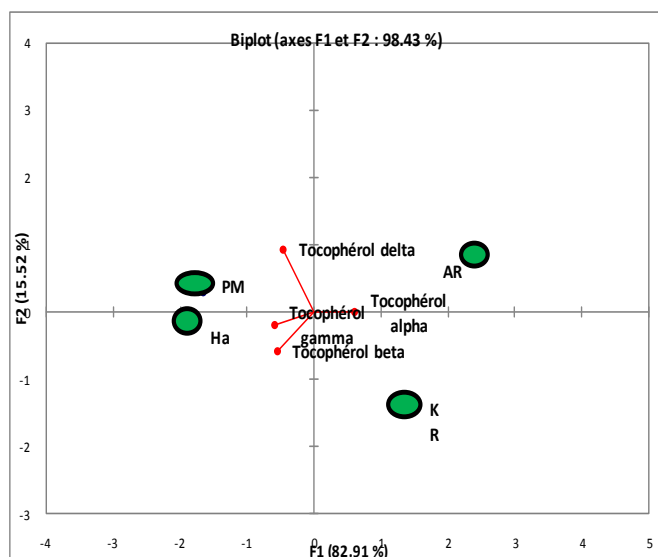


Figura 7. Composizione di tocoferoli mediante componente principale (ACP) Campagna 2008-2009.

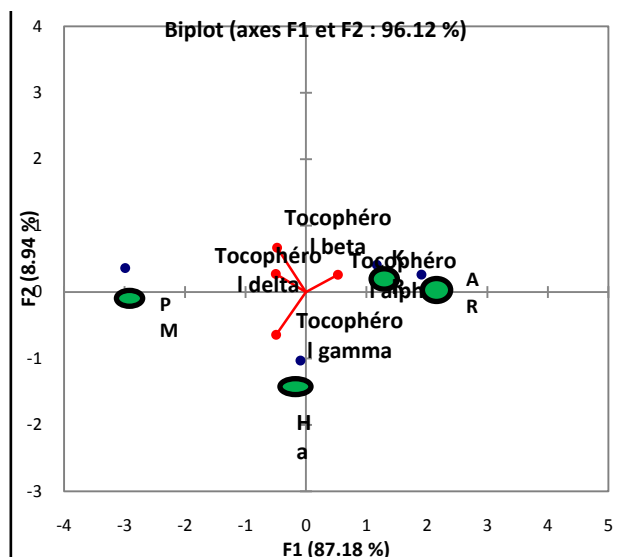


Figura 8. Composizione di tocoferoli mediante componente principale (ACP) Campagna 2009-2010.

L'alfa-tocoferolo è un soggetto neutro (centrato sull'asse), presente in forte percentuale in tutte le varietà studiate. Le varietà 'Picholine marocaine' e 'Haouzia' presentano quasi le stesse percentuali, abbastanza elevate rispetto a 'Koroneiki' e 'Arbequina', degli altri tocoferoli, in particolare il gamma-tocoferolo.

Composizione di acidi grassi mediante ACP

L'analisi mediante ACP evidenzia un profilo chiaramente diverso degli acidi grassi della varietà 'Arbequina' rispetto alle altre varietà per le due campagne consecutive, che si manifesta soprattutto attraverso un contenuto elevato di acidi grassi: palmitico C16:0, palmitoleico: C16:1 e un contenuto di acido oleico comparibile con quello delle altre tre varietà studiate (**Figure 9 e 10**).

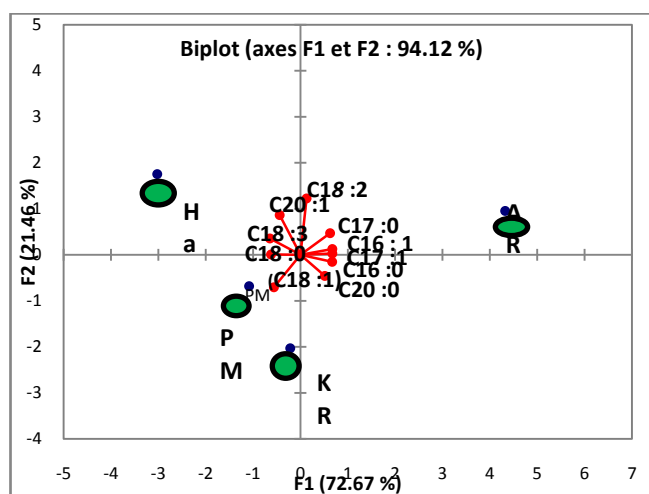


Figura 9. Composizione di acidi grassi delle varietà di oli studiate con ACP Campagna 2008-2009.

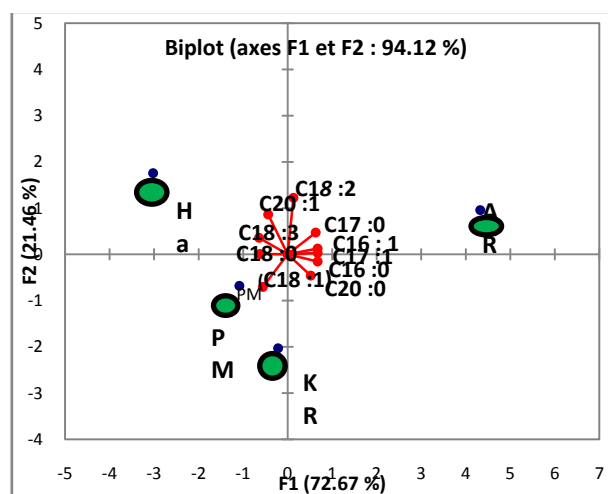


Figura 10. Composizione di acidi grassi delle varietà di oli studiate con ACP Campagna 2008-2009.

C16:0: acido palmitico, **C16:1:** acido palmitoleico, **C18:0:** acido stearico, **C17:0:** acido eptadecanoico, **C17:1:** acido eptadecenoico, **C20:0:** acido arachidico, **C18:2:** acido linoleico, **C20:1:** acido gadoleico, **C18:3:** acido linolenico, **C18:1:** acido oleico

3.6. Profilo organolettico

Una semplice analisi chimica non è sufficiente a determinare la qualità di un olio di oliva. In effetti, i composti volatili che si sviluppano nel corso del procedimento di produzione e poi durante lo stoccaggio possono modificare l'odore e il sapore di un olio. Per questo, abbiamo deciso di utilizzare l'analisi sensoriale per valutare meglio la qualità dei nostri campioni. La valutazione organolettica è stata quindi effettuata conformemente alla norma COI.

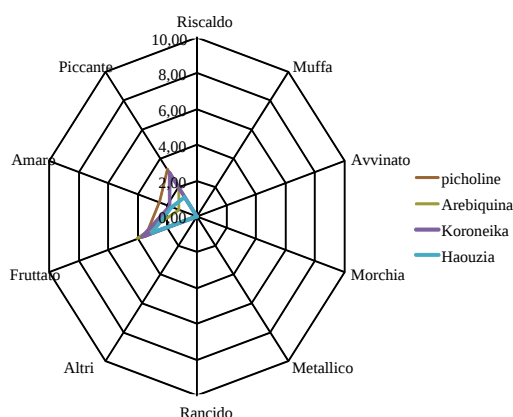


Figura 11. Profilo sensoriale degli oli prodotti – Campagna 2008-2009.

I risultati dell'analisi sensoriale degli oli prodotti dalle quattro varietà studiate nelle due campagne consecutive confermano la classificazione ad olio extravergine con un valore di fruttato che va da 3 a 4,55, di amaro da 1,2 a 3, di piccante da 1,5 a 4. Gli aromi specifici registrati sono di erba, pomodoro, mela, carciofo e mandorla. Non è stato segnalato alcun attributo negativo. I risultati dell'analisi sensoriale sono rappresentati nelle **Figure 11 e 12**.

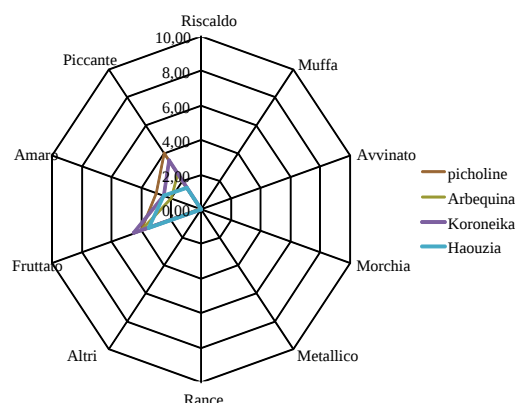


Figura 12. Profilo sensoriale degli oli prodotti – Campagna 2009-2010.

4. CONCLUSIONE E PROSPETTIVE

Gli oli, con un indice di maturazione delle olive da 2,58 a 3,6, provenienti dalla regione Chaouia Ouardirah e caratterizzati nel presente lavoro, appartengono tutti alla categoria olio extravergine di oliva in base alle norme del COI.

La qualità di questi oli extravergini di oliva è fortemente correlata alle componenti minori, ossia: i polifenoli, gli ortodifenoli e i tocoferoli, nonché alla natura degli acidi grassi monoinsaturi e polinsaturi ed in particolare dal rapporto acidi grassi monoinsaturi/polinsaturi che è un fattore determinante della stabilità ossidativa. Le caratteristiche fisico-chimiche e organolettiche delle quattro varietà di oli prodotti indicano inoltre che la regione di CHAOUIA Ouardirha sembra essere un corridoio favorevole alla produzione di un olio di oliva di qualità superiore. La qualità dell'olio in termini di patrimonio di antiossidanti e stabilità ossidativa dipende tuttavia dal profilo

varietale. In effetti, la varietà spagnola 'Arbequina', recentemente apprezzata da vari olivicoltori per via della precocità di entrata in produzione e dell'elevato rendimento di olio, rimane sempre una varietà instabile, poichè presenta una stabilità ossidativa minore e uno scarso contenuto in antiossidanti naturali rispetto alle varietà marocchine 'Picholine marocaine' e 'Haouzia', e rispetto alla varietà di origine greca 'Koroneiki'. Così, per meglio valorizzare il corridoio di Chaouia Ouardirha in termini di qualità dell'olio di oliva, la scelta degli olivicoltori della regione dovrebbe favorire le varietà di oliva che producono un olio di qualità superiore come le varietà marocchine 'Picholine marocaine' e 'Haouzia' e la varietà greca 'Koroneiki', e optare anche per tagli ben studiati tra varietà instabili a rendimento interessante ('Arbequina') e varietà più stabili (varietà marocchine, 'Koroneiki' ecc.), per indirizzarsi sia alla qualità che alla produttività.

5. BIBLIOGRAFIA

- Abaza L., Taamalli W., Ben Temime S., Daoud D., Gutierrez F., Zarrouk M., 2005. Natural antioxidant composition as correlated to stability of some Tunisian virgin olive oils. *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse* (82) 12-18.
- Aparicio R., Luna G., 2002. Characterisation of monovarietal virgin olive oils. *European Journal of Lipid Sciences and Technology* (104) 614-627.
- Aziz A., Mandli J., Haddam M., 2012. Étude et Validation d'une méthode de dosage des orthodiphénols dans l'huile d'olive selon la norme française NF T 90-210, Mai 2009. *Les technologies de laboratoire*, vol 7 n°28.
- Benabid H., 2009. Caractérisation de l'huile d'olive algérienne. Apport des méthodes chimométriques. Thèse de doctorat en science de l'Université Mentouri de Constantine. Institut de la nutrition, de l'alimentation et des technologies agro-alimentaires (INATAA), Constantine.
- Bendriss K., 2010. Présentation: «Appellation d'origine protégée huile d'olive Tyout Chiadma. Expérience marocaine» au séminaire international consacré aux indications géographiques dans le secteur de l'huile d'olive et des olives de table, octobre 2010, Reggio di Calabria, Italie.
- Ben Temime S., Taamalli W., Bacourri B., Abaza L., Daoud D., Zarrouk M. 2006. Changes in olive oil quality of Chétoui variety according to origin of plantation. *Journal of Food Lipids* (13), 88-99.
- Ben Temime S., Manai H., Methenni K., Baccouri B., Abaza I., Sanchez Casas J. *et al.*, 2008a. Sterolic composition of Chétoui virgin olive oil: Influence of geographical origin. *Food chemistry* (110) 368-374.
- Bouroche J.M., Saporta G., 1994. Que sais-je? - L'analyse des données, PUF, 6^e édition, France.
- Boskou D., 1996. Olive Oil: Chemistry and Technology. American Oil Chemist's Society Press. Champaign, IL, USA, pp. 52-83 & 115-17
- Ceballos C., Moyano M.J., Vicario I.M., Alba J., Heredia F.J., 2003. Chromatic Evolution of Virgin Olive Oils Submitted to an Accelerated Oxidation Test. *Journal of the American Oil Chemist's Society* (80) 3, 257-262.
- Chimi H., Rahmani M., Cillard J., Cillard P., 1990. Autooxydation des huiles d'olive: rôle des composés phénoliques. *Revue Française des Corps Gras* 37:363-367.
- COI/OH/Doc. n° 1. Novembre 2011.
- COI/T.20 n° 15/Rév. 4. Novembre 2011. Analyse sensorielle de l'huile d'olive, Méthode d'évaluation organoleptique de l'huile d'olive.
- Dag A., Kerem Z., Yogev N., Zipori I., Lavee S., Ben-David E., 2011. Influence of time of harvest and maturity index on olive oil yield and quality. *Science Horticulturae*, Vol. 127, 358-366.
- Evrard J., Pagès X., Argenson C., Morin O., 2007. Procédés d'obtention et compositions nutritionnelles des huiles de tournesol, olive et colza. *Cahiers de Nutrition et de Diététique* (42) 1, 13-23.
- Fielding J.M., Sinclair A.J., Di Gregorio G., Joveski M., Stockmann R., 2003. Relationship between colour and aroma of olive oil and nutritional content. *Asia. Pac. J. Clin. Nutr.* 12:36.
- García J.M., Sella S., Pérez-Camino M.C., 1996. Influence of Fruit Ripening on Olive Oil Quality, *Journal and Agricultural Food Chemistry*, 44 (11), pp 3516-3520.
- Gharby S., Harhar H., El Monfalouti H., Kartah B., Maata N., Guillaume D., Charrouf Z., 2011. Chemical and oxidative properties of olive and argan oils sold on the Moroccan market. A comparative study. *Mediterranean Journal of Nutrition and Metabolism* (44), 1-8.
- Gutfinger T., 1981. Polyphenols in olive oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58, 966.
- Gutiérrez F., Arnaut T., Garrido A., 2001. Contribution of polyphenols to the oxydative stability of virgin olive oil. *Journal Sciences Food Agriculture*. 81, 1-8.
- Gutiérrez F., Villafranca M.J., Castellano J.M., 2002a. Changes in the Main Components and Quality Indices of Virgin Olive Oil During Oxidation. *Journal American Oil Chemist's Society*. (79) 7, 669-676.
- Idrissi J., Rahmani M., Souizi A., Décembre 2011/Juin 2012. Étude du mécanisme de désactivation de l'oxygène singulet par les polyphénols lors de la photooxydation de l'huile d'olive. *Al Awamia* 125-126.
- Indicateur Macroéconomique et agricole - Med agri 2005 et statistiques Nations Unies 2006 (Maroc E. 108/Doc. N° 4 Mise à jour n° 31 Réf. 21 p 1).
- Judde A., 2004. Prévention de l'oxydation des acides gras dans un produit cosmétique: mécanisme, conséquences, moyens de mesure, quels antioxydants pour quelle application ? OCL - Vol. 11- N. 6, p 414-418.
- Karleskind A., 1992. « Manuel des corps gras », Tech. et Doc. Lavoisier, Paris. Tome 1.
- Maestro-Duran R., León-Cabello R., Ruiz-Gutiérrez V., Fiestas P., Vázquez-Roncera A., 1994. Glucósidos fenólicos amargos de la semilla del olivo (*Olea Europea*). *Grasas y Aceites*, 45: 332-35.
- Mahhou A., Taiebi Z., Hadiddou A., Oukabli A., Mamouni A., 2011. Performance et qualité de production des variétés d'olivier Arbéquine, Koroneiki et Picholine marocaine conduites en irrigué dans la région de Settati (Maroc); *Olivæ* n° 116 p 44-59.
- Mateos R., Uceda M., Aguilera M.A., Escuderos M.E., Beltran Maza G., 2006. Relationship of Rancimat method values at varying temperatures for virgin olive oils. *European Food Research and Technology* (223) 246-252.
- Matthaus B., 1996. Determination of the Oxidative Stability of Vegetable Oils by Rancimat and Conductivity and chemiluminescence Measurements. [American Oil Chemists' Society](#), (73) 8, 1039-1043.
- Monographie agricole région Chaouia-Ouadgha, Ministère de l'Agriculture et de la Pêche

- maritime, Direction régionale de l'Agriculture, Région Chaouia-Ouadgha, juillet 2009.
- Ollé M., 2002. Analyse des corps gras, DGCCRF, Laboratoire interrégional de Montpellier, France, Techniques de l'ingénieur, p 3325.
- Ollivier D., (2003a). Recherche d'adultération dans les huiles végétales : application à la qualité des huiles vierges et notamment de l'huile d'olive. *Oléagineux Corps Gras Lipides* (10) 315-320.
- Ollivier D., Boubault E., Pinatel C., Souillot S., Guérère M., Artaud J., 2004. Analyse de la fraction phénolique des huiles d'olive vierges. *Annales des falsifications, de l'expertise chimique et toxicologique*, N° 965, p 169-196.
- Owen R.W., Giacosa A., Hull W.E., Haubner R., Spiegelhalder B., Bartsch H., 2000. The antioxidant/anticancer potential of phenolic compounds isolated from olive oil. *European Journal of Cancer*. 36: 1235-47.
- Rahmani M., 2007. Méthodes d'évaluation de la stabilité oxydative des lipides. *Les technologies de laboratoire* (2) 18-21.
- Ranalli A., Lucera L., Contento S., 2003. Antioxidizing potency of phenol compounds in olive oil mill wastewater. *J. Agric. Food Chem.* 51: 7636-41.
- Reboul E., Thap S., Perrot E., Amiot M.J., lairon D., Borel P., 2007. Effect of the main dietary antioxidants (carotenoids, γ -tocopherol, polyphenols and vitamin C) on α -tocopherol absorption. *European Journal of Clinical Nutrition*, (61) 1167-1173.
- Tsimidou M., Papadopoulos G., Boskou D., 1992. Determination of phenolic compounds in virgin olive oil by reversed-phase HPLC with emphasis on UV detection. *Food Chemistry*, 44, 53-60.
- Uceda M., Frías L., 1975. Épocas de recolección. Evolución del contenido graso del fruto y de la composición y calidad del aceite, in: IOOC (Ed.), *Proceedings of II Seminario Oleícola Internacional*, Córdoba, Spain.
- Ucella N., Casuscelli F., De Nino A., Gallo F.R., Procopio A., Romeo G., 1994. *Olea Europea L. Biophenols. Applications of Modern Analytical Methodologies. Research and innovation in Agrifood Industry*. 1: 178-91.
- Vázquez Roncero A., Janer del Valle C., Janer del Valle M.L., 1973. Determinación de los polifenoles totales en aceite de oliva. *Grasas y Aceites* 24, 350-35.
- Velasco J., Dobarganes C., 2002. Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 104 ; 661-676. Instituto de la Grasa (CSIC), Sevilla, Spain.
- Zaher H., Boulouha B., Baaziz M., Sikaoui L., Udupa SM, 2011. Morphological and genetic diversity in olive (*Olea europaea* Sub sp. *europaea* L.) clones and varieties *Plant Omics Journal* 4 (7) ; 370-376.

Composizione in acidi grassi e trigliceridi degli oli d'oliva vergini di 34 varietà e 8 Denominazioni d'origine francesi e di 2 varietà straniere impiantate in Francia: costituzione di una banca dati (Parte I)

D. Ollivier¹, C. Pinatel², V. Ollivier¹ e J. Artaud³

¹ Laboratoire de Marseille, Service Commun des Laboratoires, Ministère des Finances, 146 traverse Charles-Susini, 13388 Marseille Cedex 13, Francia.

² Association Française Interprofessionnelle de l'Olive, (AFIDOL), Maison des Agriculteurs, 22 avenue Henri-Pontier, 13626 Aix-en-Provence Cedex, Francia.

³ Aix-Marseille Université, Faculté des Sciences de St Jérôme, avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille cedex 20, Francia.

SINTESI

La Francia ha un patrimonio di circa duecento varietà olivicole e otto Denominazioni d'origine controllate o protette (DO), suddivise in tredici dipartimenti nel sud del paese. Circa una quindicina di varietà rivestono interesse generale, poiché rappresentano superfici coltivate molto estese o rientrano nella composizione di oli a denominazione d'origine. Il crescente bisogno di tracciabilità dei prodotti agroalimentari richiede la disponibilità di strumenti non soggettivi per determinare l'origine delle materie prime e dei prodotti finiti. La conformità dei prodotti venduti con un'indicazione di origine varietale o geografica, la precisa regolamentazione sugli oli che beneficiano di una denominazione (DOP, DOC, IGP...) e il controllo della lealtà degli scambi commerciali necessitano della disponibilità di mezzi di autenticazione rapidi ed efficaci. In questo lavoro si è determinata la composizione media in acidi grassi e trigliceridi per trentaquattro varietà francesi, due varietà straniere impiantate in Francia e otto Denominazioni d'origine (n = 2035). Gli oli francesi sono distinti per la grande diversità di composizione. La creazione di indici a partire dagli acidi grassi e dalla composizione dei principali trigliceridi classificare rendono possibile la classificazione dei diversi oli. I risultati sono confermati dall'Analisi dei principali componenti sulla base delle 34 variabili determinate. Tali dati fanno parte di una banca dati originaria che comporta oltre 3000 campioni, che in base a trattamenti statistici permettono di autenticare gli oli. La II parte di questo studio proporrà un metodo semplice, rapido, affidabile e visivo per rispondere alla problematica sollevata.

Parole chiave: oli d'oliva vergini francesi, acidi grassi, trigliceridi, tracciabilità, banca dati

1. INTRODUZIONE

Il bacino mediterraneo possiede un ricchissimo patrimonio olivicolo con oltre 2000 cultivar di olivo catalogate ad oggi [1] circa duecento delle quali si trovano in Francia [2, 3]. Le cultivar francesi si suddividono, in funzione dell'importanza della superficie di coltivazione, in varietà di interesse generale e in varietà di interesse locale. Le varietà di interesse generale sono undici secondo il *Catalogue officiel des espèces et variétés* (Catalogo ufficiale delle specie e varietà) [4] e tredici secondo Moutier et al. [1]. Gli oli di particolari varietà di interesse generale e di alcune di interesse locale sono alla base delle otto Denominazioni d'origine controllata o protetta (DO) francesi esistenti ad oggi. Fino agli ultimi anni, non esistevano dati esaurienti sulla composizione chimica degli oli d'oliva francesi. Tale lacuna era dannosa per l'olivicultura francese che, seppure molto modesta rispetto a quella degli altri paesi mediterranei, presenta originalità e grande diversità di caratteristiche, in particolare organolettiche [5, 6]. Attualmente, inoltre, uno dei principali problemi nell'industria agroalimentare è quello di disporre di strumenti oggettivi per determinare l'origine delle materie prime e dei prodotti finiti per garantirne la tracciabilità dal produttore al consumatore. L'autenticazione dell'origine degli oli d'oliva vergini è un esempio di questa problematica. In effetti, l'olio di oliva vergine, a causa del prezzo più elevato rispetto agli altri oli alimentari da un lato, e delle importanti differenze di prezzo tra provenienze e qualità diverse dall'altro, è stato oggetto di numerosi studi che hanno proposto mezzi per stabilirne l'origine varietale o la qualificazione mediante una denominazione. Così, la conformità dei prodotti venduti con un'indicazione di origine varietale o geografica, la precisa regolamentazione sugli oli che beneficiano di una denominazione (DOP, DOC, IGP...) e il controllo della lealtà degli scambi commerciali richiedono la disponibilità di mezzi efficaci e rapidi di autenticazione. Si sono inoltre sviluppati quattro approcci diversi e complementari sugli oli: l'analisi sensoriale [6], la biologia molecolare [7], la spettroscopia nell'infrarosso [8, 9], l'NMR [10, 11] e l'analisi della composizione chimica. La caratterizzazione varietale basata sulla composizione chimica ha interessato numerose famiglie di composti: acidi grassi e trigliceridi [5, 12], steroli [13], composti

volatili [14], idrocarburi [15]... Gli approcci spettroscopici e chimici sono associati a trattamenti chemiometrici dei dati quali l'Analisi delle Componenti Principali (ACP), la *Soft Independent Modelling of Class Analogies (SIMCA)*, l'Analisi discriminante mediante *Partial Least Squares Regression* (PLS-DA).

Da diversi anni, abbiamo avviato uno studio generale sugli oli d'oliva vergini francesi (OOV) monovarietali o sottoposti a denominazione dalla basato sulla composizione degli acidi grassi e dei trigliceridi [13, 17, 18]. La scelta dell'analisi degli acidi grassi e dei trigliceridi è stata fatta tenendo conto della relativa semplicità dell'analisi e della stabilità nel tempo rispetto ai composti delle altre specie chimiche presenti negli OOV. I dati cromatografici sono stati oggetto di analisi chemiometriche che hanno permesso di distinguere oli di varietà di interesse generale [13] dagli oli soggetti a denominazione [6, 17]. Lo studio è stato esteso a numerosi oli francesi monovarietali o che beneficiano di una Denominazione d'origine, ad oli provenienti da varietà straniere impiantate in Francia, ma anche a oli stranieri, per costituire una banca dati AGTG 33 [18] che comprende circa 3000 oli di oliva di origine varia.

Questo studio presenta la composizione media di acidi grassi e trigliceridi di trentaquattro oli monovarietali francesi, di due oli monovarietali di varietà straniere coltivate in Francia e di otto DO e contribuisce al miglioramento della conoscenza degli stessi. I risultati fanno parte della banca dati AGTG 33 [18] il cui insieme sarà nella II parte dello studio oggetto di un originale trattamento informatico che permetterà un'interpretazione visiva e rapida dei dati.

2. MATERIALI E METODI

2.1. Materiali

I campioni di oli di oliva vergini monovarietali (n=1009) e garantiti da denominazione (DO) (n=1026) provengono dall'*Association Française Interprofessionnelle de l'Olive (AFIDOL)*, Aix-en-Provence, Francia e dal *Service Commun des Laboratoires (SCL)* di Marsiglia, Francia. I campioni sono stati prelevati nel corso di 10 anni successivi di raccolta (2001-2010).

La **Figura 1** indica i principali luoghi di impianto delle diverse varietà e delle DO.

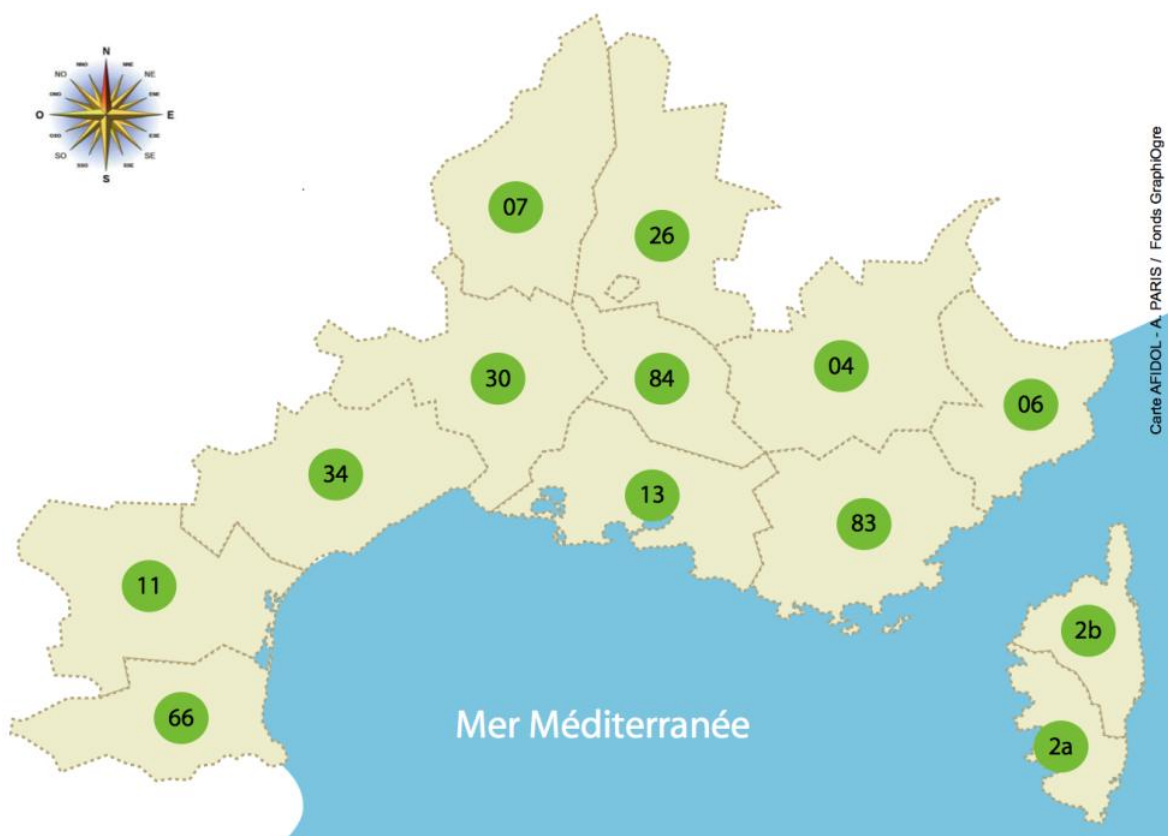


Figura 1. Luoghi di principale impianto delle diverse varietà francesi.

Départements : 04 : Alpes de Haute-Provence ; 06 : Alpes Maritimes ; 07 : Ardèche ; 11 : Aude ; 13 : Bouches-du-Rhône ; 2a et 2b : Corse ; 26 : Drome ; 30 : Gard ; 34 : Hérault ; 66 : Pyrénées Orientales ; 83 : Var ; 84 : Vaucluse.

Variétés : Aglandau (04, 13, 84), Aubenc (07), Baguet (07), Bé-dé-Cézé (07), Blanche de Paysac (07), Brun (83), Cailletier (06), Clermontaise (34), Coucourelle (83), Cayanne (13), Cayet roux (83), Cayon (83), Dent de Verrat (06), Grassois (83), Grossane (13), Lucques (34), Négrette (30), Olivière (11, 34, 66), Petit ribier (83), Petite noire (06), Petite violette (07), Pointue de l'Ardèche (07), Picholine du Languedoc (13, 30, 2a et 2b), Rougette de l'Ardèche (07), Rougette de l'Hérault (34), Roussette du Var (83), Sabine (2a et 2a), Salonenque (13), Tanche (26, 83), Tripue (06), Verdale 13 ou Verdale des Bouches-du-Rhône (13), Verdale 34 ou Verdale de l'Hérault (34), Verdale 66 ou Verdale de Millas (66).

2.2. Preparazione e analisi degli esteri metilici di acidi grassi

120 mg di olio di oliva vergine in 2 ml di isoottano vengono transesterificati a freddo mediante soluzione di potassa metanolica 2M (1 mL). La miscela di reazione viene agitata su vortex per 2 min, poi centrifugata. Al surnatante contenente gli esteri metilici di acido grasso vengono aggiunti 2 mL di isoottano. Un'aliquota viene prelevata per l'analisi. Le analisi sono effettuate con un cromatografo Perkin-Elmer Autosystem 9000XL dotato di iniettore split/splitless ($T=250^{\circ}\text{C}$), di rilevatore a ionizzazione di fiamma (FID) ($T=250^{\circ}\text{C}$) e di campionatore automatico. La colonna capillare DB WAX (JW) ha le seguenti caratteristiche: $L=60\text{ m}$, $\Phi_{\text{int}}=0,25\text{ mm}$, $e=0,25\text{ }\mu\text{m}$). Il gas di trasporto è l'idrogeno (154 kPa con rapporto di splittaggio di 1 a 70). La

programmata di temperatura del forno è: 13 min a 200°C , $200^{\circ}\text{C} - 230^{\circ}\text{C}$ a $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 17 min a 230°C . Tutte le analisi sono effettuate in duplicato. L'identificazione degli esteri metilici di acidi grassi è la stessa effettuata in un precedente lavoro [5, 17]. Le percentuali di acidi grassi sono state determinate mediante normalizzazione interna senza tenere conto dei fattori di risposta e considerando soltanto gli acidi grassi in quantità superiore allo 0,01%. Un campione di riferimento, proveniente dal circuito di analisi di riconoscimento dei laboratori, organizzato dal Consiglio Oleicolo Internazionale (COI), viene analizzato sistematicamente prima di ogni serie di analisi al fine di validare i risultati. I coefficienti di variazione, calcolati su 60 analisi dello stesso campione, sono inferiori al 5% per gli acidi grassi principali e inferiori al 10% per alcuni acidi grassi minori [17].

2.3. Analisi dello squalene

Lo squalene viene determinato al momento dell'analisi degli esteri metilici di acidi grassi mediante normalizzazione interna senza tenere conto della differenza di coefficienti di risposta tra gli esteri metilici di acidi grassi e lo squalene.

2.4. Analisi dei trigliceridi

I trigliceridi vengono analizzati con l'aiuto di un cromatografo Merck Model LaChrom dotato di colonna Merck RP-18 Superpher 100 (L=250 mm, d_i = 4 mm), con termostato a 28°C, e di rilevatore rifrattometrico Merck L-7490. Vengono iniettati 10 µL di soluzione di trigliceridi al 5% (p/v) nel propionitrile (CHEM-LAB NV, Belgio) [19] con l'aiuto di un campionatore automatico (Merck L-7200) e di un loop di iniezione da 100 µL. Il solvente di eluizione è costituito da propionitrile con un gradiente lineare di flusso variabile da 0,5 a 1 mL/min durante 47 min. Tutte le analisi sono effettuate in duplicato.

I trigliceridi si separano in funzione del numero di carbonio equivalente (ECN) definito dal rapporto $CN-2n$. "CN" rappresenta il numero totale di atomi di carbonio delle catene aciliche e "n" il numero totale di doppi legami delle catene aciliche. L'identificazione dei trigliceridi è stata realizzata con l'aiuto dei dati della letteratura [20] e dopo l'integrazione dei picchi in cromatografia liquida e analisi dei loro esteri metilici [17].

Non disponendo di valori per un campione di riferimento, ne è stato creato uno realizzando una carta di controllo che prende come riferimento i valori medi ottenuti per i trigliceridi [17]. I coefficienti di variazione, calcolati su 33 analisi, sono inferiori al 5% per i trigliceridi presenti in misura superiore al 2%. Per i trigliceridi il cui contenuto è compreso tra 1 e 2%, i coefficienti di variazione sono inferiori al 10% [17].

2.5. Indici medi

Sono stati calcolati quattro indici medi che caratterizzano gli OOV, definiti di seguito:

- l'indice di monoinsaturazione (**IMI**) è il rapporto tra la somma degli acidi grassi monoinsaturi e la somma degli acidi grassi saturi;

- L'indice di polinsaturazione (**IPI**) è il rapporto tra gli acidi grassi polinsaturi e la somma degli acidi grassi saturi;

- L'indice di insaturazione totale (**IIT**) è il rapporto tra gli acidi grassi mono e polinsaturi e la somma degli acidi grassi saturi;

- L'indice di disparità (**Iimp**) è il rapporto tra la somma degli acidi grassi dispari a 17 atomi di carbonio e la somma degli acidi pari, moltiplicato per 100.

2.6. Nomenclatura

Acidi grassi: acido palmitico (16:0), (acido esadecanoico); acido ipogeico (16:1ω9), (acido 7-esadecenoico); acido palmitoleico (16:1ω7) (acido 9-esadecenoico); acido margarico (17:0), (acido eptadecanoico); acido margaroleico (17:1ω8), (acido 9-eptadecenoico); acido oleico (18:1ω9), (acido 9-ottadecenoico); acido cis-vaccenico (18:1ω7), (acido 11-ottadecenoico); acido linoleico (18:2ω6), (acido 9,12-ottadecadienoico); acido linolenico (18:3ω3), (acido 9,12,15-ottadecatrienoico); acido arachidico (20:0), (acido eicosanoico); acido gondoico (20:1ω9), (acido 11-eicosenoico) [13]; acido beenico (22:0), (acido docosanoico); acido lignocerico (24:0), (acido tetracosanoico).

Trigliceridi. I trigliceridi sono designati dalle lettere corrispondenti all'abbreviazione degli acidi grassi che sono fissati sul glicerolo: P, palmitil; Po, palmitoleil; S, stearil; O, oleil; L, linoleil; Ln, linolenil; A, arachidil.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Tutti i campioni studiati possiedono gli stessi quattordici acidi grassi (**Tabelle 1a, 1b e 2**). Le percentuali variano all'interno delle varietà e da una varietà all'altra. Le variazioni intravarietalì possono essere attribuite a diversi parametri ambientali e di coltura: terreno, condizioni climatiche, metodi colturali, maturazione delle olive... Le variazioni intervarietali derivano da differenze genetiche. Le **Tabelle 1a e 1b** forniscono i valori medi di ciascuno degli acidi grassi presenti in misura superiore allo 0,01% e i quattro indici medi IMI, IPI, IIT e Iimp.

Tabella 1°. Composizione media in acidi grassi¹ (%) e squalene di oli di oliva vergini provenienti da 14 varietà di interesse generale

Acidi grassi	Aglandau	Bouteillan	Caillietier	Cayanne	Cayet roux	Cayon	Grossane	Lucques	Olivière	PicholineL	Salonenque	Tanche	Verdale 13	Verdale 34
	n=128	n=63	n=163	n=12	n=4	n=14	n=25	n=21	n=32	n=107	n=52	n=151	n=5	n=11
16 :0	12,78	12,02	10,88	11,14	12,80	10,29	14,19	11,98	11,96	10,75	14,58	8,43	13,13	12,70
16 :1ω9	0,14	0,13	0,10	0,17	0,10	0,20	0,11	0,14	0,14	0,13	0,12	0,15	0,10	0,14
16 :1ω7	1,03	0,63	0,63	0,71	0,89	0,94	1,75	0,86	1,42	0,58	1,07	0,39	1,00	0,88
17 :0	0,17	0,13	0,05	0,05	0,12	0,05	0,05	0,15	0,11	0,06	0,07	0,05	0,05	0,14
17 :1ω8	0,34	0,21	0,10	0,12	0,34	0,09	0,12	0,28	0,28	0,10	0,12	0,08	0,09	0,26
18 :0	2,48	2,53	2,13	1,76	1,43	2,12	1,94	2,34	1,75	2,24	2,60	2,66	2,04	2,02
18 :1ω9	71,97	68,24	75,55	75,09	66,70	78,83	69,26	72,91	74,43	73,73	64,13	79,51	65,12	68,44
18 :1ω7	2,49	1,96	2,13	20,51	3,26	2,25	3,33	2,21	3,49	1,84	2,46	1,47	2,81	2,43
18 :2ω6	7,19	12,28	6,99	6,86	12,92	3,82	7,70	7,53	4,04	8,92	13,38	5,81	14,21	11,51
18 :3ω3	0,60	0,96	0,60	0,60	0,64	0,63	0,71	0,73	0,69	0,84	0,59	0,61	0,67	0,79
20 :0	0,40	0,43	0,37	0,38	0,30	0,36	0,38	0,40	0,31	0,36	0,44	0,38	0,36	0,33
20 :1ω9	0,25	0,30	0,31	0,40	0,33	0,26	0,29	0,32	0,27	0,32	0,25	0,31	0,25	0,21
22 :0	0,12	0,13	0,12	0,15	0,12	0,22	0,12	0,11	0,08	0,09	0,13	0,10	0,10	0,10
24 :0	0,05	0,06	0,05	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	0,04	0,05	0,07	0,04	0,05	0,04
Squal.	0,81	0,93	0,43	0,50	0,87	0,57	0,91	0,46	0,65	0,70	0,64	0,92	1,01	0,75
IMI	4,77	4,71	5,78	5,83	4,86	6,45	4,46	5,12	5,66	5,65	3,79	6,99	4,40	4,72
IPI	0,49	0,87	0,56	0,55	0,92	0,35	0,50	0,55	0,33	0,72	0,78	0,55	0,94	0,80
IIT	5,25	5,58	6,34	6,38	5,78	6,80	4,96	5,67	5,99	6,37	4,56	7,54	5,34	5,52
limp	3,21	2,19	1,06	1,28	3,11	1,11	1,02	2,81	2,73	1,14	1,05	1,06	0,93	2,58

¹ Determinata sotto forma di esteri metilici, % di aree degli acidi grassi totali

Tabella 1b. Composizione media in acidi grassi ¹ (%) e squalene di oli di oliva vergini provenienti da 22 varietà di interesse locale

Acidi grassi	Aubenc	Arbérine F ²	Arbousane F ²	Baguet	Bé-de-Cézé	Blanche de Paysac	Brun	Clermontaise	Coucourelle	Dent de Verrat	Grassois	Négrette	Petit ribier	Petite noire	Petite violette	Pointue 07 ³	Rougette 07 ³	Rougette 34 ⁴	Roussette 83 ⁶	Sabine	Tripe	Verdale 66 ⁵
	n=5	n=38	n=10	n=3	n=6	n=6	n=27	n=4	n=5	n=5	n=3	n=27	n=19	n=5	n=3	n=3	n=27	n=13	n=5	n=9	n=5	n=77
16 :0	10,46	14,22	12,88	13,76	13,66	11,18	12,53	11,67	14,06	12,71	11,86	9,88	11,24	12,52	8,13	12,89	11,76	10,24	10,78	11,22	13,70	11,00
16 :1ω9	0,10	0,14	0,08	0,12	0,14	0,11	0,14	0,13	0,16	0,10	0,13	0,14	0,06	0,12	0,13	0,14	0,15	0,14	0,09	0,18	0,08	0,10
16 :1ω7	0,51	1,51	1,12	1,51	1,12	0,54	1,39	0,75	1,66	1,20	0,72	0,61	0,60	0,061	0,51	0,75	1,05	0,63	0,60	0,057	1,43	0,52
17 :0	0,04	0,11	0,13	0,04	0,04	0,05	1,12	0,18	0,09	0,05	0,04	0,13	0,05	0,04	0,16	0,14	0,05	0,12	0,15	0,05	0,05	0,06
17 :1ω8	0,07	0,23	0,28	0,09	0,07	0,09	0,24	0,27	0,22	0,10	0,08	0,22	0,09	0,09	0,25	0,25	0,09	0,30	0,24	0,06	0,09	0,09
18 :0	2,86	1,75	2,11	1,30	2,20	2,36	2,03	2,81	1,53	2,21	1,81	3,68	1,97	1,78	2,75	2,43	2,70	1,56	2,78	2,54	1,74	3,13
18 :1ω9	78,08	69,39	74,49	71,43	68,12	72,66	70,68	71,08	68,54	74,31	75,13	73,57	76,05	72,45	82,30	71,71	72,46	72,97	77,63	71,55	68,49	74,88
18 :1ω7	1,71	3,48	2,86	3,91	2,63	2,04	2,85	2,11	3,75	2,56	2,81	1,91	2,11	2,68	1,32	2,14	2,16	2,14	1,61	1,64	3,06	1,73
18 :2ω6	4,92	7,78	4,54	6,54	10,16	9,57	8,76	9,37	8,53	5,48	6,01	8,12	6,39	8,23	2,86	8,20	8,10	10,49	4,62	10,45	9,94	6,99
18 :3ω3	0,38	0,53	0,57	0,76	1,08	0,64	0,55	0,67	0,57	0,55	0,70	0,87	0,63	0,67	0,71	0,54	0,62	0,69	0,61	0,91	0,68	0,58
20 :0	0,44	0,38	0,41	0,23	0,38	0,37	0,34	0,47	0,35	0,35	0,30	0,44	0,34	0,32	0,43	0,40	0,44	0,28	0,42	1,40	0,33	0,49
20 :1ω9	0,24	0,30	0,30	0,22	0,22	0,26	0,23	0,28	0,36	0,22	0,28	0,28	0,30	0,32	0,31	0,23	0,25	0,29	0,28	0,27	0,26	0,25
22 :0	0,14	0,12	0,16	0,07	0,13	0,10	0,10	0,14	0,12	0,12	0,09	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,13	0,09	0,14	0,09	0,12	0,13
24 :0	0,06	0,06	0,06	0,04	0,05	0,04	0,04	0,06	0,06	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,04	0,05	0,06	0,04	0,05
Squa.⁷	0,92	0,43	0,43	0,68	0,73	0,75	0,33	0,64	0,94	0,28	0,35	0,73	0,86	0,67	1,00	0,95	0,72	0,63	0,53	0,39	0,97	0,73
IMI	5,78	4,52	5,01	5,01	4,37	5,38	4,94	4,86	4,58	5,08	5,60	5,40	5,75	5,14	7,30	4,69	5,02	6,18	5,51	5,19	4,62	5,26
IPI	0,38	0,50	0,32	0,47	0,68	0,72	0,61	0,66	0,56	0,39	0,47	0,63	0,51	0,60	0,31	0,54	0,57	0,91	0,36	0,80	0,67	0,541
IIT	6,16	5,02	5,33	5,48	5,05	6,10	5,55	5,51	5,14	5,47	6,07	6,03	6,26	5,74	7,61	5,23	5,59	7,09	5,87	5,99	5,28	5,77
Iimp	0,76	2,02	2,60	0,84	0,68	0,97	2,40	2,96	1,87	0,97	0,83	2,45	0,96	0,90	3,53	2,41	0,92	3,38	2,67	0,74	0,86	1,01

¹ Determinata sotto forma di esteri metilici, % di aree degli acidi grassi totali² Varietà straniere impiantate in Francia; ³ 07: **Ardèche**; ⁴ 34: **Hérault**; ⁵ 66: **Pirineos Orientales**; ⁶ 83: **Var**;⁷ Escua.: **squaleno****Tabella 2.** Composizione media in acidi grassi ¹ (%) di oli di oliva vergini provenienti da 8 denominazioni d'origine francesi

Acidi grassi	Aix-en-Provence	Corse	Haute-Provence	Nice	Nîmes	Nyons	Provence	Vallée des Baux de Provence
	n=181	n=35	n=141	n=163	n=70	n=151	n=87	n=198
16 :0	13.78	12.76	11.76	10.73	10.82	8.43	12.24	14.12
16 :1ω9	0.12	0.11	0.14	0.10	0.13	0.15	0.13	0.12
16 :1ω7	1.06	0.94	0.88	0.61	0.60	0.39	0.91	1.13
17 :0	0.12	0.04	0.18	0.05	0.06	0.05	0.12	0.08
17 :1ω8	0.21	0.08	0.35	0.10	0.10	0.08	0.22	0.14
18 :0	2.57	2.09	2.41	2.10	2.35	2.68	2.52	2.54
18 :1ω9	68.05	72.38	73.89	75.88	73.95	79.48	71.56	65.71
18 :1ω7	2.45	2.63	2.29	2.10	1.87	1.47	2.27	2.55
18 :2ω6	10.17	7.46	6.68	6.87	8.46	5.83	8.55	12.12
18 :3ω3	0.61	0.69	0.59	0.60	0.83	0.61	0.65	0.64
20 :0	0.43	0.37	0.39	0.37	0.37	0.38	0.40	0.43
20 :1ω9	0.25	0.30	0.26	0.32	0.31	0.31	0.26	0.25
22 :0	0.12	0.11	0.12	0.12	0.09	0.10	0.13	0.12
24 :0	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.06
Squa.²	0.72	0.55	0.82	0.44	0.69	0.91	0.75	0.71
IMI	4.23	4.96	5.22	5.89	5.57	6.99	4.89	4.03
IPI	0.63	0.53	0.49	0.56	0.67	0.55	0.60	0.73
IIT	4.86	5.49	5.71	6.44	6.25	7.54	5.49	4.76
Iimp	1.92	0.83	3.53	1.09	1.19	1.04	2.19	1.29

¹ determinata sotto forma di esteri metilici, % di aree degli acidi grassi totali² Squalene

Gli acidi oleico (18:1 ω 9), palmitico (16:0), linoleico (18:2 ω 6) e stearico (18:0) sono i principali acidi grassi che si trovano comunemente negli OOV. Gli isomeri mono-insaturi degli acidi a sedici atomi di carbonio (ipogeico, 16:1 ω 9; palmitoleico, 16:1 ω 7) e diciotto atomi di carbonio (oleico, 18:1 ω 9; cis-vaccenico, 18:1 ω 7), vengono in questo studio considerati a parte, diversamente dalla norma commerciale del COI [21] e dal regolamento europeo che li conteggia insieme [22]. Questo

approccio più rigoroso è utile per la distinzione delle varietà e delle DO poiché i vari acidi grassi minori sono marker per alcune di esse.

La **Figura 2** rappresenta gli indici medi di ogni varietà e di ogni DO nonché gli indici medi delle trentasei varietà e delle otto DO determinati a partire da 2035 campioni.

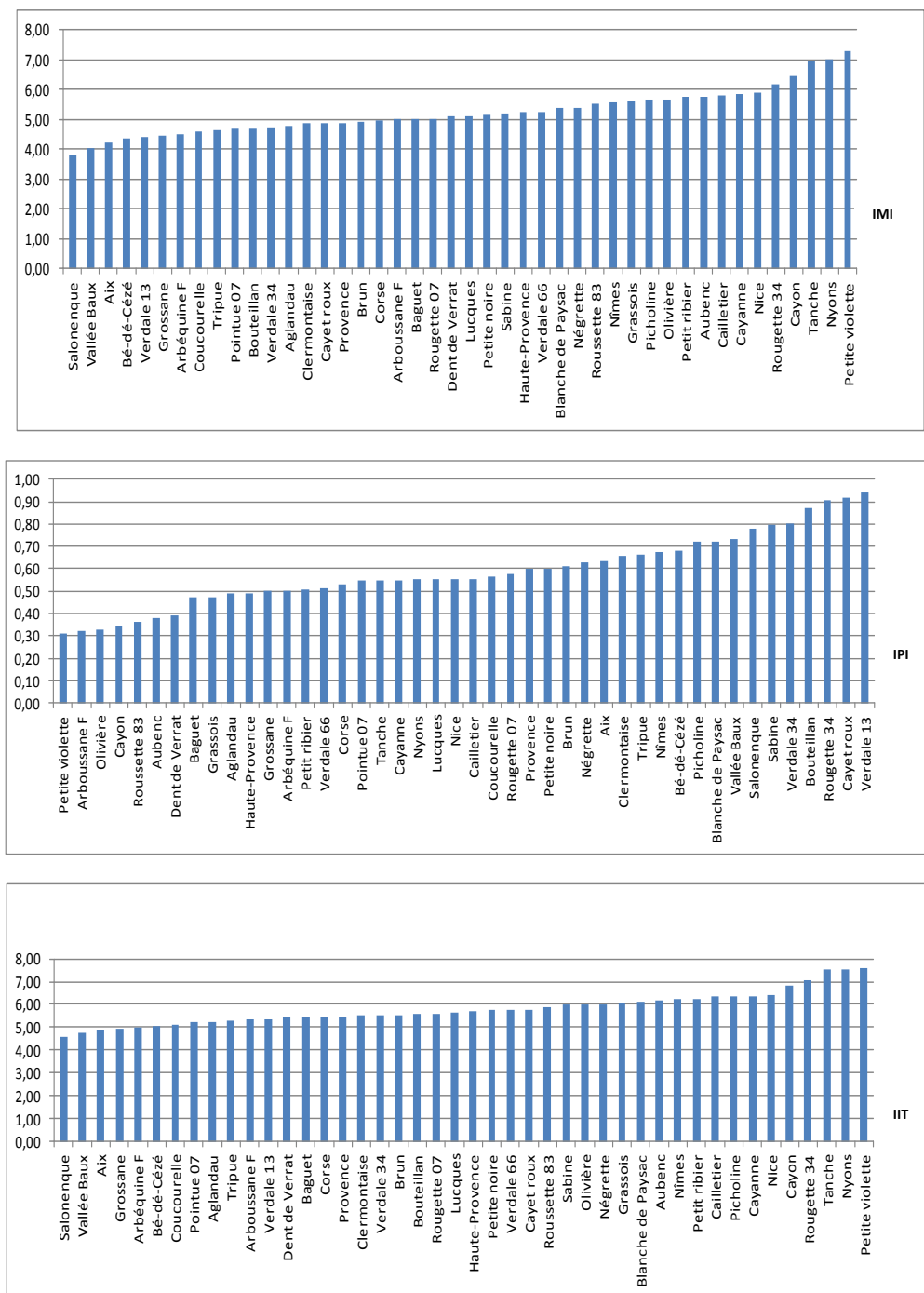


Figura 2. Classificazione delle varietà e delle DOP in funzione degli quattro indici.

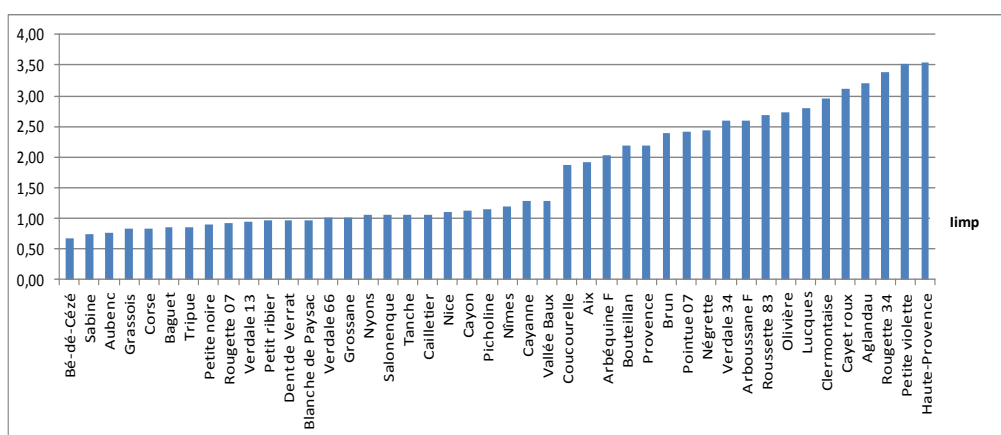


Figura 2 (cont.). Classificazione delle varietà e delle DOP in funzione degli quattro indici.

L'IMI e l'IIT, dominati rispettivamente dal contenuto di acido oleico (18:1ω9) e di acido linoleico (18:2ω6), sono i più scarsi (3,79 e 4,56) per la 'Salonenque' e i più elevati (7,30 e 7,61) per la 'Petite Violette'. L'IPI, correlato principalmente alla percentuale di acido linoleico (18:2ω6), è minimo (0,31) per la 'Petite Violette' e massimo (0,94) per la 'Verdale 13'. L'imp è direttamente legato alla % di acidi margarico (17:0) e margaroleico (17:1ω8), la 'Bé-dé-Cézé' evidenzia l'imp più basso (0,68) contrariamente alla 'Petite Violette' in cui risulta il più elevato (3,53). La classificazione delle DO in base agli indici deve essere simile alle varietà di cui sono costituite, soprattutto sono costituite da una varietà prevalente o ultraprevalente. Così, le DOP *Nyons* e *Nice*, costituite al 95% dalle varietà 'Tanche' e 'Caillietier', possiedono indici identici alla rispettiva varietà. Nello stesso modo, la DOP *Nîmes* in cui domina la varietà *Picholine* presnetta una classificazione in base all'indice simile alla varietà dominante. La varietà 'Aglandau', principale

varietà francese, è caratterizzata da un indice di disparità tra i più elevati per le varietà francesi studiate. Questa varietà è prevalente nelle DOP Haute-Provence (~80%) e Aix-en-Provence (~50%) mentre è presente in percentuale più ridotta nella DOP Vallée des Baux (~15%). I l'imp di queste tre DOP decrescono dalla DOP Haute-Provence (3,53) passando per la DOP Aix-en-Provence (1,92) per arrivare alla DOP Vallée des Baux de Provence (1,29). La DOP Corse e la DOC Provence, costituite da varietà diverse, hanno indici IMI, IPI e IIT simili. Differiscono per il l'imp, più elevato nella DOC Provence che nella DOC Corse, a causa della presenza di Aglandau nella DOC Provence. I quattro indici permettono di classificare rapidamente i diversi oli; non sono però sufficienti per identificarli formalmente.

Il contenuto di squalene per l'insieme delle varietà e delle DO è più scarso per la *Brun* (0,33%) e più elevato per la 'Verdale 13' (1,01%).

La composizione in trigliceridi delle 36 varietà e delle otto DO è riassunta nelle **Tabelle 3a, 3b e 4**.

Tabella 3a. Composizione media di trigliceridi¹ (%) negli oli d'oliva vergini provenienti da 14 varietà di interesse generale

Trigliceridi	Aglandau	Bouteillan	Caillletier	Cayanne	Cayet roux	Cayon	Grossane	Lucques	Olivière	PicholineL	Salonenque	Tanche	Verdale 13	Verdale 34
	n=128	n=63	n=163	n=12	n=4	n=14	n=25	n=21	n=32	n=107	n=52	n=151	n=5	n=11
LLL	0,09	0,41	0,06	0,09	0,22	0,06	0,09	0,10	0,07	0,07	0,31	0,06	0,41	0,20
OLnL	0,19	0,56	0,20	0,21	0,38	0,14	0,27	0,25	0,13	0,19	0,32	0,17	0,48	0,49
PLnL	0,05	0,15	0,05	0,05	0,13	0,03	0,07	0,06	0,03	0,05	0,11	0,03	0,10	0,12
LOL	1,42	3,99	1,36	1,51	4,24	0,68	1,51	1,66	0,79	1,19	4,05	1,25	4,80	3,31
OLnO	1,44	1,91	1,49	1,57	1,64	1,73	1,86	1,77	1,57	1,47	1,30	1,59	1,78	2,03
PLL	0,51	1,21	0,40	0,46	1,07	0,23	0,67	0,49	0,33	0,37	1,66	0,21	1,68	1,14
PLnO	0,75	0,97	0,63	0,65	0,78	0,62	0,92	0,85	0,73	0,63	0,72	0,47	0,81	1,20
LOO	11,60	17,10	12,84	12,23	19,61	7,90	11,92	13,25	6,99	11,32	16,94	12,11	18,87	17,12
PoOO	2,05	1,28	1,35	1,59	1,19	2,20	3,15	1,66	3,08	1,23	1,53	0,98	1,79	1,57
PLO	5,62	7,8/2	4,85	5,22	8,80	2,97	6,49	5,48	3,07	4,67	10,15	3,26	10,06	8,67
PoOP	1,34	0,69	0,53	0,75	1,00	0,79	1,51	1,09	1,63	0,53	0,79	0,28	0,77	0,98
PLP	0,57	0,95	0,36	0,53	0,89	0,21	0,69	0,44	0,25	0,43	1,22	0,18	1,19	0,97
OOO	41,16	34,87	47,71	45,15	34,59	52,36	37,92	42,90	48,94	48,28	29,94	54,29	30,03	33,74
SLO	0,78	1,18	0,62	0,58	0,62	0,32	0,54	0,58	0,28	0,53	1,16	0,79	1,11	1,03
POO	22,27	18,61	20,29	21,56	18,99	21,01	23,56	21,04	23,25	21,30	21,13	17,17	19,09	19,71
POP	3,87	3,18	2,81	3,25	3,33	2,80	4,03	3,60	3,70	3,17	4,00	1,98	3,19	3,34
SOO	3,81	3,27	3,39	2,88	1,82	3,68	2,74	3,50	3,05	3,29	3,25	4,39	2,53	2,78
SOP	0,97	0,79	0,70	0,61	0,43	0,67	0,76	0,86	0,68	0,76	1,01	0,64	0,71	0,66
POA	0,48	0,47	0,48	0,45	0,26	0,46	0,42	0,47	0,42	0,47	0,42	0,50	0,31	0,36

¹ % di aree dei trigliceridi totali**Tabella 3b.** Composizione media dei trigliceridi¹ (%) degli oli d'oliva vergini provenienti da 22 varietà di interesse locale

Triglicérides	Aubenc	Arbéquine F ²	Arbousseane F ²	Baguet	Bé-dé-Cézé	Blanche de Paysac	Brun	Clermontaise	Coucourelle	Dent de Verrat	Grassois	Négrette	Petit ribier	Petite noire	Petite violette	Pointue 07 ³	Rougette 07 ³	Rougette 34 ⁴	Roussette 83 ⁶	Sabine	Tripue	Verdale 66 ⁵
	n=5	n=38	n=10	n=3	n=6	n=6	n=27	n=4	n=5	n=5	n=3	n=27	n=19	n=5	n=3	n=3	n=27	n=13	n=5	n=9	n=5	n=77
LLL	0,02	0,07	0,05	0,06	0,16	0,12	0,14	0,16	0,08	0,07	0,13	0,13	0,07	0,12	0,04	0,11	0,13	0,24	0,10	0,20	0,17	0,10
OLnL	0,11	0,18	0,14	0,31	0,51	0,29	0,28	0,32	0,22	0,18	0,27	0,34	0,19	0,23	0,10	0,30	0,25	0,48	0,15	0,45	0,29	0,22
PLnL	0,02	0,04	0,03	0,07	0,14	0,06	0,06	0,09	0,07	0,04	0,07	0,08	0,05	0,05	0,02	0,07	0,06	0,09	0,03	0,10	0,07	0,06
LOL	0,88	1,59	0,75	1,39	2,50	2,56	2,24	2,34	1,89	1,08	1,30	1,87	1,19	2,00	0,32	1,97	1,84	3,38	0,98	3,27	2,87	1,58
OLnO	1,22	1,60	1,41	2,31	2,42	1,56	1,88	1,62	1,81	1,64	1,87	2,04	1,47	1,64	1,69	1,70	1,67	1,98	1,58	1,98	1,82	1,37
PLL	0,26	0,63	0,23	0,50	0,91	0,68	0,80	0,69	0,74	0,43	0,42	0,51	0,37	0,56	0,09	0,64	0,63	0,84	0,27	0,85	1,16	0,47
PLnO	0,43	0,78	0,68	1,13	1,21	0,62	0,86	0,76	0,91	0,68	0,88	0,76	0,63	0,69	0,54	0,86	0,67	0,84	0,60	0,83	0,97	0,56
LOO	10,43	12,41	8,76	11,94	14,65	16,35	13,87	14,72	13,66	10,30	11,29	13,45	11,32	14,37	5,92	14,56	13,36	17,90	8,59	17,06	14,18	12,15
PoOO	1,37	2,69	2,45	3,23	1,96	1,23	2,70	1,60	2,82	2,81	1,64	1,31	1,23	1,33	1,28	1,70	2,22	1,40	1,45	1,18	2,39	1,30
PLO	3,82	6,65	4,03	6,01	7,73	6,23	6,72	6,70	7,34	4,60	4,88	5,22	4,67	6,53	1,91	7,01	5,89	6,56	3,11	6,78	8,24	5,08
PoOP	0,48	1,53	1,46	1,52	0,89	0,44	1,39	0,93	1,52	1,22	0,63	0,77	0,53	0,52	0,86	1,10	0,75	0,96	0,78	0,43	1,24	0,62
PLP	0,40	0,74	0,42	0,56	0,98	0,67	0,62	0,67	0,59	0,41	0,40	0,44	0,43	0,68	0,14	0,69	0,42	0,60	0,22	0,58	1,13	0,52
OOO	49,69	38,59	44,92	39,82	35,27	42,39	39,48	39,37	36,52	44,85	18,43	44,08	48,28	41,70	60,17	38,54	43,34	40,95	51,31	38,87	34,62	44,30
SLO	0,70	0,51	0,48	0,32	0,89	1,15	0,69	1,09	0,42	0,52	0,42	1,33	0,53	0,63	0,42	0,99	0,86	0,74	0,55	1,04	0,51	1,14
POO	20,99	23,82	24,18	24,13	21,45	18,47	21,26	19,98	24,76	22,91	20,77	17,71	21,30	21,75	17,44	21,12	20,72	17,05	21,00	18,97	21,78	20,76
POP	2,96	4,27	4,03	3,74	3,70	2,60	3,03	3,26	4,11	3,61	2,74	2,64	3,17	3,44	2,37	3,80	2,73	2,64	2,89	2,76	3,43	2,86
SOO	4,88	2,56	3,64	2,16	3,23	3,39	3,07	4,29	2,23	3,44	2,78	5,76	3,29	2,63	5,22	3,43	4,13	2,30	4,41	3,49	2,36	5,00
SOP	1,06	0,76	0,95	0,53	0,90	0,77	0,72	1,02	0,54	0,86	0,67	1,03	0,76	0,59	0,79	0,94	0,86	0,54	0,75	0,60	0,65	1,04
POA	0,59	0,43	0,60	0,27	0,42	0,41	0,43	0,60	0,40	0,51	0,40	0,54	0,47	0,37	0,69	0,46	0,55	0,33	0,55	0,36	0,38	0,50

¹ % di aree dei trigliceridi totali² Varietà straniera impiantate in Francia; ³ 07 Ardèche; ⁴ 34: Hérault; ⁵ 66: Pirenei orientali; ⁶ 83: Var;

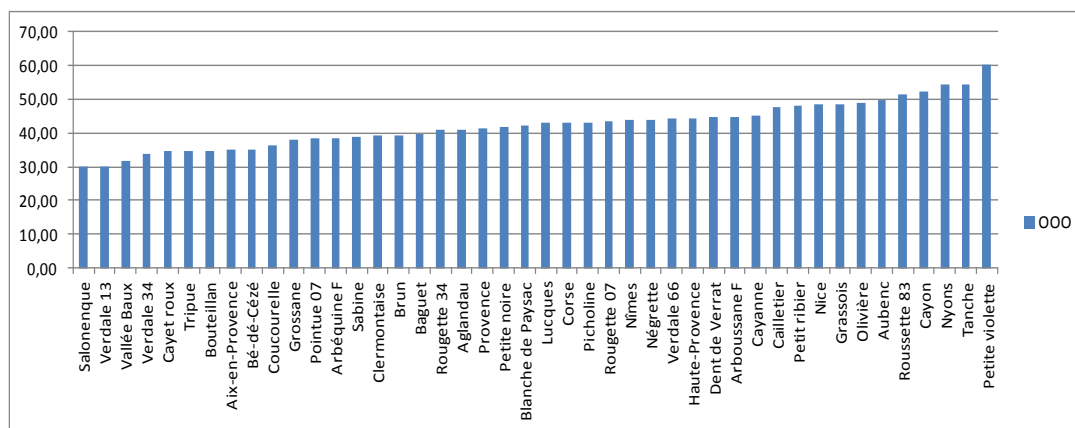
Tabella 4. Composizione media di trigliceridi¹ (%) negli oli d'oliva vergini provenienti da 8 DOP francesi

Trigliceridi	Aix-en-Provence n=181	Corse n=35	Haute-Provence n=141	Nice n=163	Nîmes n=70	Nyons n=151	Provence n=87	Vallée des Baux de Provence n=198
LLL	0.20	0.09	0.08	0.06	0.15	0.06	0.13	0.29
OLnL	0.30	0.23	0.18	0.20	0.36	0.17	0.24	0.36
PLnL	0.08	0.07	0.04	0.05	0.08	0.03	0.07	0.11
LOL	2.78	1.46	1.34	1.36	2.26	1.25	2.05	3.63
OLnO	1.61	1.52	1.48	1.51	1.81	1.58	1.47	1.72
PLL	1.08	0.53	0.43	0.39	0.58	0.21	0.67	1.52
PLnO	0.84	0.74	0.74	0.61	0.73	0.46	0.70	0.89
LOO	14.65	11.92	11.83	13.85	14.48	12.11	13.44	15.91
PoOO	1.98	1.86	1.90	1.31	1.32	0.98	1.79	2.06
PLO	7.92	5.82	5.10	4.78	5.49	3.30	6.45	9.37
PoOP	1.06	0.87	1.23	0.52	0.57	0.28	1.00	1.07
PLP	0.88	0.62	0.43	0.36	0.49	0.19	0.74	1.16
OOO	35.21	43.01	44.39	18.32	43.98	54.20	41.48	31.85
SLO	1.06	0.69	0.75	0.63	0.91	0.79	0.98	1.19
POO	21.56	21.62	21.69	20.13	18.90	17.11	19.42	20.27
POP	3.73	3.67	3.38	2.74	2.85	1.99	3.35	3.67
SOO	3.30	3.29	3.76	3.33	3.67	4.44	3.95	3.24
SOP	0.92	0.83	0.85	0.67	0.78	0.66	0.97	0.95
POA	0.43	0.50	0.48	0.49	0.44	0.50	0.55	0.43

¹ determinata sotto forma di esteri metilici, % di aree dei trigliceridi totali

Sono stati identificati diciannove trigliceridi [5, 17], ma esistono co-eluzioni di determinati trigliceridi con trigliceridi minori; ciò è imputabile alle difficoltà di separazione che si hanno con l'analisi dei trigliceridi in HPLC. Tutti gli oli possiedono quattro trigliceridi principali: trioleina (OOO), dioleilpalmitina (POO), dioleiloleina (OLO) e linoleiloleilpalmitina (PLO). Si accompagnano a percentuali più ridotte di

dioloilstearina (SOO), di oleildipalmitina (POP) e di dinoleilolenina (LLO) e anche di trigliceridi minori. Le percentuali dei trigliceridi variano all'interno delle varietà e da una varietà all'altra come avviene per gli acidi grassi. La **Figura 3** fornisce una classificazione delle varietà e delle DO in funzione della percentuale dei quattro trigliceridi maggioritari.

**Figura 3.** Classificazione delle varietà e delle DO in funzione dei quattro trigliceridi maggioritari.

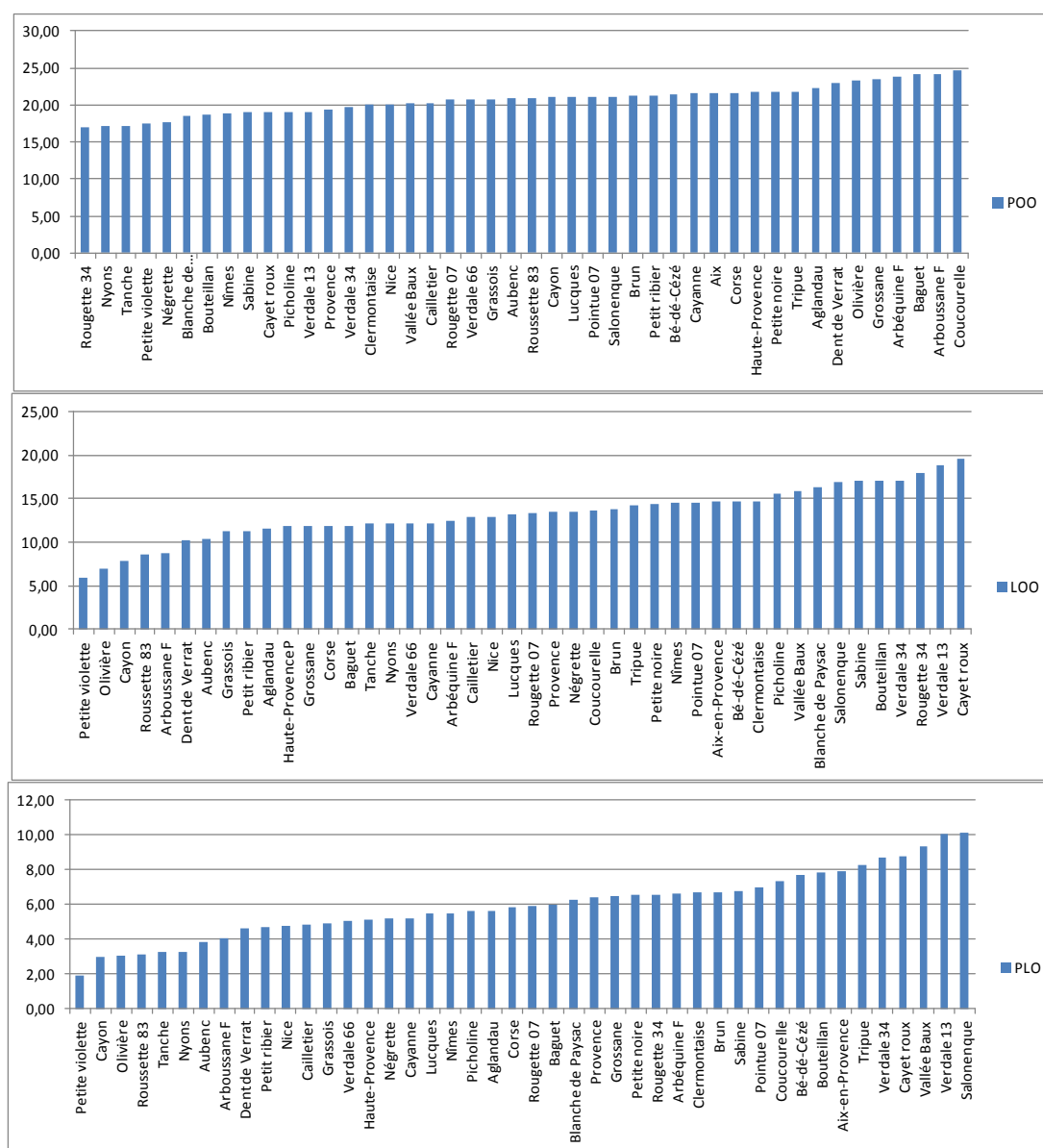


Figura 3 (cont.). Classificazione delle varietà e delle DO in funzione dei quattro trigliceridi maggioritari.

La trioleina (OOO) è il trigliceride maggioritario per tutte le varietà e le DO. La percentuale di OOO medio varia dal 29,94% per la 'Salonenque' al 60,17% per la 'Petite Violette'. La classificazione degli oli in funzione di OOO è molto simile a quella ottenuta con l'IMI e quindi con l'acido oleico (18:1 ∇ 9) (**Figura 2**). La dioleilpalmitina (POO) è il secondo trigliceride principale. La 'Rougette 34' ha la percentuale minore (17,05%) di tutte le varietà e DO mentre la 'Coucourselle' evidenzia la più elevata (24,76%). La linoleiloleilpalmitina (PLO) varia da 1,91 per la 'Petite Violette' a 10,15 per la 'Salonenque'. Le percentuali di POO, LOO e PLO non sono collegate da rapporti semplici con il contenuto di acido palmitico e linoleico. Così, la classificazione mediante percentuali crescenti di

questi trigliceridi non corrisponde esattamente alla classificazione mediante percentuali crescenti di questi due acidi.

L'analisi dei trigliceridi permette di confermare l'analisi degli acidi grassi. Le due determinazioni sono complementari e permettono di ottenere maggiori informazioni sulla composizione lipidica degli oli di oliva vergini rispetto a quelle derivanti dalla sola analisi degli acidi grassi o dei trigliceridi. L'analisi delle componenti principali (ACP) (**Figura 4**), ottenuta a partire dalle 34 variabili misurate, rappresenta in un piano definito dai primi due componenti principali la diversità degli oli delle varietà e delle DO francesi (ossia il 58% della variazione spiegata; PC1, 37% e PC2, 21%).

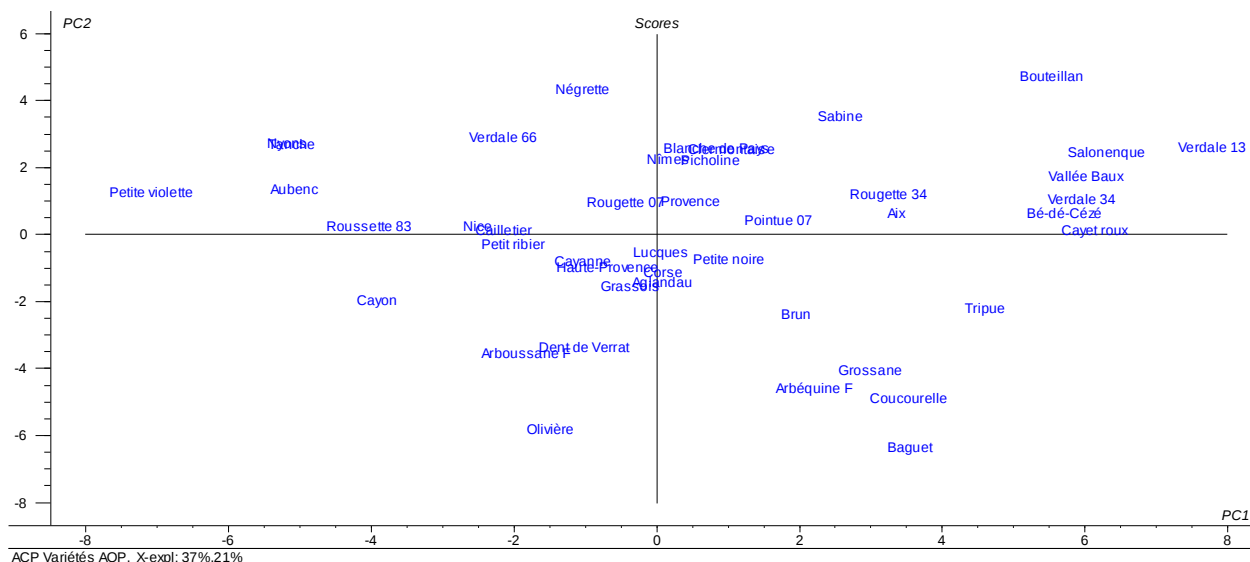


Figura 4. Analisi delle componenti principali (PC1 e PC2) delle 36 varietà e 8 denominazioni d'origine francesi.

Sulla componente principale PC1, le varietà e DO le cui coordinate positive sono più elevate (**Figura 4**), sono correlate con le variabili le cui coordinate positive sono maggiori (**Figura 5**) e nello stesso modo per le coordinate negative. Lo stesso vale per la componente principale PC2. Le variabili più discriminanti sulle componenti principali 1 e 2

sono quelle simili ± 1 (**Figura 5**) . L'ACP permette di confermare le forti analogie precedentemente segnalate tra 'Aglandau' e la DOP Haute-Provence, la 'Cailletier' e la DOP Nice, 'Picholine' e la DOP Nîmes, 'Salonenque' e la DOP Vallée des Baux de Provence, e 'Tanche' e la DOP Nyons.

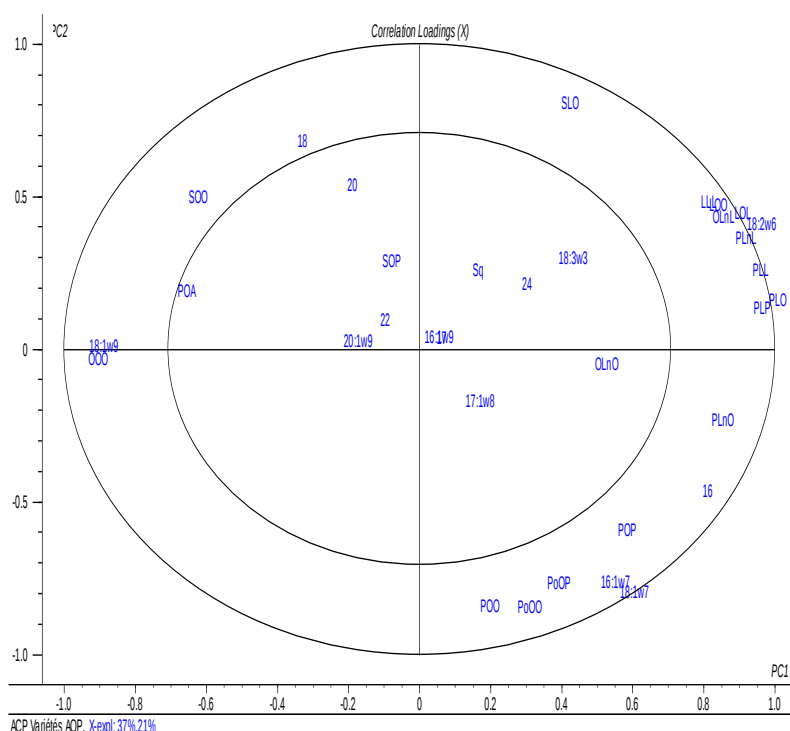


Figura 5. perimetro di correlazione delle variabili nel piano dei componenti principali PC1 e PC2.

La creazione di una banca dati è un prerequisito indispensabile per il controllo dell'origine botanica o geografica degli oli d'oliva (18). A questo stadio, è allora possibile utilizzare un trattamento

chemiometrico dei dati, basato sulla composizione di acidi grassi e di trigliceridi degli oli, che permette in numerosi casi di stabilire l'origine varietale di oli di oliva francesi o la loro

denominazione (DOC, DOP) [5, 16]. I metodi chemiometrici non sono sempre di facile applicazione e necessitano di programmi specifici e di specialisti per interpretare correttamente i risultati. Abbiamo anche cercato di mettere a

punto un metodo semplice, rapido, affidabile e visivo per rispondere alla problematica posta. Nella II parte di questo studio sono illustrati il metodo e le sue applicazioni (23).

4. BIBLIOGRAFIA

- [1] Breton, C., Terral, J.-F., Pinatel, C., Médail, F., Bonhomme, F., & Bervillé, A. (2009). The origins of the domestication of the olive tree. *C. R. Biologies* 332, 1059–1064.
- [2] Moutier N, Pinatel C., Martre A., Roger J. P., Khadari B., Burgevin J. F., Ollivier D., Artaud J., (2004). Identification et caractérisation des variétés d'oliviers cultivées en France (Tome 1). Naturalia Publications, Turriers, France.
- [3] Moutier N, Pinatel C., Martre A., Roger J. P., Khadari B., Burgevin J. F., Ollivier D., Artaud J., (2011). Identification et caractérisation des variétés d'oliviers cultivées en France (Tome 2). Naturalia Publications, Turriers, France.
- [4] Catalogue officiel des espèces et variétés. Rubrique II, Classe 1. <http://www.geves.fr>
- [5] Ollivier D., Artaud J., Pinatel C., Durbec J. P., Guérère M., (2003). Triacylglycerol and fatty acid compositions of French virgin olive oils. Characterisation by chemometrics. *J. Agric. Food Chem.*, 51: 5223-5731
- [6] Ollivier D., Pinatel C., Dupuy N., Guérère M., Artaud J., (2007). Caractérisations sensorielles et chimiques d'huiles d'olive vierges de six AOC françaises. *OCL*, 14, n°2, 116-129.
- [7] Busconi M., Feroni C., Corradi M., Bengiorni C., Cattapan F., Fogher C., (2003). DNA extraction from olive oil and its use in the identification of the production cultivar. *Food Chem.*, 83, 127-134.
- [8] Galtier O., Dupuy N., Le Dréau Y., Ollivier D., Pinatel C., Kister J., Artaud J., (2007) Geographic origins and compositions of virgin olive oils determined by chemometric analysis of NIR spectra. *Analytica Chimica Acta*, 1-2, 136-144.
- [9] Galtier O., Le Dréau Y., Ollivier D., Kister J., Artaud J., Dupuy N., (2008). Lipid compositions and French Registered Designations of Origins of virgin olive oils predicted by chemometric analysis of MIR spectra. *Applied Spectroscopy*, 62(5), 583-590.
- [10] Mannina L., Patumi M., Proietti N., Bassi D., Segre A. L., (2001). Geographical characterization of Italian extra virgin olive oils using high field ¹H NMR spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 2687-2696.
- [11] Vlahof G., Del Re P., Simone N., (2003). Determination of geographical origin of olive oils using ¹³C Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. I Classification of olive oils of the Puglia region with denomination of protected origin. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 5612-5615.
- [12] Forina M., Tiscornia E. (1982). Pattern recognition methods in the prediction of Italian olive oil origine by their fatty acid content. *Ann. Chim.*, 72, 143-155.
- [13] Leardi R., Paganuzzi V. (1987). Characterization of the origin of extravirgin olive oils on the basis of sterol composition and statistical analysis. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 64, 131-136
- [14] Angerosa F., Servili M., Selvaggini R., Taticchi A., Esposto S., Montedoro G. (2004). Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *J. of chromatography A*, 1054, 17-31.
- [15] Guinda A., Lanzon A., Albi T. (1996). Differences in hydrocarbons of virgin olive oils obtained from several olive varieties. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 1723-1726.
- [16] Ollivier D., Artaud J., Pinatel C., Durbec J. P., Guérère M., (2006) Differentiation of french virgin olive oil RDOs by sensory characteristics, fatty acid and triacylglycerol compositions and chemometrics. *Food Chem.*, 97: 382-393.
- [17] Ollivier D., (2006). Compositions en acides gras et en triglycérides d'huiles d'olive vierges françaises (*Olea europaea*, *subsp europaea*). Application à la détermination de leurs origines variétales et géographiques. *Thèse de Doctorat en Sciences*. Université Paul Cézanne (Aix-Marseille III), France.
- [18] Ollivier D., Pinatel C., Ollivier V., Artaud J. (2011). Banque de données AGTG 33. Résultats non publiés.
- [19] Fiebig H. J. (1985). HPLC separation of triglycerides. *Fette Seifen Anstrichmittel*, 84(2), 53-57
- [20] Moreda M., Perez-Camino M.C., Cert A. (2003). Improved method for the determination of triacylglycerols in olive oils by high performance liquid chromatography. *Grasas y Aceites* 54(2), 175-179
- [21] Conseil oléicole International. Norme commerciale applicable à l'huile d'olive et à l'huile de grignons d'olive. 2010, T.15/NC n°5. Principe de Vergara, 154, 28002 Madrid, Espagne
- [22] Règlement (CEE) européen n°2568/91 de la Commission du 11 juillet 1991. Relatif aux caractéristiques des huiles d'olive et des huiles de grignons d'olive ainsi qu'aux méthodes y afférentes. *J.O.C.E.* du 05 septembre 2003.
- [23] Pinatel C., Ollivier D., Ollivier V., Artaud J. (2014). Nouvelle approche pour la détermination de l'origine des huiles d'olive : morphogrammes et morphotypes (Partie. II). *Olivae*, n°119

Nuovo approccio per la determinazione d'origine degli oli d'oliva: morfogrammi e morfotipi (Parte II)

C. Pinatel¹, D. Ollivier², V. Ollivier² e J. Artaud³

¹ Centre Technique de l'Olivier (CTO), Maison des Agriculteurs, 22 avenue Henri-Pontier, 13626 Aix-en-Provence Cedex, Francia.

² Laboratoire de Marseille, Service Commun des Laboratoires, Ministère des Finances, 146 traverse Charles-Susini, 13388 Marseille Cedex 13, Francia.

³ Université d'Aix-Marseille, Faculté des Sciences de Saint Jérôme, Laboratoire LISA, 13397 Marseille cedex 20, Francia.

1. INTRODUZIONE

La prima Denominazione di origine controllata per l'olio d'oliva è stata creata in Francia nel 1994 per la regione di Nyons. Nel 2006, attraverso il regolamento N. 510, la normativa europea ha definito le diciture "Denominazione di origine protetta" (DOP) e "Indicazione geografica protetta" (IGP). Oggi, la produzione olivicola europea dispone di un centinaio di DOP e IGP registrate, e di una decina in fase di registrazione [1]. Inoltre, i paesi olivicoli del Maghreb adottano attualmente Denominazioni di origine per i loro oli di oliva.

Questi tipi di etichettatura sono ancora poco noti ai consumatori. Al fine di ottenere e mantenere la fiducia del consumatore queste denominazioni d'origine devono essere attendibili e significative; devono permettere di identificare senza rischio di errore prodotti che si distinguono dagli altri. Oltre agli strumenti di tracciabilità previsti a monte dalle specifiche connesse con queste denominazioni, si devono poter effettuare verifiche dell'origine direttamente sui prodotti finiti, mediante autocontrollo, controllo esterno o ancora controllo sui luoghi di vendita da parte dei servizi di stato.

Vari lavori hanno dimostrato la possibilità di utilizzare la composizione degli acidi grassi e dei trigliceridi per l'identificazione dell'origine degli oli di oliva [2-6]. In precedenza abbiamo inoltre mostrato [7] che, per la varietà Tanche, la composizione degli acidi grassi non varia durante il periodo di raccolta. Non è tuttavia così per tutte le varietà.

Il trattamento chemiometrico dei dati cromatografici evidenzia la possibilità di identificare gruppi di campioni corrispondenti alle varie denominazioni. Questi metodi statistici permettono di individualizzare gruppi, ma non permettono facilmente di verificare caso per caso l'appartenenza di un determinato campione a un tale gruppo. Vari software statistici (Pirouette®, Unscrambler®...) consentono tuttavia una rapida esecuzione di questo genere di compito. I modelli, una volta elaborati, possono essere estesi agli utenti per controllo campioni. Ciononostante, la gestione di questi modelli è onerosa ed il costo di questi programmi elevato. Lo scambio dei modelli tra organismi di controllo è inoltre complicato, perché bisogna disporre degli stessi software e di appropriati corsi di formazione.

Abbiamo quindi cercato di rendere più semplice il riconoscimento dell'origine degli oli a partire dalla composizione di acidi grassi e trigliceridi. Lo scopo di questo articolo è proporre uno strumento che permetta un rapido esame dei campioni, senza software particolari se non Excel®. Questo strumento si basa sull'ottimizzazione di una rappresentazione globale della composizione in acidi grassi e trigliceridi. A tal fine, si esamina la distribuzione dei dati su acidi grassi e trigliceridi, contenuti in una banca dati, per scegliere i parametri più efficaci conservando un campo di applicazione sufficiente. Esempi di applicazione pratica permettono di illustrare l'interesse dell'approccio proposto.

2. MATERIALI E METODI

2.1. La banca dati

Disponiamo di una banca dati che contiene le composizioni di acidi grassi e trigliceridi di circa 3900 campioni di oli, che sono stati prelevati nel corso delle campagne di produzione dal 1998 al 2011. Vengono considerati soltanto i campioni che dispongono chiaramente di almeno uno dei tre criteri seguenti: varietà, denominazione d'origine, paese di produzione, il che corrisponde a circa 3500 campioni. Tali campioni sono stati ottenuti con uno dei seguenti metodi:

- Prelievo del campione presso i produttori (56% dei campioni, categoria P);
- Ottenimento in laboratorio a partire dalle olive, con l'aiuto di un mini-mulino confrontabile al sistema Abencor, ma modificato ai fini dell'ottenimento di un maggiore volume di olio per lotto (22% dei campioni, categoria L);
- Fornitura da parte di istituto di ricerca, laboratorio di analisi, associazione di produttori o qualsiasi altra struttura in rapporto con la produzione olivicola (15% dei campioni, categoria R);
- Acquisto in commercio (7% dei campioni, categoria A).

I campioni sono stati analizzati tra il 1999 e il 2012. Le analisi sono state effettuate in base alle procedure descritte in precedenza [2, 3, 5, 6]. I risultati sono stati esaminati man mano che i campioni venivano inseriti nella banca dati. I campioni che presentavano risultati anomali o incertezze riguardo all'autenticità sono stati scartati. Dopo questa selezione, la banca dati comprende 2588 campioni provenienti da 23 paesi, 35 denominazioni d'origine e oltre 200 varietà. Tutti questi sottoinsiemi non sono tuttavia rappresentati dallo stesso numero di campioni. Così determinate DOP e DOC francesi contano fino a 200 campioni, mentre per le DOP di altri paesi disponiamo soltanto da 1 a 5 campioni. La varietà 'Aglandau', prima varietà da olio della Francia, è rappresentata da 140 campioni, mentre disponiamo di un solo campione per 80 varietà.

2.2. Grandezze statistiche

Il coefficiente di appiattimento di Fisher o curtosi normalizzato misura la dispersione dei risultati di una variabile aleatoria. Un valore di curtosi elevato rispecchia una dispersione "acuminata".

Il coefficiente di asimmetria misura l'asimmetria della distribuzione di una variabile aleatoria reale.

Può essere positivo o negativo se l'asimmetria si presenta a destra o a sinistra della media.

La media troncata o media ridotta (0,25) è la media calcolata a partire dal 25% dei valori situati positivamente e negativamente intorno alla mediana.

2.3. Nomenclatura

Acidi grassi: C16:0, acido palmitico (acido esadecanoico); C16:1 ω 9, acido ipogeico (acido 7-esadecenoico); C16: 1 ω 7, acido palmitoleico (acido 9-esadecenoico); C17:0, acido margarico (acido eptadecanoico); C17:1 ω 8, acido margaroleico (acido 9-eptadecenoico); C18:1 ω 9, acido oleico (acido 9-ottadecenoico); C18:1 ω 7, acido cis-vaccenico (acido 11-ottadecenoico); C18: 2 ω 6, acido linoleico (acido 9,12-ottadecadienoico); C18:3 ω 3, acido linolenico (acido 9,12,15-ottadecatrienoico); C20:0, acido arachidico (acido eicosanoico); C20:1 ω 9, acido gondoico (acido 11-eicosenoico); C22:0, acido beenico (acido docosanoico); C24:0, acido lignocerico (acido tetracosanoico).

I trigliceridi sono designati dalle lettere corrispondenti ai nomi abbreviati delle catene grasse fissate sul glicerolo: P: palmitil; Po: palmitoleil; S: stearil; O: oleil; L: linoleil; Ln: linolenil; A: arachidil.

3. SISTEMI DI RAPPRESENTAZIONE E SELEZIONE DEI DATI

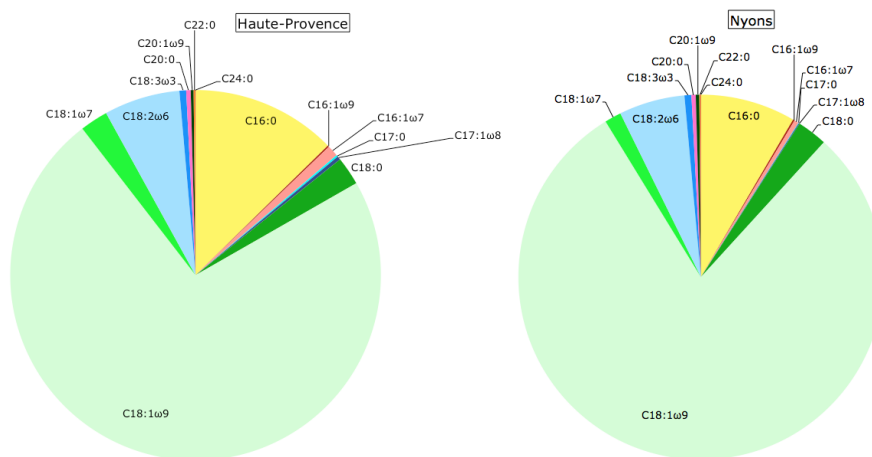
3.1. Scelta del sistema di rappresentazione

Per ogni campione, i risultati si presentano sotto forma di due serie di percentuali: una che caratterizza la composizione in acidi grassi e l'altra la composizione in trigliceridi. Contengono rispettivamente 14 e 19 valori.

Poiché ognuna di queste serie fornisce una rappresentazione esauriente della composizione del campione, è possibile utilizzare una rappresentazione grafica per settore. Tale rappresentazione ben evidenzia le particolarità dell'olio di oliva in generale, ma non permette di mettere in risalto le differenze tra oli di varietà diverse. La figura 1 illustra la rappresentazione della composizione in acidi grassi di campioni molto tipici provenienti da due DOP francesi, Haute-Provence e Nyons. Benché questi campioni abbiano una composizione molto diversa, è possibile percepire nettamente soltanto le differenze principali, come quelle sull'acido oleico o l'acido palmitico. Le composizioni di questi due campioni sono riportate nella **Tabella 1**.

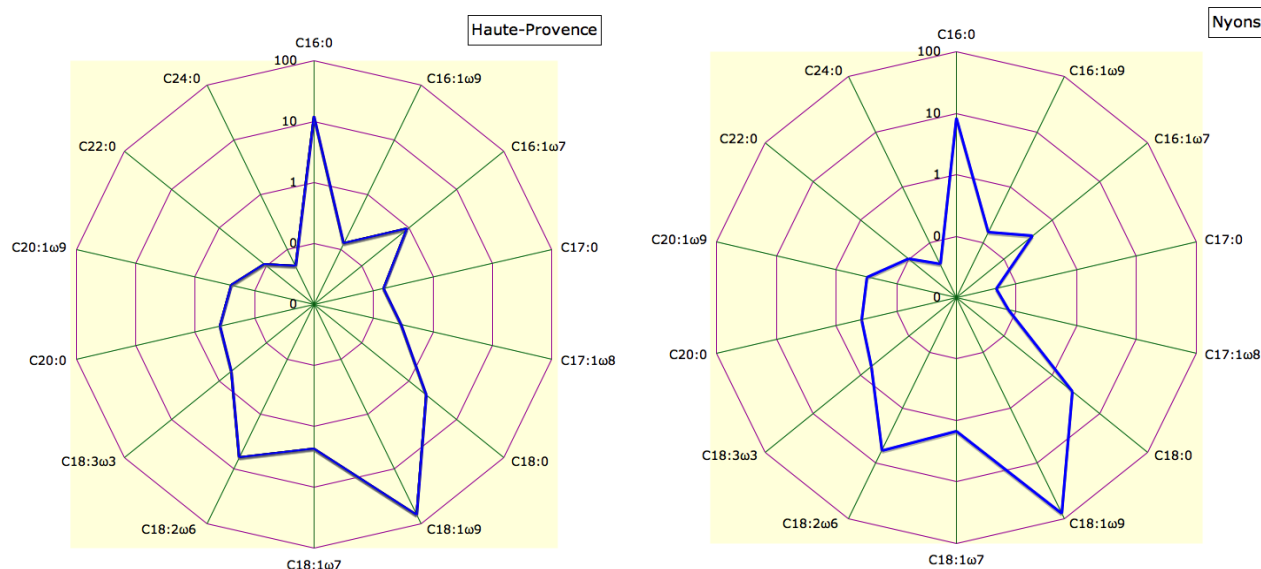
Tabella 1. Composizione in acidi grassi di due campioni di DOP francesi

Tabella1	C16:0	C16:1 ω 9	C16:1 ω 7	C17:0	C17:1 ω 8	C18:0	C18:1 ω 9	C18:1 ω 7	C18:2 ω 6	C18:3 ω 3	C20:0	C20:1 ω 9	C22:0	C24:0
Haute-Provence	12,17	0,13	0,94	0,15	0,30	2,39	70,00	2,35	6,37	0,56	0,38	0,24	0,11	0,05
Nyons	8,43	0,15	0,39	0,05	0,08	2,68	79,48	1,47	5,83	0,61	0,38	0,31	0,10	0,04

**Figura 1:** Rappresentazione per settore della composizione media di acidi grassi di campioni di due DOP francesi.

Il grafico a "stella", anche detto a "radar" o "ragnatela", può fornire una rappresentazione abbastanza interessante utilizzando una scala logaritmica, che indica direttamente le componenti

più importanti, con una forma facilmente memorizzabile. Tuttavia, le differenze tra i due campioni non vengono evidenziate meglio rispetto ai grafici per settori (**Figura 2**).

**Figura 2.** Rappresentazione radar della composizione media in acidi grassi di campioni di due DOP francesi.

3.2. Adattamento del range di variazione

La difficoltà di trovare una rappresentazione efficace deriva dal fatto che, malgrado notevoli differenze tra le composizioni delle due varietà, la gerarchia dei composti è sempre la stessa. Ogni composto varia in un range specifico, che può

essere definito da una media, un valore minimo e un valore massimo. All'interno di questo campo di variazione, è possibile situare il valore del composto per un determinato campione mediante la deviazione dalla media, relativamente alla deviazione massima conosciuta per questo composto (**Figura 3**). Ognuno degli assi

rappresenta quindi un range che va da -100% a +100%, dove l'origine corrisponde alla media. Per esempio, il contenuto di acido ipogeico (16:1 ω 9) del campione di Nyons, che è dello 0,15%, è rappresentato dal valore $(0,15-0,13)/(0,29-0,13)$, dove 0,13 è la media di questo composto sull'insieme della banca dati e 0,29 è il valore massimo osservato, ossia $0,02/0,16=12,5\%$.

Si ottengono forme specifiche che permettono di identificare visivamente i due campioni. Tuttavia, benché si tratti di oli molto diversi per composizione in acidi grassi, le forme risultanti da questa modalità di rappresentazione sono ancora molto simili a una forma circolare (**Figura 3**). Lo spazio di rappresentazione appare sfruttato insufficientemente.

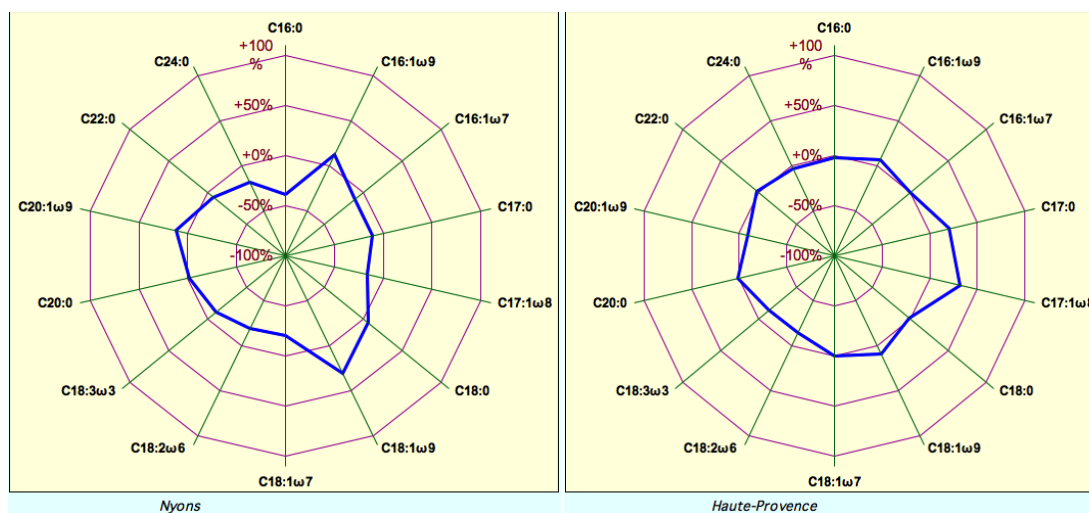


Figura 3. Rappresentazione radar degli acidi grassi di due campioni provenienti dalla DOP Nyons e dalla DOP Haute-Provence, su un range di variazione adattato a ogni componente.

3.3. Riduzione del range di variabilità

Al fine di migliorare le possibilità di identificazione visiva di campioni correnti, un altro approccio consiste nell'utilizzare come limiti del campo di variabilità valori definiti in funzione della deviazione standard, come per esempio (media $\pm$ deviazione standard). Questo necessita tuttavia di cominciare dall'esame della ripartizione dei valori di ciascun composto (acidi grassi e trigliceridi).

Distribuzione dei valori nella banca dati

La maggior parte dei composti analizzati segue una distribuzione asimmetrica positiva (**Tabella 2**). Soltanto due evidenziano un'asimmetria negativa, l'acido oleico (C18:1 ω 9) e la trioleina (OOO). Inoltre, queste distribuzioni sono al tempo stesso molto raggruppate sui valori centrali e fortemente spalmate sul lato positivo. La **Tabella 2**

fornisce le caratteristiche di distribuzione dei 14 acidi grassi. Per ciascuno di essi, la percentuale di valori compresa in un intervallo di una deviazione standard ai due lati della media rappresenta più del 68% con l'eccezione dell'acido palmitico. Il coefficiente di appiattimento di Fisher o curtosi normalizzato è generalmente elevato, il che traduce ripartizioni molto "appuntite": la distribuzione è molto raggruppata intorno alla mediana. Questo coefficiente di appiattimento è vicino a zero (il che corrisponde a una distribuzione normale) soltanto per l'acido palmitico, la cui ripartizione è più piramidale. Il coefficiente di asimmetria è generalmente positivo, il che rivela una dilatazione sui valori elevati. Soltanto l'acido oleico evidenzia un leggero stiramento a sinistra con un coefficiente di asimmetria negativo.

Tabella 2. Caratteristiche della distribuzione degli acidi grassi dei campioni della banca dati

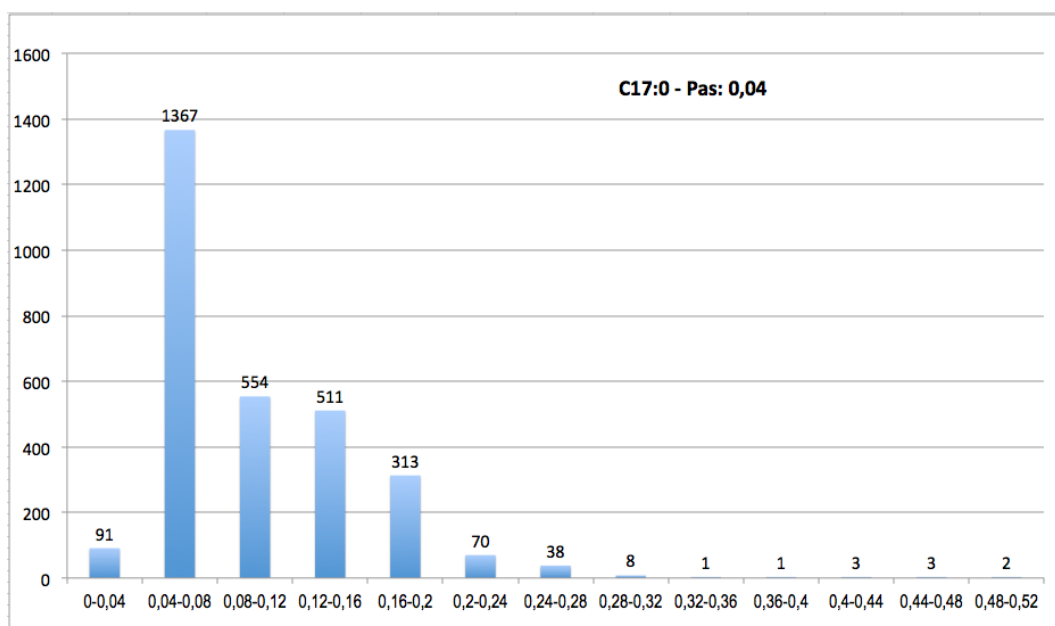
	Media	Mediana	Deviazione standard	Minimo	Massimo	Coefficiente di appiattimento (Kurtosis)	Coefficiente di asimmetria
C16:0	12.02	11.98	1.97	7.02	20.89	0.22	0.19
C16:1 ω 9	0.13	0.13	0.03	0.04	0.29	1.57	0.27
C16:1 ω 7	0.90	0.87	0.40	0.18	5.55	11.31	1.99
C17:0	0.10	0.08	0.06	0.02	0.50	4.52	1.49
C17:1 ω 8	0.18	0.14	0.11	0.04	0.74	1.04	1.02
C18:0	2.44	2.43	0.49	1.05	6.11	3.06	0.85
C18:1 ω 9	71.93	72.63	4.88	45.49	83.96	1.24	-0.71
C18:1 ω 7	2.32	2.31	0.57	0.72	6.30	2.98	1.00
C18:2 ω 6	8.48	7.87	2.91	2.04	23.63	1.19	0.96
C18:3 ω 3	0.66	0.64	0.13	0.34	1.41	2.85	1.39
C20:0	0.39	0.39	0.05	0.21	0.62	1.02	0.01
C20:1 ω 9	0.28	0.27	0.04	0.16	0.53	1.35	0.72
C22:0	0.11	0.12	0.02	0.05	0.28	3.98	0.50
C24:0	0.05	0.05	0.01	0.00	0.12	1.18	0.14

Distribuzione di composti particolari

In generale, i trigliceridi hanno distribuzioni più lontane da una distribuzione normale rispetto agli acidi grassi; il coefficiente di appiattimento e il coefficiente di asimmetria sono più elevati. Alcuni composti hanno distribuzioni particolari che sono illustrate di seguito.

Acido margarico

La distribuzione dell'acido margarico (C17:0) è una delle più asimmetriche tra gli acidi grassi, con un coefficiente di asimmetria dell'1,49. La media e la mediana sono rispettivamente 0,10 e 0,08%, mentre il valore minimo è 0,02% e quello massimo 0,50%. La rappresentazione a istogramma con intervallo di classe di 0,04% (**Figura 4**) illustra questa distribuzione estremamente asimmetrica.

**Figura 4.** Distribuzione dei valori dell'acido margarico (C17:0) con intervallo di classe di 0,04%.

La media (0,10), la mediana (0,08) e la moda (0,04-0,08%) sono molto lontane dalla parte centrale del range di variazione (0,26%). Quindi, per la stragrande maggioranza degli oli, la posizione della componente sulla rappresentazione a radar sarebbe vicina allo 0%. Soltanto 17 campioni si trovano nella metà superiore nella parte destra della distribuzione, ossia oltre lo 0,28%. Questo sottoinsieme risulta composto da 12 campioni provenienti dalla varietà 'Aglandau' di categoria L prelevati nell'ambito di uno studio destinato a osservare le particolarità degli oli prodotti in particolari condizioni di siccità nel corso della campagna 2007. Altri quattro campioni di categoria L provengono da una varietà locale minore, la 'Ventoulane'. Vi è un solo campione di categoria P, è un olio monovarietale di 'Aglandau'.

Acido palmitoleico

La distribuzione dell'acido palmitoleico (C16:1 ω 7) è la più asimmetrica tra tutti gli acidi grassi, con un coefficiente di asimmetria dell'1,99. È anche la più "appuntita", con un coefficiente di appiattimento dell'11,3. La metà superiore della parte destra della distribuzione (>3,28) comprende soltanto 4 campioni. Si tratta di un olio monovarietale di 'Olivière' di categoria P, fornito da un produttore e proveniente da un unico appezzamento, con terreno molto sassoso e sensibile alla siccità, e di due campioni di 'Olivière' di categoria L provenienti dallo stesso appezzamento. Vi è un solo campione di categoria R, che è stato prodotto in Argentina a partire dalla varietà 'Arbequina' (Figura 5).

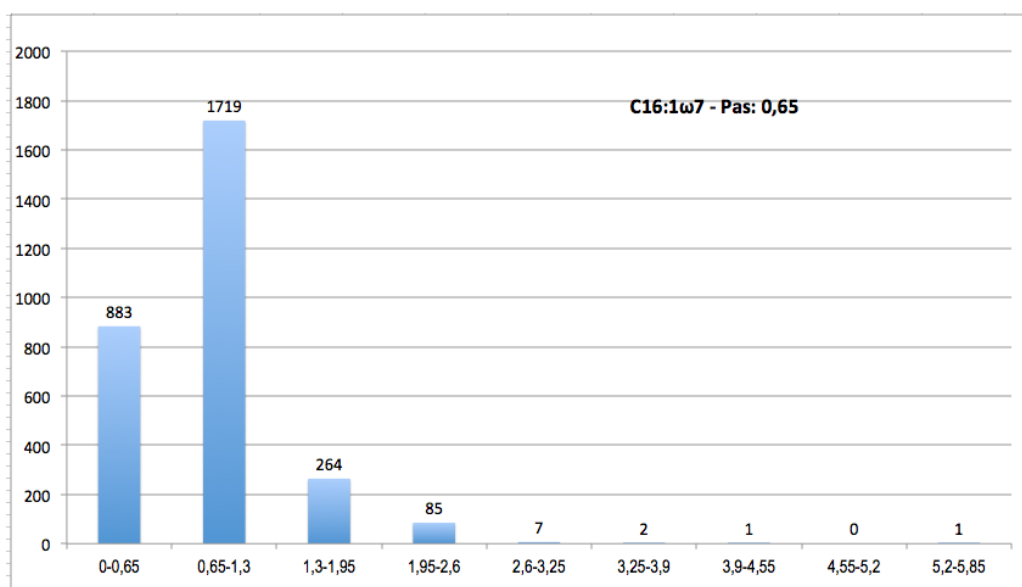


Figura 5. Distribuzione dei valori dell'acido margarico (C16:1 ω 7) con intervallo di classe di 0,65%.

Acido oleico

L'acido oleico è l'unico acido grasso ad avere un coefficiente di asimmetria negativo, che corrisponde alla presenza di alcuni valori molto bassi, quindi lontani dalla moda (72-75%). 23 campioni hanno valori inferiori al 54%. 16 di questi sono oli tunisini prodotti a partire dalla

varietà 'Chemlali'. 7 campioni sono prodotti a partire dalla varietà 'Arbequina', 5 provengono dall'Argentina, 1 dal Marocco e 1 dalla Tunisia. Un campione proviene da una varietà francese molto marginale con scarsissimo rendimento di olio: la varietà 'Cerisier' (Figura 6).

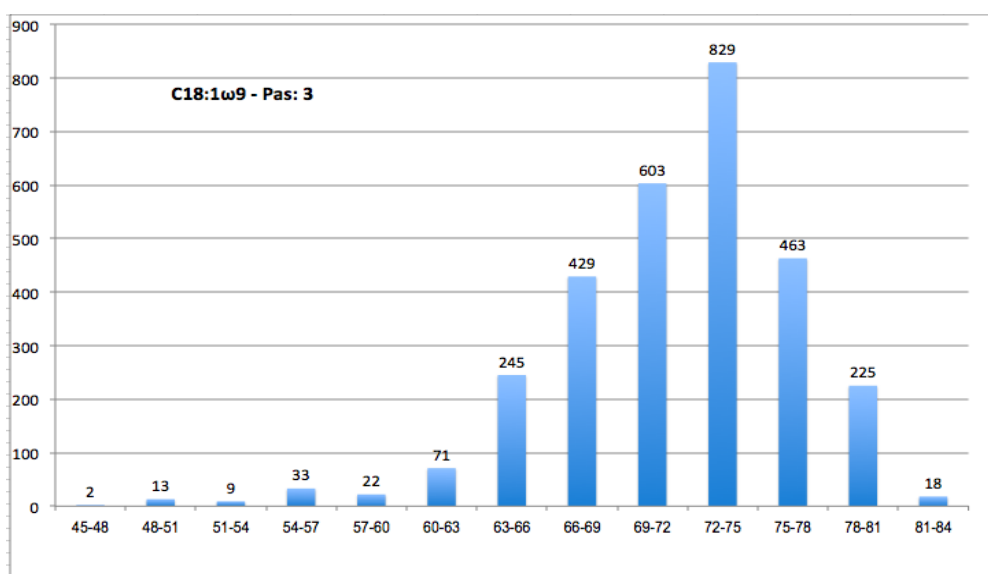


Figura 6. Distribuzione dei valori dell'acido oleico (C18:1ω9) con intervallo di classe di 3%.

Distribuzione dei trigliceridi

La **Tabella 3** illustra la distribuzione dei trigliceridi. Anche in questo caso, il coefficiente di appiattimento è generalmente positivo e raggiunge valori molto elevati (LLL, PLnL, PoOP). Poiché

questi composti evidenziano un coefficiente di asimmetria molto elevato, le ripartizioni sono molto particolari, molto raggruppate intorno alla mediana, ma dotate di uno stiramento molto pronunciato sul lato dei valori elevati.

Tabella 3. Caratteristiche della distribuzione dei trigliceridi nei campioni della banca dati

	Media	Mediana	Deviazione standard	Minimo	Massimo	Coefficiente di appiattimento (Kurtosis)	Coefficiente di asimmetria
LLL	0.16	0.11	0.14	0.00	1.84	21.42	3.42
OLnL	0.28	0.25	0.14	0.04	1.49	7.98	1.99
PLnL	0.07	0.06	0.05	0.00	0.48	13.24	2.57
LOL	2.15	1.78	1.23	0.24	9.42	2.24	1.35
OLnO	1.62	1.61	0.32	0.61	3.17	1.32	0.17
PLL	0.73	0.56	0.56	0.03	4.79	6.58	2.07
PLnO	0.76	0.74	0.20	0.25	2.37	4.57	1.10
LOO	13.31	13.08	2.85	4.37	24.45	0.30	0.13
PoOO	1.75	1.76	0.66	0.14	9.23	9.26	1.26
PLO	6.15	5.73	2.22	1.74	16.42	0.92	0.87
PoOP	0.93	0.89	0.44	0.11	6.17	10.89	1.54
PLP	0.64	0.54	0.40	0.03	4.09	8.07	2.01
OOO	41.74	42.45	7.51	14.33	63.15	-0.15	-0.23
SLO	0.85	0.82	0.36	0.01	3.27	1.73	0.57
POO	20.67	20.64	2.56	12.67	34.84	1.76	0.56
POP	3.29	3.28	0.76	1.43	7.07	0.86	0.41
SOO	3.65	3.52	0.86	1.14	8.22	1.68	0.90
SOP	0.85	0.83	0.22	0.33	2.09	1.36	0.66
POA	0.47	0.46	0.11	0.06	1.00	0.69	0.49

Le distribuzioni dei vari trigliceridi evidenziano le medesime particolarità, ossia la maggioranza delle distribuzioni allungate verso destra, tranne per la trioleina, che è quella che presenta la distribuzione più asimmetrica.

Si ritrovano di nuovo campioni atipici nelle zone di allontanamento estremo dalle zone di ripartizione. Per la trilinoleina, si tratta di campioni della varietà 'Arbequina' coltivati in Argentina. Questi campioni di 'Arbequina' si ritrovano anche nella zona di estrema destra della ripartizione di PLP, con numerosi campioni provenienti dalla varietà tunisina 'Chemlali'.

Osservazioni e prospettive

Analizzando la distribuzione dei diversi composti ed in particolare i valori estremi, si osservano due tipi di campioni atipici, per ragioni diametralmente opposte. I primi sono quelli che sono inevitabilmente atipici perché sono frutto di condizioni particolari, a loro volta atipiche. Si tratta per esempio dei campioni delle varietà 'Aglondau' o 'Olivière' prodotti in condizioni molto specifiche. I campioni di queste due varietà si trovano nella banca dati perché provengono da un campionamento particolarmente esaustivo effettuato per uno studio specifico. Altri provengono da varietà rare, come la 'Ventoulane'. I

secondi sono atipici soltanto perché la banca dati è "orientata", ossia composta dai campioni ottenuti dal nostro sistema di raccolta, e non da campioni la cui raccolta sia stata per esempio pianificata. Si tratta di campioni provenienti da paesi o varietà poco rappresentati. Sono atipici perché la banca dati comprende pochissimi campioni con questa provenienza.

Per elaborare uno strumento efficace per l'identificazione rapida degli oli ai fini di poterne verificare la provenienza, è prioritario ricercare la miglior discriminazione grafica visiva possibile degli oli reperibili in commercio. Il range di variazione può essere ridotto a scapito dei campioni estremi, per migliorare il trattamento grafico dei campioni più normali. Occorre quindi definire una nuova banca dati più equilibrata di quella grezza iniziale. Questa sarà composta unicamente da tipi di gruppi identificati: paesi, regioni di produzione, varietà. I gruppi vengono introdotti soltanto a partire da un numero minimo di campioni disponibili. Questi limiti sono fissati in modo da avvantaggiare i gruppi non francesi, per equilibrare la banca dati. Il numero minimo di campioni per categoria e il numero di gruppi ottenuti per categoria sono riportati nella **Tabella 4**.

Tabella 4. Gruppi diversi della banca dati

Categorie	Numero limite	Numero di gruppi
Varietà straniere coltivate in Francia	10	2
Varietà straniere coltivate nel loro paese d'origine	4	12
Varietà francesi coltivate in Francia	10	16
Paesi produttori	4	15
Denominazioni d'origine, straniere	2	12
Denominazioni d'origine, francesi	10	7

Range di valori molto più ristretti permettono di realizzare rappresentazioni grafiche più chiare (**Tabella 5a e 5b**). Inoltre, le mediane e le medie mutano, a causa della composizione più equilibrata

della banca dati (FATG-DB-06). Per l'acido margarico (C17:0) per esempio, la media è nettamente ridotta, poiché la distribuzione è meno centrata sui dati francesi.

Tabella 5a. Caratteristiche della distribuzione degli acidi grassi a partire dalle sei categorie di campioni definiti nella tabella 4

FAT-DB-06	Media	Mediana	Media ridotta 0.25	Deviazione standard	Minimo	Massimo
C16:0	12.07	11.68	11.87	1.91	8.43	19.68
C16:1 ω 9	0.12	0.13	0.12	0.03	0.06	0.20
C16:1 ω 7	0.92	0.81	0.84	0.44	0.26	2.80
C17:0	0.08	0.07	0.08	0.04	0.04	0.21
C17:1 ω 8	0.15	0.12	0.14	0.08	0.05	0.35
C18:0	2.54	2.53	2.51	0.53	1.56	4.13
C18:1 ω 9	71.55	72.90	72.24	5.30	48.94	79.48
C18:1 ω 7	2.33	2.20	2.27	0.60	1.20	4.87
C18:2 ω 6	8.68	7.88	8.29	3.37	2.93	19.93
C18:3 ω 3	0.68	0.64	0.66	0.11	0.49	1.01
C20:0	0.41	0.41	0.41	0.06	0.28	0.58
C20:1 ω 9	0.29	0.28	0.29	0.04	0.20	0.40
C22:0	0.12	0.12	0.12	0.02	0.08	0.18
C24:0	0.06	0.06	0.06	0.01	0.04	0.08

Tabella 5b: Caratteristiche della distribuzione degli acidi grassi a partire dalle sei categorie di campioni definiti nella tabella 4

FAT-DB-06	Media	Mediana	Media ridotta 0.25	Deviazione standard	Minimo	Massimo
LLL	0.17	0.12	0.14	0.15	0.04	0.97
OLnL	0.28	0.24	0.26	0.14	0.08	0.90
PLnL	0.07	0.06	0.06	0.04	0.02	0.29
LOL	2.21	1.86	2.01	1.27	0.37	6.17
OLnO	1.64	1.58	1.61	0.25	1.17	2.65
PLL	0.77	0.58	0.65	0.65	0.12	4.10
PLnO	0.77	0.73	0.73	0.21	0.46	1.92
LOO	13.18	13.21	13.19	3.10	5.50	20.26
PoOO	1.80	1.72	1.75	0.54	0.98	3.17
PLO	6.26	5.75	6.00	2.42	2.33	15.65
PoOP	0.94	0.81	0.89	0.40	0.28	2.28
PLP	0.72	0.59	0.63	0.52	0.19	3.65
OOO	41.08	42.94	41.62	7.37	16.58	54.20
SLO	0.93	0.87	0.89	0.35	0.28	1.97
POO	20.41	20.47	20.45	2.12	14.68	26.38
POP	3.35	3.27	3.29	0.63	1.99	5.59
SOO	3.88	3.75	3.83	0.93	1.72	6.00
SOP	0.90	0.87	0.89	0.19	0.54	1.53
POA	0.51	0.50	0.50	0.11	0.27	0.80

Utilizzando i valori della tabella di dati riportata in precedenza per rappresentare la composizione dei due campioni (DOP Nyons e DOP Haute-Provence) presi come esempio, le rappresentazioni sono nettamente più significative.

Sono immediatamente visibili le particolarità degli oli, per esempio il contenuto molto elevato di acido margaroleico C17:1 ω 8 del campione dell'Haute-Provence (**Figura 7**).

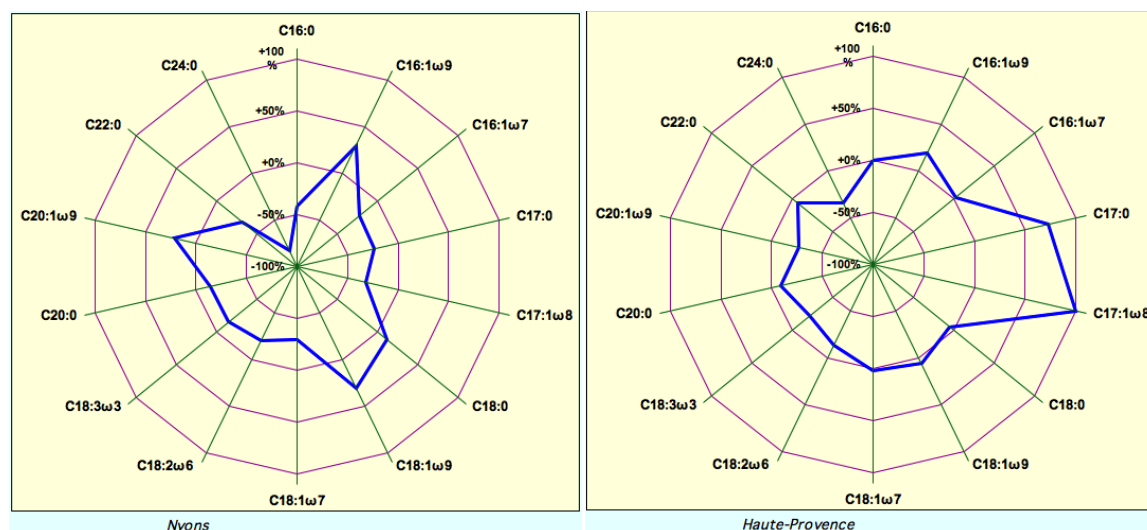


Figura 7. Rappresentazione radar di due campioni provenienti dalla DOP Nyons e dalla DOP Haute-Provence a partire dalla nuova banca dati.

Per disporre di uno strumento duraturo, i limiti devono essere definiti in base a dati statistici. In effetti, se i limiti del range di variazione sono definiti semplicemente dal valore minimo e dal valore massimo, l'aggiunta di nuovi elementi può comportare occasionalmente modifiche importanti nella loro rappresentazione. Si può inoltre ottenere una miglior rappresentazione spostando il centro del range di variazione in funzione della distribuzione dei valori.

Dopo varie simulazioni, i migliori risultati per calcolare il centro del campo di variabilità sono stati ottenuti a partire dalla media troncata o media ridotta a cui si aggiunge il valore assoluto della differenza tra la media e la mediana. Il limite inferiore e il limite superiore sono calcolati rispettivamente sottraendo e aggiungendo due volte la deviazione standard al centro del campo di variazione. (**Tabella 6a e 6b**).

Tabella 6a. Nuove caratteristiche di distribuzione degli acidi grassi per l'ottimizzazione della rappresentazione grafica

FAT-DB-06	Centro del range de variazione	Limite inferiore	Limite superiore
C16:0	12.22	8.40	16.05
C16:1 ω 9	0.12	0.07	0.17
C16:1 ω 7	0.94	0.06	1.82
C17:0	0.10	0.01	0.18
C17:1 ω 8	0.18	0.02	0.33
C18:0	2.51	1.46	3.56
C18:1 ω 9	70.88	60.28	81.48
C18:1 ω 7	2.40	1.19	3.61
C18:2 ω 6	9.10	2.35	15.85
C18:3 ω 3	0.70	0.47	0.93
C20:0	0.41	0.30	0.52
C20:1 ω 9	0.29	0.21	0.37
C22:0	0.12	0.08	0.17
C24:0	0.06	0.04	0.07

Con i campioni delle due origini presi come esempio, le rappresentazioni sono ottimizzate utilizzando questa nuova serie di valori. Le forme

generate massimizzano le specificità degli oli e sono facili da identificare visivamente (**Figura 8**).

Tabella 6b. Nuove caratteristiche di distribuzione dei trigliceridi per l'ottimizzazione della rappresentazione grafica

FAT-DB-O6	Centro del range di variazione	Limite inferiore	Limite superiore
LLL	0.18	-0.11	0.48
OLnL	0.29	0.01	0.57
PLnL	0.07	-0.01	0.15
LOL	2.36	-0.18	4.91
OLnO	1.67	1.18	2.16
PLL	0.84	-0.45	2.13
PLnO	0.77	0.34	1.19
LOO	13.15	6.95	19.36
PoOO	1.83	0.76	2.90
PLO	6.52	1.68	11.37
PoOP	1.02	0.22	1.81
PLP	0.76	-0.27	1.80
OOO	39.76	25.03	54.49
SLO	0.95	0.24	1.66
POO	20.39	16.16	24.62
POP	3.37	2.11	4.63
SOO	3.97	2.11	5.83
SOP	0.92	0.54	1.29
POA	0.52	0.30	0.73

Applicazione alla verifica dell'origine degli oli

Stabilita l'omogeneità dei campioni provenienti dalle DOP francesi e la loro identificazione a partire dalla composizione in acidi grassi e trigliceridi, i due paragrafi seguenti illustrano nel dettaglio la modalità operativa per poter verificare la conformità dei campioni a due denominazioni (Nyons e Haute-Provence).

I concetti di morfogrammi e morfotipi

Definiamo "morfogramma" la rappresentazione grafica della composizione in acidi grassi e trigliceridi di un campione in base al modello indicato in precedenza. Si tratta effettivamente di una "impronta digitale" d'origine del campione.

Per la rappresentazione di gruppi (varietà, DOP, paese), al fine di rendere meglio le variazioni interne, la rappresentazione viene completata aggiungendo il primo quartile e il terzo quartile (tracciato puntinato). Questa rappresentazione si definisce "morfotipo". Per esempio, il morfotipo "DOP Nyons" è ottenuto a partire dalla composizione in acidi grassi di 151 campioni di olio d'oliva di Nyons, raccolti in 15 campagne. Il morfotipo "DOP Haute-Provence" è ottenuto a partire dalla composizione in acidi grassi di 141 campioni di olio d'oliva di Haute Provence, raccolti in 12 campagne (**Figura 9**).

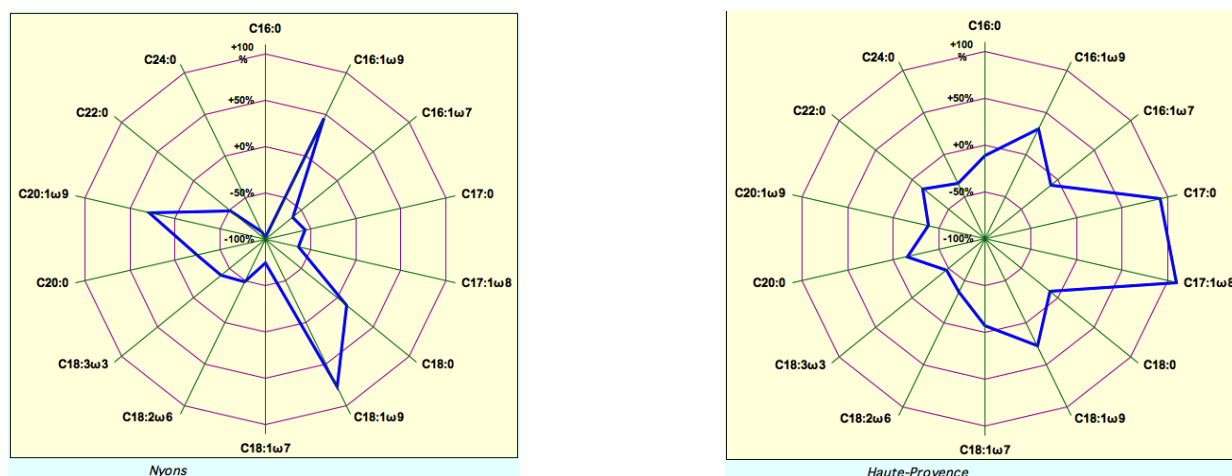


Figura 8. Rappresentazione radar ottimizzata degli acidi grassi di due campioni provenienti dalla DOP Nyons e dalla DOP Haute-Provence.

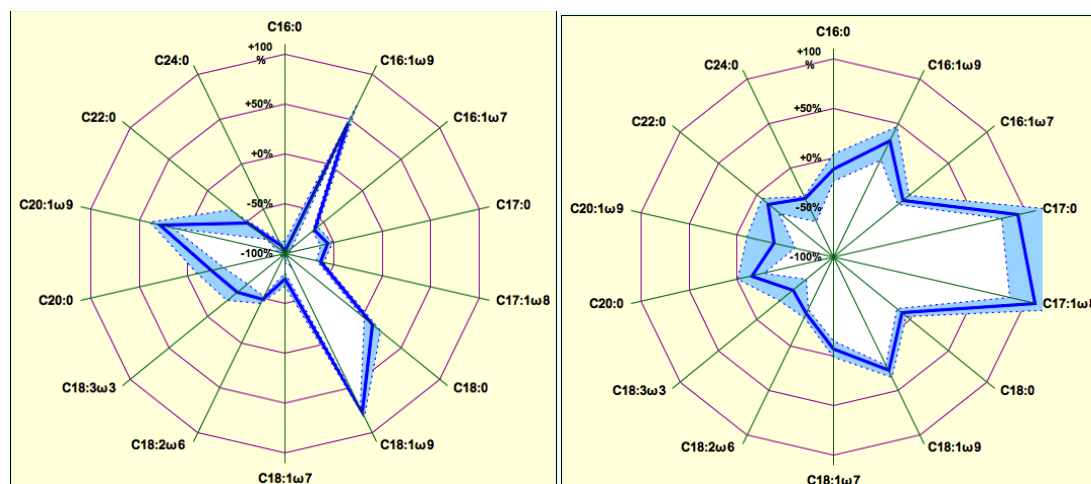


Figura 9. Morfotipi delle composizioni in acidi grassi delle DOP Nyons e Haute-Provence.

Il confronto di un morfogramma con un morfotipo permette molto rapidamente di fare una diagnosi sulla provenienza reale del campione. Risulta subito evidente, per esempio, che il campione

rappresentato dalla **Figura 10** riportata di seguito non corrisponde ad alcuna delle due DOP rappresentate nella **Figura 9**. Si tratta infatti di un campione della varietà 'Picual'.

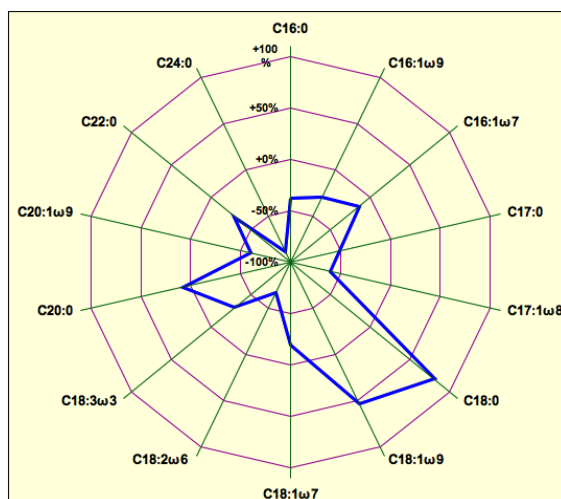


Figura 10. Morfogramma degli acidi grassi di un campione della varietà 'Picual'.

Test sulla base di assemblaggi

Sono stati effettuati due test sulla base di assemblaggi artefatti, ottenuti da composizioni di campioni reali presi a caso nella banca dati.

Il primo test riguarda un campione fittizio realizzato con un assemblaggio del 20% del campione di 'Arbequina' e dell'80% del campione della DOP Nyons, la cui composizione in acidi grassi è ottenuta mediante il calcolo.

Il morfogramma di questo campione (in rosso) viene confrontato al morfotipo della DOP Nyons (in blu) in **Figura 11a**. Esiste una grossolana corrispondenza tra le rappresentazioni dei due oli, ma numerosi punti del tracciato rosso si scostano da quello blu, in particolare per gli acidi palmitico, palmitoleico, margarico, margaroleico, oleico, cis-vaccenico e linoleico. Questa constatazione rende molto sospetto il campione riguardo all'origine DOP Nyons e richiede un esame più approfondito.

La **Figura 11b** illustra il range completo di variazione degli acidi grassi di tutti i campioni della DOP Nyons (n=151) della banca dati senza la limitazione al 1° e 3° quartile. Il campione test si posiziona al limite dei range di variazioni per numerosi composti (acidi palmitico, margarico, margaroleico, oleico, vaccenico), ma soprattutto nettamente al di fuori del campo di variazione per l'acido palmitoleico (**Figura 11b**, freccia rossa). Per avvalorare il risultato, si applica un procedimento simile alla composizione in trigliceridi della miscela fittizia e della DOP Nyons. La **Figura 11c** illustra diversi valori limite di trigliceridi del campione fittizio rispetto a quelli della DOP Nyons e un trigliceride (PoOP, freccia rossa) al di fuori del campo di variazione massimo. È quindi possibile non accettare questo campione perché non è conforme alla composizione dell'olio di Nyons.

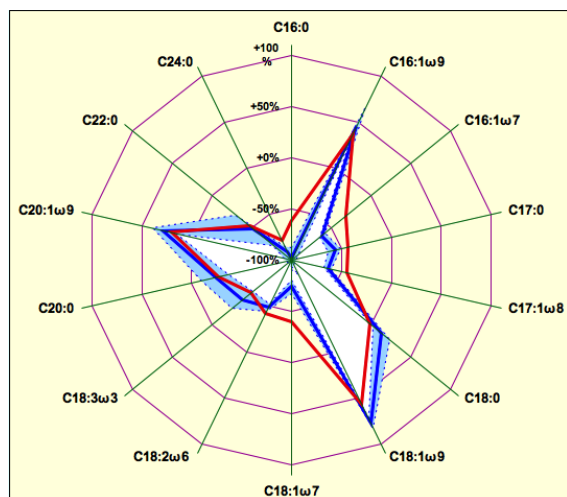


Figura 11a. Sovrapposizione del morfogramma degli acidi grassi del campione fittizio al morfotipo degli acidi grassi della DOP Nyons limitato al 1° e al 3° quartile.

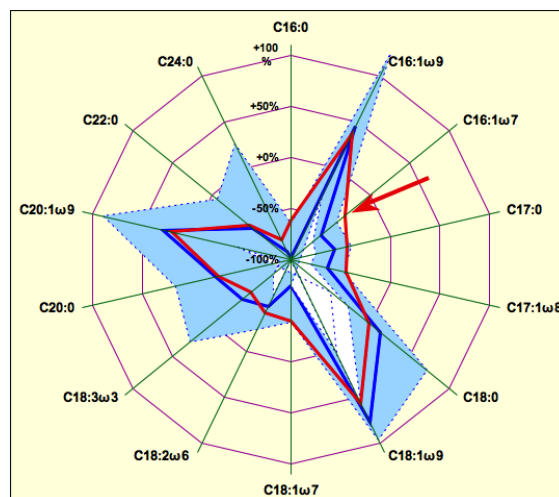


Figura 11b. Sovrapposizione del morfogramma degli acidi grassi del campione fittizio con il morfotipo degli acidi grassi della DOP Nyons con il campo di variazione massimo.

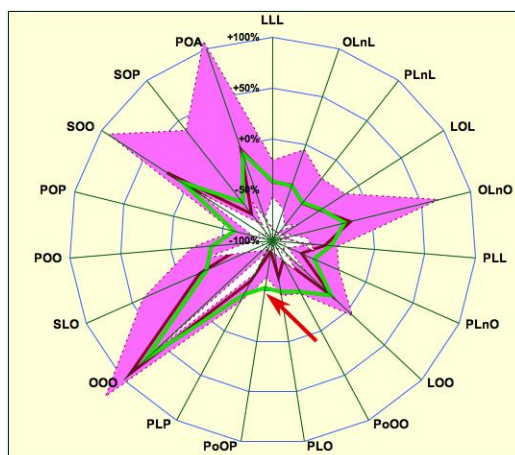


Figura 11c: Sovrapposizione del morfogramma dei trigliceridi del campione fittizio con il morfotipo dei trigliceridi della DOP Nyons con il campo di variazione massimo.

Il secondo test viene effettuato con un campione di olio tunisino preso a caso, in misura del 20% e con un campione di Haute-Provence (80%). Si può ottenere lo stesso risultato partendo dallo stesso schema di lavoro. Sulla **Figura 12a** vengono identificati cinque punti sospetti: in C16:0, C16:1 ω 7, C17:0, C17:1 ω 8, C18:1 ω 9. Sulla

Figura 12b, un punto esce dalla zona in blu e gli altri sono entro i limiti, il che induce a scartare il campione dai campioni possibili della DOP Haute-Provence. La **Figura 12c** permette di ottenere la conferma di questa conclusione a partire dalla composizione in trigliceridi.

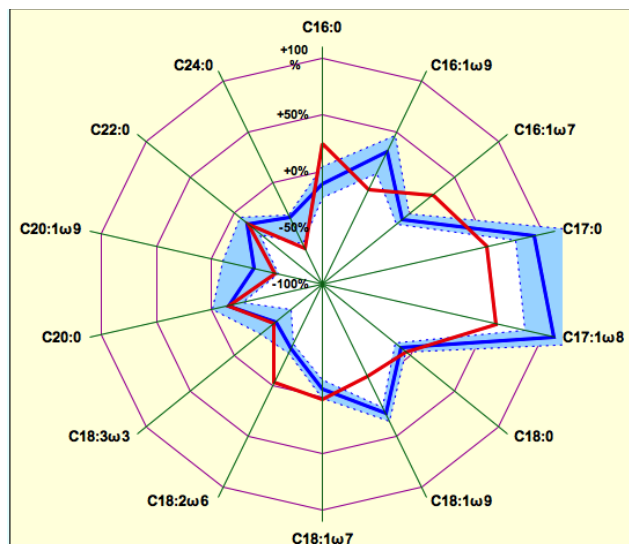


Figura 12a. Sovrapposizione del morfogramma degli acidi grassi del campione fittizio al morfotipo degli acidi grassi della DOP Haute Provence limitato al 1° e al 3° quartile.

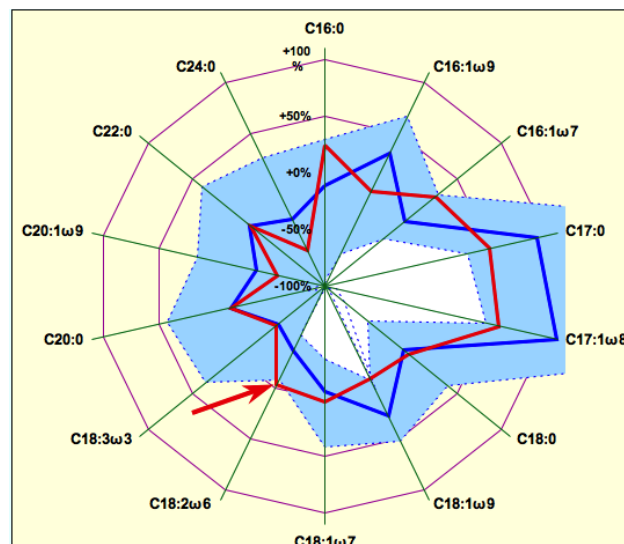


Figura 12b. Sovrapposizione del morfogramma degli acidi grassi del campione fittizio con il morfotipo degli acidi grassi della DOP Haute-Provence con il campo di variazione massimo.

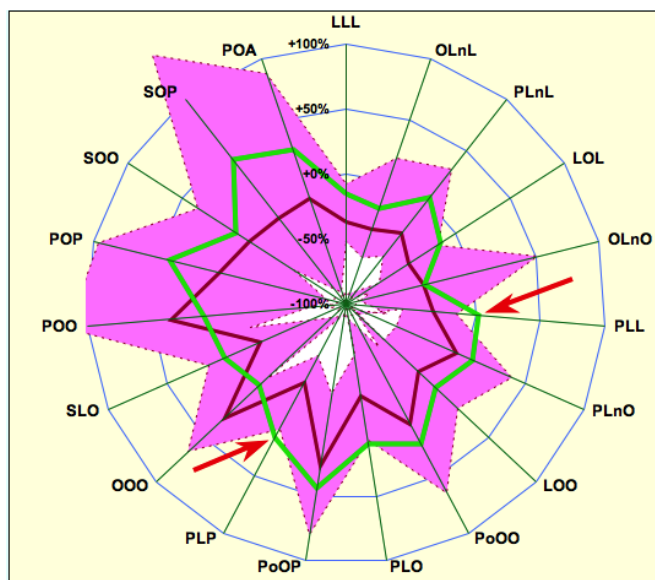


Figura 12c. Sovrapposizione del morfogramma dei trigliceridi del campione fittizio con il morfotipo dei trigliceridi della DOP Haute Provence con il campo di variazione massimo.

4. CONCLUSIONI

Il metodo per rappresentare la composizione degli acidi grassi e dei trigliceridi nei campioni di olio mediante i morfogrammi e per rappresentare le entità (varietà, DOP, paese) mediante i morfotipi permette una rapida verifica della conformità dell'origine. Le banche dati che permettono di realizzare i morfotipi possono essere integrate ad ogni campagna di produzione con particolarità di ciascuna di queste ultime. Sebbene i campioni

introdotti debbano essere verificati uno per uno, l'utilizzo di questo metodo rende la verifica facile e rapida.

Il metodo può essere messo in pratica da qualsiasi laboratorio in grado di effettuare le necessarie analisi. I morfotipi di riferimento delle denominazioni disponibili e gli strumenti che ne permettono l'impiego per la verifica della conformità si possono scaricare dal sito dell'AFIDOL.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://ec.europa.eu/agriculture/quality/door/list.html>
- [2] Ollivier D., Artaud J., Pinatel C., Durbec J. P., Guérère M., (2003). Triacylglycerol and fatty acid compositions of French virgin olive oils. Characterisation by chemometrics. *J. Agric. Food Chem.*, 51: 5223-5731.
- [3] Ollivier D., Pinatel C., Dupuy N., Guérère M., Artaud J., (2007). Caractérisations sensorielles et chimiques d'huiles d'olive vierges de six AOC françaises. *OCL*, 14, n°2, 116-129.
- [4] Forina M., Tiscornia E. (1982). Pattern recognition methods in the prediction of Italian olive oil origine by their fatty acid content. *Ann. Chim.*, 72, 143-155.
- [5] Ollivier D., Artaud J., Pinatel C., Durbec J. P., Guérère M., (2006). Differentiation of french virgin olive oil RDOs by sensory characteristics, fatty acid and triacylglycerol compositions and chemometrics. *Food Chem.*, 97: 382-393.
- [6] Ollivier D., (2006). Compositions en acides gras et en triglycérides d'huiles d'olive vierges françaises (Oleaeuropaea, subspeuropaea). Application à la détermination de leurs origines variétales et géographiques. Thèse de Doctorat en Sciences. Université Paul Cézanne (Aix-Marseille III), France.
- [7] Pinatel C., Jourdan J.-P., Ollivier D., Artaud J., Lassale J., (2006). Déroulement de la maturité de la Tanche dans le Nyonsais. *Le Nouvel Olivier*, N°53, 3-9

OLIVÆ



المجلة الرسمية للمجلس الدولي لزيت الزيتون

Official Journal of the International Olive Council

Journal officiel du Conseil oléicole international

Revista Oficial del Consejo Oleícola Internacional

Rivista Ufficiale del Consiglio Oleicolo Internazionale