

G. LERCKER, A. BENDINI,
L. CERRETANI

Qualità, composizione e tecnologia di produzione degli oli vergini di oliva

PROGRESS IN NUTRITION
VOL. 9, N. 2, 134-148, 2007

TITLE
Quality, composition and production process of virgin olive oils

KEY WORDS
Virgin olive oils, composition, quality, production process, water content

PAROLE CHIAVE
Olio vergine d'oliva, composizione, qualità, processo di produzione, contenuto di acqua

Dip. di Scienze degli Alimenti,
Università di Bologna

Indirizzo per la corrispondenza:
Prof. Giovanni Lercker
Tel: +39 051 2096006
Fax: +39 051 2096017
E-mail: giovanni.lercker@unibo.it

Summary

The olives are the raw material for olive oil production. The olive oil is a typical product of Mediterranean area and it is one of the basic component of the famous "Mediterranean diet". It's well-known that, in relation to the production of olives, every cultivar has its own peculiarity. Moreover, the characteristics of a same cultivar, are strongly influenced by agricultural methods and seasonal trend. Recently, several studies proved that the choice of the optimal maturation of the olives for the collection, play a role of primary importance. Instead, the influence of the storage of the olives before the production process, and the parameters that can negatively affect the final product, are well-known from long time. The presence of a small amount of micro-emulsified water in the filtered and very clear olive oils, recently discovered, brought new inputs for the interpretation of several behaviours that seemed contradictory in the past.

Riassunto

Le olive sono la materia prima per la produzione di olio, alimento caratteristico dell'area del Mediterraneo e che si vuole sia uno dei componenti base della famosa "dieta mediterranea". A partire dalla produzione delle olive, è ora ben noto che le caratteristiche di ogni cultivar sono differenti e, a parità di cultivar, le condizioni di coltivazione, l'andamento stagionale sono variabili altrettanto importanti. Più recentemente è stato verificato che per la qualità dell'olio è determinante la scelta del momento ottimale della maturazione per la raccolta delle olive. Per quanto riguarda la conservazione delle olive prima della lavorazione, molte delle conoscenze acquisite da tempo erano già ampie e sufficienti a garantire caratteristiche di qualità all'olio. Con la recente individuazione negli oli, anche in quelli filtrati e perfettamente limpidi, della presenza di una certa quantità di acqua nella forma di microemulsione è stato possibile interpretare e reinterpretare diversi comportamenti apparentemente contraddittori precedentemente osservati.

Introduzione

Gli oli provenienti dalla lavorazione delle olive sono alimenti tra i più studiati e approfonditi relativamente all'ottimizzazione delle variabili tecnologiche che determinano la loro qualità. In particolare gli oli vergini di oliva, extravergine e vergine, sono stati esaminati per caratterizzare la loro composizione in relazione alle possibili frodi e alla valutazione della qualità intrinseca del prodotto.

Nonostante i progressi scientifici manifestati in tutti gli ambiti alimentari, ancora oggi alcune scelte tecnologiche sono dettate più da considerazioni legate alla tradizione che da analisi oggettive. Tuttavia è noto che se si opera in maniera ottimale partendo da olive in buone condizioni con uno dei tanti tipi di impianto si ottiene un olio, magari differente dagli altri, ma sempre con buone caratteristiche qualitative.

La recente quantificazione dell'acqua contenuta negli oli, sia vergini che raffinati, ha aperto una nuova possibilità di qualificazione dei prodotti in relazione al comportamento organolettico, alla stabilità delle caratteristiche in conservazione e ad alcune particolari frodi di recente istituzione.

Composizione della drupa (1-3)

Il frutto è formato dalla parte esterna (epicarpo) che costituisce l'1,5-

3,5% del peso della drupa, dalla polpa (mesocarpo) che costituisce il 70-80%, dal nocciolo (endocarpo) il 15-25% e dalla mandorla (seme) pari al 2,5-4%.

I componenti dell'oliva nel suo insieme sono:

Proteine: sono costituite dai seguenti aminoacidi in ordine decrescente: arginina, alanina, glicina, leucina, prolina, acido aspartico e acido glutammico;

Carboidrati: sono cellulosa ed emicellulosa pari a circa il 3-6% del peso della polpa, pectine 1,5% (idrolizzate durante il processo di maturazione), e zuccheri riduttori solubili (glucosio, fruttosio, mannosio e galattosio);

Lipidi: i trigliceridi sintetizzati nel reticolo endoplasmatico, contrariamente a quanto accade nei semi, non vengono incorporati negli oleosomi, che non sono presenti nel frutto di olivo (2, 3); studi ultrastrutturali hanno mostrato che i triacilgliceroli tendono a fondersi per produrre piccole gocce di olio che si ingrandiscono durante la maturazione fino a raggiungere un diametro di circa 30 µm. Tali gocce di olio sono protette da membrane di polisaccaridi rappresentate in maggioranza da trigliceridi (triacilgliceroli, TG) e piccole quantità di acidi grassi liberi, digliceridi (diacilgliceroli, DG), monogliceridi (monoacilgliceroli, MG), glicolipidi e fosfolipidi.

Nell'olio, i TG rappresentano il 95-97% della frazione lipidica, mentre

i DG circa il 1-3,5%, questi ultimi in un olio extravergine a bassa acidità sono presenti nella forma isomerica 1,2-DG, mentre gli 1,3-DG sono presenti in tracce (4, 5). Oltre a questi, si trovano altri componenti in piccole quantità, che globalmente prendono il nome di "componenti minori", e rappresentano insieme l'1-1,5% dei lipidi totali.

La composizione di TG è particolare e presenta elevati quantitativi di trioleina e altri trigliceridi contenenti acido oleico; la trilinoleina non supera il valore dello 0,2% dei trigliceridi.

La distribuzione degli acidi grassi, nei trigliceridi di diverse sostanze grasse mostra per quelle di origine vegetale la particolare composizione degli acidi grassi nella posizione centrale della glicerina (posizione 2, detta anche posizione b) sempre esterificata con un acido grasso insaturo e per questo utilizzata come uno degli indici di genuinità degli oli ottenuti dalle olive (6).

La composizione degli acidi grassi totali delle sostanze grasse derivate dalle oleaginose a destinazione alimentare più diffuse (1, 7) porta a distinguere le sostanze grasse ad elevato contenuto di acido oleico, quali gli oli da olive e le relativamente nuove varietà di girasole e di cartamo. La composizione dell'olio di oliva indica la prevalenza dell'acido oleico, accanto a ridotti contenuti di acido linoleico e acido palmitico.

Componenti minori (8-10)

Questi costituenti vengono divisi in due categorie: “componenti minori saponificabili” e “non saponificabili”, in base al loro comportamento nella reazione di saponificazione. Tra i componenti minori saponificabili, in quanto spesso legati ad acidi grassi, possiamo ricordare: tocoferoli, metil steroli, alcoli lineari, di- e triterpenici, dialcoli triterpenici, steroli.

Tra i composti non saponificabili troviamo idrocarburi olefinici (squalene) e paraffinici. Sono presenti anche alcuni pigmenti, come i caroteni (principalmente luteina e β -carotene), le clorofille ed i loro derivati (feofitine) (10, 11), gli antociani e i flavonoidi. Tra i componenti minori non saponificabili, nelle condizioni sperimentali convenzionalmente utilizzate, troviamo le sostanze fenoliche. Tra queste, una molecola molto presente nella drupa è l'oleuropeina che è la sostanza che conferisce il sapore amaro alle olive (allo stato di glucoside). Anche nell'olio i derivati dell'oleuropeina sono tra i principali responsabili delle sue peculiari caratteristiche gustative (amaro e piccante).

Sul profilo aromatico dell'olio assumono importanza i componenti volatili: i più significativi sono aldeidi, alcoli ed esteri a 6 atomi di carbonio (la *trans*-2-esenale, il 2-esenolo e l'esenil-acetato) (11, 12).

Contenuto di acqua degli oli

Un numero molto elevato di campioni di oli extravergini d'oliva sono stati analizzati per misurare il contenuto di acqua: è stato impiegato il metodo di Karl Fischer, in grado di dosarla, in maniera affidabile, anche quando è presente in piccoli quantitativi (13).

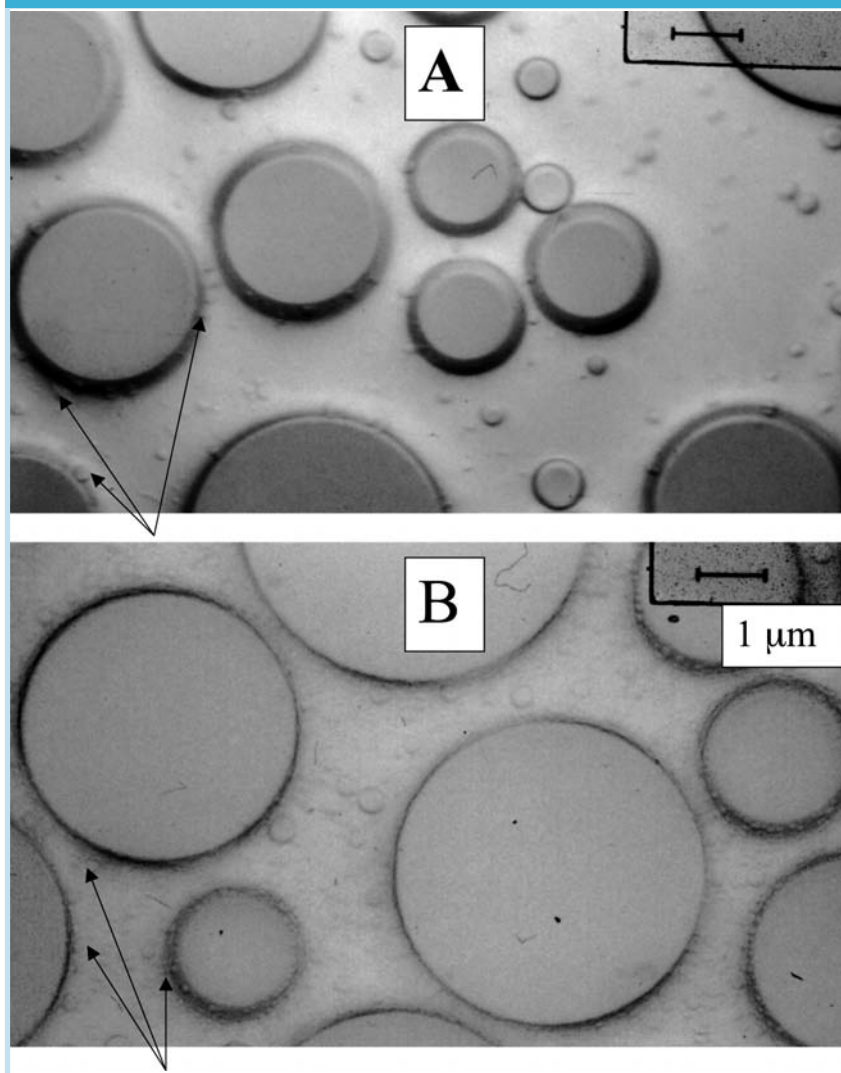
Va considerato che non è possibile introdurre acqua nell'olio, come dimostrato dall'impiego in laboratorio di vapore d'acqua, a bassa temperatura sotto vuoto, durante alcune prove preliminari condotte per ottenere piccole quantità di olio deodorato. Il motivo di questo comportamento è dovuto alla idrofobicità dell'olio nei confronti dell'acqua come tale e la presenza di acqua in forma dispersa, come dispersione colloidale nell'olio, non visibile ad occhio nudo, ma visibile con un potente microscopio. Il fenomeno della dispersione è reso possibile dalla presenza all'interno delle goccioline d'acqua di sostanze che la stabilizzano: componenti soluti e/o polari, orientati con l'eventuale parte non polare verso l'esterno della gocciolina (Fig. 1).

Questa acqua è da considerare “tecnologica”, cioè derivata dal processo di trasformazione delle olive. Processi a due fasi forniscono oli con minore quantità di acqua di quelli ottenuti da processi a tre fasi (Tab. 1). L'impianto a molazze genera tendenzialmente oli con mi-

nori quantità di acqua, in quanto le condizioni di frangitura sono meno omogeneizzanti di quelle dei frangitori continui. D'altra parte, l'impiego nei sistemi tradizionale della separazione per pressione invece della centrifugazione, determina una minor efficienza nella rimozione dell'acqua: da misurazioni condotte su 32 campioni (8 ottenuti con impianto tradizionale e 24 con sistemi continui a 3 fasi) appena prodotti e non filtrati si è evidenziata una media di 1250 ppm per i sistemi più moderni e 2170 ppm per quelli tradizionali. Ovviamente, in funzione di quanto specificato è presumibile una minor stabilità dell'acqua negli oli ottenuti dai sistemi tradizionali, a seguito di una minore capacità di emulsione. Come noto anche il contenuto di altri costituenti si comporta in maniera differente da processo a processo.

La quantità di acqua e le sostanze ad essa associate svolgono un ruolo organolettico particolare: le sostanze polari solubilizzate nel mezzo acquoso si percepiscono in momenti differenti durante l'assaggio dell'olio, in considerazione del fatto che le ghiandole salivari producono saliva che viene costantemente immessa nella cavità orale. Questa è la causa delle diverse sensazioni che si provano all'assaggio dell'olio, dal momento dell'introduzione in bocca fino alla deglutizione.

Figura 1 - Microfotografia di oli d'oliva durante il loro decongelamento: olio deodorato (A) e olio extravergine di oliva (B). Sono indicate alcune piccole gocce d'acqua, nei pressi del contorno di grosse gocce di olio.



Evoluzione dei componenti dell'oliva durante la maturazione (14, 15)

Nel corso della maturazione del frutto si nota l'evoluzione sia degli acidi grassi che di alcuni costituenti

minori. Una certa variazione è subita anche dai composti inorganici: il calcio diminuisce, mentre potassio, magnesio e fosforo aumentano.

In generale, nel corso della maturazione la percentuale di olio, ri-

spetto alla sostanza secca, aumenta di pari passo con l'invaiaitura, che è il cambiamento di colore da verde fino al viola e marrone-nero delle drupe, mentre diminuisce l'acqua. Dopo tale stadio, l'aumento assoluto dell'olio (inolizione o inoliazione) si fa sempre più tenue, fino ad annullarsi. Ne consegue uno stato sempre più critico per la conservabilità del frutto e della futura qualità dell'olio, verificandosi problemi di inacidimento per intervento delle lipasi ed di irrancidimento per effetto delle lipossidasi, che si liberano dalle cellule ormai in fase di supermaturazione. A questo punto, secondo Montedoro (12), merita un accenno il fatto che l'olio occupa alla maturazione fisiologica dell'oliva, praticamente l'80% dello spazio intracellulare ed è sostanzialmente collocato in una struttura così detta vacuolare (olio disponibile o libero); la parte rimanente pari a circa il 15-20%, è invece distribuita nella struttura citoplasmatica (olio legato). Il primo, facilmente estraibile, è nettamente separato dal contenuto citoplasmatico mediante barriere (le pareti cellulari) che impediscono lo scambio con gli enzimi contenuti nelle cellule. Con il progredire della maturazione le barriere si degradano e queste sostanze sono liberate e possono venire a contatto con l'olio, causando i problemi sopra citati (irrancidimento e inacidimento) (12).

Tabella 1 - EVOO Italia, oli extravergini di oliva prodotti in Italia principalmente mediante sistemi continui a tre fasi; EVOO Spagna, oli extravergini di oliva prodotti in Spagna con sistemi continui a due fasi; Olio di Oliva, secondo la definizione di legge del Reg. CE 1513/01.

<i>Contenuto in acqua in oli prodotti dalle olive, diversi per tipologia ed origine (mg di acqua/kg, ppm)</i>				
	<i>N° di campioni analizzati</i>	<i>Media</i>	<i>Minimo</i>	<i>Massimo</i>
EVOO Italia	184	1238	500	3013
EVOO Spagna	31	912	432	1629
Olio di Oliva	5	417	279	647

Cultivar delle olive (16, 17)

Le cultivar di olivo che oggi conosciamo sono il risultato di una selezione millenaria operata prevalentemente dall'uomo e legata alla produzione degli oli, per quantità e per qualità.

Le numerose cultivar esistenti in Italia, che si calcola siano diverse centinaia, anche se molte di queste sono il risultato di un adattamento ambientale di altre, si diversificano sia nelle caratteristiche morfologiche che compositive. La resa in olio, la distribuzione degli acidi grassi, la composizione dei costituenti dell'insaponificabile e il contenuto di polifenoli sono legati alla cultivar, all'ambiente di allevamento e alle condizioni climatiche.

Di solito la o le cultivar sono state scelte tenendo conto della tradizione nei luoghi a vocazione produttiva e, quindi, spesso non sono vere e proprie variabili della produzione di oli, anche se in determinati am-

bienti sono state sostituite. In questi casi sono stati spesso affrontati notevoli problemi di produzione, in relazione alle scarse conoscenze da parte dei produttori delle nuove cultivar adottate.

Coltivazione

I sistemi di coltivazione influenzano il risultato, rappresentato dalle caratteristiche qualitative dell'olio. È noto, infatti, che l'ambiente (terreno, piovosità, temperatura, umidità) sia molto importante ai fini della qualità finale delle drupe, così come i sistemi di coltivazione (potatura, concimazione, trattamenti fitosanitari, irrigazione).

La lavorazione delle olive

La lavorazione delle olive comprende le seguenti fasi (18-20):

- a) raccolta;
- b) trasporto;
- c) conservazione;
- d) cernita e lavaggio;

- e) molitura o frangitura;
- f) estrazione dell'olio dalla pasta di olive.

Maturazione e raccolta (16-23)

La drupa di olivo accresce con la maturazione il suo contenuto di olio (inolizione o inolazione della drupa) fino ad un valore massimo, oltre il quale non va, anzi tende a decrescere leggermente (in assoluto) con il tempo durante la surmaturazione. La maturazione "tecnologica" delle drupe si ottiene in momenti stagionali caratteristici delle cultivar, che differiscono in relazione alla varietà ed all'andamento climatico dell'annata. Il periodo ottimale della maturazione corrisponde al momento dell'anno nel quale le drupe hanno un determinato grado di maturazione (medio), al quale si colloca la massima quantità assoluta di olio, anche se corrisponde anche al peso più elevato delle drupe ed alla loro maggiore turgidità. In queste condizioni ottimali si possono ottenere oli di pregio, a bassa acidità, con sufficiente patrimonio antiossidante e ottimali caratteristiche organolettiche. Nei periodi successivi della maturazione le drupe tendono a perdere acqua, a causa del vento, del clima e del tempo che trascorre; inoltre, diminuiscono la quantità di olio, le attività enzimatiche e decresce il contenuto in polifenoli. La perdita di acqua da una parte fa sembrare la drupa più

ricca di olio, che diminuisce di peso più rapidamente della lieve diminuzione del contenuto d'olio aumentando così la resa "apparente" in olio, dall'altra il raggrinzire del frutto porta alla rottura di molti involucri dei vacuoli che contengono olio nella polpa, facendo agire gli enzimi sull'olio attraverso il loro contatto, quando ancora la drupa è attaccata alla pianta. Con la surmaturazione, oltre la diminuzione dei componenti fenolici antiossidanti, gli enzimi riducono progressivamente la loro attività, diminuendo idrolisi e ossidazione, ma è comunque vero che gli oli che si ottengono possono essere poco caratterizzati dal punto di vista organolettico (oli delicati), avranno una minore stabilità e in certi casi possono mostrare un'acidità relativamente elevata.

Una raccolta anticipata, rispetto al momento ottimale, fornisce una minore resa in olio e genera oli più ricchi in polifenoli, caratterizzati da sapori più amari, astringenti e piccanti, ma contemporaneamente molto stabili alla conservazione. Sono oli che risultano buoni al consumo dopo qualche mese, a causa dell'inevitabile degradazione ossidativa di parte dei polifenoli.

In sostanza le olive maturano con un incremento di olio e una progressiva diminuzione del contenuto in polifenoli: la resa in olio, la qualità organolettica e la sua stabilità nel tempo sono legate al momento

ottimale di maturazione, a parità di tutte le altre variabili.

I sistemi di raccolta sono una delle cause più importanti della produzione di oli scadenti. L'ammaccatura della drupa provoca rotture delle membrane dei vacuoli di olio con il contatto fra gli enzimi e olio, per cui il tempo che intercorre fra raccolta e lavorazione delle olive, diviene determinante per la qualità futura dell'olio prodotto. Sistemi di raccolta violenti, o affidati alla cascata delle olive, saranno la causa di produzioni di oli scadenti e poco conservabili.

I mezzi più delicati di raccolta sono l'ideale per gli oli che verranno prodotti ed è per tale motivazione che si sono sviluppate attrezzature meccaniche particolari che tendono ad imitare il sistema manuale di raccolta delle olive.

Conservazione delle olive (18-20)

Il tempo e le modalità di conservazione delle olive sono molto importanti ai fini della qualità organolettica dell'olio prodotto e della sua serbevolezza. Le drupe di olivo, come tutti i frutti, "respirano" durante la conservazione con sviluppo di calore e consumo anche di polifenoli. Lo sviluppo di calore spesso localizzato nei punti di contatto e di pressione, frutto contro frutto, si può fronteggiare dissipando il calore con una buona aerazione dei contenitori, che devono avere lo

strato di olive ridotto al minimo possibile (10-15 cm). Il consumo di polifenoli è progressivo, per cui l'unico modo per ridurne gli effetti negativi sugli oli, è lavorare il più presto possibile le olive e tanto più rapidamente quanto più esse sono "compromesse" (ammaccate, raggrinzite o ammuffite).

Uno studio recente (24), non pubblicato, sugli effetti del tempo di conservazione in condizioni ottimali (capaci cioè di evitare fenomeni di riscaldamento), ha trovato una relazione lineare con pendenza negativa fra stabilità dell'olio all'invecchiamento accelerato e tempo di conservazione delle olive.

Frangitura delle olive (18-20, 31-34)

I sistemi di frangitura hanno visto un'evoluzione che, a partire da una frangitura ottenuta in una specie di mortaio, è arrivata ai sistemi meccanizzati attuali continui e rapidi. Anche in questa operazione, la violenza del sistema di frangitura provoca una rottura delle piccole goccioline di olio che, riducendosi ulteriormente di diametro, richiedono tempi più lunghi di gramolazione della pasta di oliva per potersi unire fra di loro fino al raggiungimento delle dimensioni che ne permettano l'estrazione dalla pasta ($> 0,30 \mu\text{m}$). Questo può creare problemi nella lavorazione delle olive scarse in polifenoli, in relazione ad un loro maggiore consumo; infatti, un più elevato rapporto tra super-

ficie delle goccioline d'olio e volume della pasta di olive ed una più efficiente estrazione degli enzimi attivi all'interfaccia olio-pasta ne riduce il contenuto.

Il sistema tradizionale a molazze è sicuramente poco violento ed è un mezzo di frangitura che già opera contemporaneamente una specie di gramolatura della pasta, tanto è vero che con questo sistema di frangitura spesso tale fase viene evitata.

I frangitori a martelli, a dischi, a dischi dentati, e a cono, adottati dagli impianti continui di lavorazione delle olive, invece sono relativamente molto violenti e inducono tempi lunghi di gramolatura per ottenere una resa in olio sufficiente. Inoltre, lo sminuzzamento e, in molti sostengono, il forte calore prodotto dal mulino provocano un incremento delle velocità delle reazioni enzimatiche, tra l'altro attive per i tempi più lunghi di gramolazione.

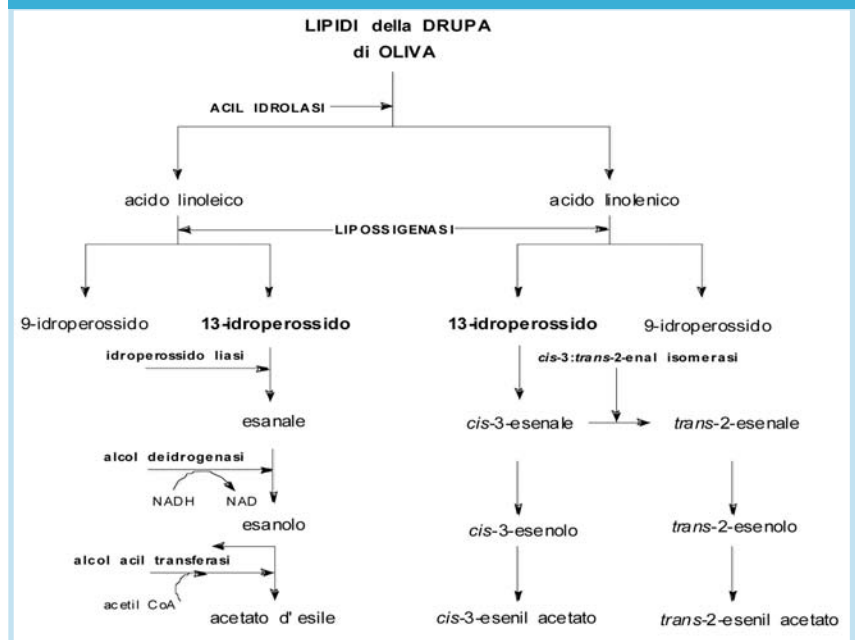
Gramolazione della pasta (18-20, 31-34)

Il contatto olio-pasta di olive, particolarmente prolungato in gramolazione, è indispensabile alla genesi degli aromi caratteristici degli oli d'oliva, che ne condizioneranno le caratteristiche organolettiche (olfattive e retrofattive). Infatti, attraverso una serie di reazioni enzimatiche ("ciclo della lipossigenasi") (35, 36) che partono dalla produzione di particolari idroperossidi, il

contatto olio-pasta incrementa la formazione di diversi componenti volatili, in proporzioni quantitative particolari (Fig. 2). Tuttavia, i meccanismi perossidativi iniziali sono in grado di promuovere anche una serie di trasformazioni chimiche di tipo ossidativo collaterali, tra cui la distruzione dei polifenoli più labili. Da una parte si ottiene un "affinamento" delle caratteristiche organolettiche, con diminuzione del gusto amaro, piccante ed astringente, dall'altra si riduce il patrimonio degli antiossidanti contenuti nell'olio (acquisiti dalla pasta): questi effetti saranno condizionanti il tempo di conservazione dell'olio, una volta separato dalla pasta. Le reazioni

che avvengono, indotte da meccanismi di tipo biochimico, avvengono per via chimica anche durante la conservazione dell'olio prima del consumo, anche se molto più lentamente. La dotazione in polifenoli di un olio consente di limitare l'ossidazione chimica durante la conservazione (in confezione sigillata) consumando il poco o molto ossigeno presente, preservando gli acidi grassi insaturi e quindi le caratteristiche organolettiche dell'olio. Quando i polifenoli sono pochi, l'ossigeno presente nella confezione può intaccare anche gli acidi grassi insaturi e produrre degradazione organolettica fino ad arrivare alla rancidità.

Figura 2 - Ciclo della lipossigenasi, nella formazione di componenti volatili caratteristici dell'aroma degli oli vergini di oliva (35).



Olive ricche in polifenoli possono subire una gramolazione più prolungata, in quanto ne rimarranno sempre abbastanza per la conservazione dell'olio, mentre olive povere in tali antiossidanti sono destinate alla produzione di oli meno stabili. In altre parole, esiste un intervallo di tempo più ampio e tranquillo nella scelta del periodo di gramolazione della pasta per olive dotate in polifenoli, legata anche al tipo di frangitura delle olive, per poter produrre oli stabili e ottenere massime rese in olio.

L'acqua di vegetazione eventualmente più o meno diluita rispetto a quella dovuta alla scelta tecnologica (impianti a tre fasi), che va via via emulsionandosi all'olio, sia in questa fase che in quella precedente della frangitura, si stabilizza dal punto di vista chimico-fisico attraverso la soluzione e l'inglobamento di sostanze più o meno polari contenute nella parte vegetale della pasta di olive. Analogamente si comporta l'olio, che però può acquisire per contatto superficiale solo sostanze poco polari o non polari.

Alla fine della gramolatura la fase oleosa più o meno separata da quella solida umida, ha già la composizione più simile a quella dell'olio che si estrarrà.

Separazione dell'olio (18-20, 24-31)

Operate le scelte precedenti in maniera ottimale, la separazione del-

l'olio dalla pasta dovrebbe essere condotta con il sistema meno alterante possibile: cioè con l'apparecchiatura che influenzi poco le caratteristiche dell'olio e la sua futura stabilità. Per quest'ultimo aspetto, si dovrebbe impiegare il mezzo più rapido di separazione dell'olio dalla pasta, in quanto capace di ridurre al minimo l'ulteriore contatto olio-pasta, poco gradito nel caso fosse critico per la bassa dotazione fenolica.

Per quanto riguarda altre interazioni da evitare durante la separazione dell'olio dalla pasta, l'impiego di acqua per la fluidificazione delle paste di oliva negli impianti di separazione per centrifugazione (decanter) a tre fasi (o a due fasi e mezzo) è causa di riduzione del contenuto di polifenoli per modifica degli equilibri, particolarmente critica nel caso di olive poco dotate di tali componenti. Oltre a questo, molta attenzione va posta nella verifica della qualità dell'acqua in relazione alla presenza di inquinanti liposolubili (ad es. gli alo-idrocarburi).

L'uso poi di acque di vegetazione per la fluidificazione delle paste, al posto dell'acqua, va esaminato con un po' di attenzione. Le acque di vegetazione contengono quantità elevate di polifenoli residui, ma anche buone presenze di prodotti della loro ossidazione: se gli equilibri condizionano le attività antiossidanti, come tutte le reazioni chimi-

che, allora diversi prodotti di ossidazione dei polifenoli (PoOPs) –tra l'altro più lipofili degli stessi polifenoli– tenderanno a passare nell'olio, quando se ne favorisca il contatto. L'aumento di prodotti dell'ossidazione dei polifenoli nell'olio conduce ad una minore stabilità futura dell'olio stesso a causa degli equilibri chimici, ma è anche responsabile di possibili modificazioni organolettiche conseguenti il loro aumento nell'olio.

L'acqua che sarà ritenuta dall'olio estratto è ricca di componenti, in quanto proveniente da acque di vegetazione, e dopo centrifugazione verticale è sufficientemente stabilizzata, anche se in condizioni metastabili, da permanere anche per tempi relativamente lunghi di conservazione.

Filtrazione dell'olio (37, 38)

La maggior parte degli impianti di lavorazione delle olive, produce oli "velati" o leggermente torbidi; una considerazione a parte va fatta per gli oli ottenuti con l'impianto "Baglioni" (37) che è in grado di associare all'olio una torbidità particolare, relativamente stabile nel tempo. La velatura degli oli è generalmente perduta, attraverso una deposizione più o meno rapida (2-4 mesi) dei componenti in sospensione-dispersione: questo deposito non è gradito dalla gran parte dei consumatori, per cui la prevalenza

degli oli prodotti sono filtrati all'origine. Questa scelta aumenta la serbevolezza dell'olio (34) ed evita che il precipitato ricco in acqua, in seguito a fermentazione degli zuccheri da parte dei lieviti (39, 40), porti in tempi brevi al difetto di avvinato nell'olio.

I sistemi di filtrazione operano anche una specie di essiccazione che porta ad una "brillantatura" del prodotto finito.

Prove condotte sugli oli velati e su quelli torbidi, hanno dimostrato un effetto di leggera diminuzione di stabilità per quelli velati (38), mentre si è registrato un aumento di stabilità per quelli torbidi (processo Baglioni) (37, 41). La maggiore stabilità di questi ultimi è stata motivata dall'attività di gruppi funzionali presenti sulla superficie delle microparticelle che costituiscono la torbidità, generata dalla parte legnosa dell'endocarpo (costituita da lignina). Inoltre, in una fase successiva è stato osservato anche una specie di "effetto tampone" esercitato dalle stesse strutture, in grado di bloccare buona parte dell'acidità libera, che inevitabilmente si genera per idrolisi chimica dei gliceridi. In relazione al fatto che tale idrolisi è catalizzata dalla presenza di acidità libera, la riduzione di quest'ultima ritarda l'acidificazione dell'olio (37). A favore di questo effetto tampone si aggiunge anche l'incremento di stabilità all'ossidazione che l'olio acquista in seguito alla

reazione fra acidi liberi e microgranelli responsabili della torbidità. Ciò è probabilmente da attribuirsi all'effetto catalitico esplicito da parte degli acidi liberi con liberazione di gruppi fenolici antiossidanti uniti con interazioni ad altri componenti (ad es. di natura proteica).

Confezionamento dell'olio (42)

Il confezionamento dell'olio non è una fase superflua della lavorazione delle olive per produrre olio, in quanto può essere causa di riduzione o di mantenimento della stabilità del prodotto al commercio.

Gli oli vergini, ma in misura minore anche le miscele con i raffinati, sono soggetti a subire l'ossidazione fotosensibilizzata (foto-ossidazione), a causa della presenza di clorofille. Tale tipo di modificazione ossidativa è particolarmente rapida, sapendo che si sviluppa, per gli acidi grassi monoinsaturi come l'acido oleico, circa 30.000 volte più velocemente alla stessa temperatura rispetto all'auto-ossidazione (ossidazione radicalica). Inoltre, per ridurre l'ossidazione chimica dell'olio (auto-ossidazione), un buon accorgimento è quello di eliminare parte dell'ossigeno contenuto nella confezione con l'impiego della goccia di azoto liquido, che scaccia l'aria dello spazio di testa della bottiglia, prima dell'inserimento della capsula sulla bottiglia.

Naturalmente, non potendo togliere l'ossigeno disciolto nell'olio, la stabilità viene ad essere condizionata dall'esposizione alla luce e, ancora una volta, dal contenuto di polifenoli antiossidanti dell'olio. Il vetro scuro, ambrato o verde che sia, non riesce a fermare tutte le radiazioni che colpiscono la bottiglia: è stato visto che dal 30 al 70% circa della radiazione luminosa è in grado di attraversare i vetri più fotoassorbenti (42). La colorazione ideale del vetro dovrebbe essere quella corrispondente al fascio di lunghezze d'onda che l'olio non è in grado di riflettere, che quindi corrisponde a quella che l'olio è capace di assorbire e utilizzare per la foto-sensibilizzazione. In altre parole, la colorazione ottimale del vetro dovrebbe essere quella che lascia passare solo la radiazione con la lunghezza d'onda del verde della clorofilla che, incapace di essere assorbito dall'olio, non provoca alcun trasferimento di energia.

Resa in olio

Questo, purtroppo, è il parametro che da sempre condiziona maggiormente la qualità dell'olio, in quanto più importante per il produttore, poiché quanto più alta è la quantità di olio prodotto (resa) tanto minori saranno i costi di trasformazione. Tuttavia, è bene ricordare che la resa in olio dipende da diversi fattori, già considerati in precedenza, che in

molti casi influenzano negativamente la qualità del prodotto finale. Olive in ottime condizioni di maturazione e di raccolta daranno rese maggiori se si protrae l'attesa prima della lavorazione, a causa del parziale essiccamento che diminuisce il peso totale da lavorare; quindi non saranno dovute ad un reale aumento della quantità d'olio. Per motivazioni analoghe se si lasciano surmaturare le olive sull'albero, la resa in olio - ma non la quantità assoluta - aumenta. In entrambi i casi, però, la qualità dell'olio che si ottiene peggiora.

Anche la gramolazione consente di aumentare la resa in olio e, per alcuni aspetti anche le caratteristiche organolettiche (intensità olfattiva) del prodotto, ma in tali condizioni ne risentono le caratteristiche qualitative dell'olio e si riduce la conservabilità del prodotto.

L'idrolisi delle sostanze grasse (37, 43-46)

Il meccanismo d'idrolisi delle sostanze grasse porta alla liberazione di acidi grassi, con conseguente ulteriore inacidimento. L'acidità libera è capace di catalizzare l'idrolisi stessa, causando un andamento dell'acidificazione esponenziale nel tempo.

L'acidità libera è un buon parametro della qualità di un olio ed in particolare della qualità della materia prima, l'oliva, in quanto le caratteristiche negative delle olive da

trasformare porteranno a valori non trascurabili di acidità dell'olio a fine lavorazione. Infatti, lo stato di surmaturazione delle olive, la mancanza d'integrità fisica, il raggrinzimento, l'ammuffimento e la fermentazione delle drupe ("riscaldamento"), portano inevitabilmente a valori d'acidità più elevati fino a superare quelli previsti per gli oli extra vergini.

Quando l'acidità dell'olio viene ridotta o addirittura eliminata, per effetto della rettificazione (della raffinazione) o per operazioni fraudolente, è possibile determinare il contenuto e la composizione dei digliceridi per valutare il livello d'inacidimento originario dell'olio. Infatti, i digliceridi sono "compagni" degli acidi liberi nell'idrolisi delle sostanze grasse, ma sono anche sostanze impossibili da eliminare per via tecnologica o fraudolenta. Ciò consente di stabilire la situazione pregressa dell'acidità, come se si misurasse l'acidità all'origine, oltre a valutare le condizioni di conservazione basandosi sul rapporto 1,2-/1,3-digliceridi, che diminuisce con la conservazione.

È stato dimostrato che gli acidi liberi provocano un'accelerazione della degradazione ossidativa a causa dell'azione dei gruppi carbossilici sugli idroperossidi degli acidi grassi (37, 43-46), che vengono così decomposti con produzione di radicali. L'acidità rende più breve la conservazione dell'olio, per l'effetto

idrolitico promotore dell'azione ossidante.

La presenza di microgoccioline di acqua satura di componenti polari e sali inorganici, contribuisce all'idrolisi di glucosidi dei polifenoli, che nel tempo origina agli agliconi corrispondenti, più solubili nella fase lipidica e capaci di contribuire alla stabilità dell'olio durante prolungate conservazioni. Questo meccanismo è unico per gli oli alimentari, in quanto solo gli oli vergini di oliva sono in grado di attuarlo, poiché tutti gli altri oli edibili sono raffinati e perdono i corrispondenti composti nativi.

Gli enzimi e la stabilità degli oli d'oliva (47)

Gli enzimi che ossidano le sostanze grasse sono caratteristici dei sistemi vegetali (lipossidasi), anche di quelli che hanno piccole presenze di lipidi. Tra gli enzimi che interessano i lipidi, oltre alle lipasi, sono importanti le perossidasi, le lipossigenasi e, per alcuni aspetti, le polifenolossidasi. La drupa contiene microgocce di sostanza grassa nella polpa, racchiuse in vacuoli circondati da membrane che portano questi enzimi sulla parete esterna. Quando, per qualsiasi evento (ferita, ammaccatura, riscaldamento, raggrinzimento, surmaturazione, frangitura) la drupa viene danneggiata, gli enzimi vengono a contatto con la sostanza grassa, che è il loro substrato d'azione. Si inne-

scano così ossidazioni, perossidazioni e lipolisi, maggiorate poi da una frangitura violenta, che proseguono in funzione del tempo e della temperatura nella fase di gramolazione della pasta (spesso prolungata per ottenere una buona resa in olio). La polifenolossidasi agisce sui polifenoli ossidandoli e facendo cambiare il colore alla pasta di olive, che raggiunge la colorazione viola caratteristica. Questa azione rallenta fino a fermarsi per effetto dell'inibizione delle polifenolossidasi da parte degli stessi prodotti di ossidazione dei polifenoli.

La presenza di lipossigenasi e di perossidasi provoca la formazione e la distruzione più o meno selettiva di idroperossidi che poi sono in parte trasformati, mediante una cascata di altri enzimi, nei componenti relativamente volatili caratteristici dell'aroma dei buoni oli d'oliva. Tuttavia, una parte degli idroperossidi andrà a distruggere un certo quantitativo di antiossidanti. Pertanto, fra lipossigenasi, perossidasi e polifenolossidasi gli antiossidanti, che sopravvivono, possono non essere così tanti da sciogliersi nell'olio in quantità sufficiente alla sua stabilizzazione, a causa della competizione delle acque di vegetazione.

Inoltre, quegli stessi enzimi contenuti nella mandorla all'interno del nocciolo sono molto più attivi di quelli della polpa (43), rendendo ancor più problematica la situazione.

Una frangitura violenta come ad esempio quella di un frangitore a martelli, provoca un'ulteriore suddivisione delle goccioline d'olio con incremento delle relative superfici. Questo aumento della superficie di contatto olio-pasta porta ad una più elevata esposizione all'azione enzimatica e provoca un'accelerazione di tutte le interazioni legate al contatto olio-pasta (formazione di aromi, ossidazione, idrolisi, dissoluzione di componenti minori).

Nella stessa direzione va il riscaldamento della gramola che porta più rapidamente ad una migliore separazione dell'olio e ad una resa più elevata, ma anche ad una riduzione dell'intervallo di tempo ottimale per la produzione di un buon prodotto, che abbia la possibilità di conservare le proprie caratteristiche organolettiche.

L'acqua presente negli oli vergini di oliva, consente la sopravvivenza di microrganismi (39, 40) e dei loro enzimi, anche se confinati in strutture poco interattive con la fase lipidica. Tuttavia, c'è da attendersi che dove l'acqua è maggiormente presente (impianti a tre fasi più di quelli a due fasi) la stabilità nel tempo sia minore per l'olio.

Le pratiche tecnologiche possono provocare una riduzione di capacità dell'olio di conservarsi. Infatti, le scelte operative possono diminuire o meno il contenuto di sostanze antiossidanti dell'olio. Il contatto olio-pasta di olive, soprattutto nella

fase di gramolazione, porta alla formazione di buona parte dell'aroma, ma provoca anche un calo dei polifenoli antiossidanti, se eccessivamente prolungata. Esiste una specie di compromesso che è necessario trovare fra caratteristiche organolettiche e stabilità (o serbevolezza) futura dell'olio, oltre l'importantissimo parametro della resa in olio. Tale compromesso corrisponde ad un intervallo di tempo ottimale, che può essere più o meno ampio, in relazione alle condizioni di temperatura e di lavorazione, oltre che funzione delle caratteristiche delle olive (sanità, integrità, patrimonio di antiossidanti, ecc). Per questi aspetti la "denocciolatura" delle olive prima della trasformazione renderebbe più lenti tutti i processi enzimatici. Questo consentirebbe un più ampio intervallo di tempo per ottimizzare le caratteristiche dell'olio, senza rinunciare alla massima resa. Tale effetto è da attribuire alla maggiore attività degli enzimi della mandorla, rispetto a quelli contenuti nella polpa (32-34, 47). Elevati contenuti di antiossidanti (polifenoli, tocoferoli) rendono più ampio tale intervallo facendo rischiare meno per il futuro dell'olio.

Fattori che incidono sulla conservazione degli oli d'oliva (48-53)

La conservazione delle sostanze grasse è facilitata dalla presenza di sostanze antiossidanti, perché cer-

tamente meno duratura in caso contrario. Gli oli che provengono dalla lavorazione delle olive hanno una composizione in acidi grassi favorevole, ma sono particolarmente stabili proprio per la presenza di antiossidanti. Molti antiossidanti sono già stati identificati e sono noti, tuttavia, vi sono ancora diversi punti oscuri sulla loro azione e sulla stabilità degli oli che li contengono. Infatti, esiste una discreta relazione fra il contenuto totale di polifenoli e la stabilità dell'olio sottoposto ai test di ossidazione accelerata (invecchiamento accelerato), ma non risulta ottimale né è sempre verificata. La stessa discrepanza esiste fra il contenuto degli *orto*-difenioli e la stabilità. Questo sconcerta un po', se si ricorda che le sostanze che presentano una struttura *orto*-difenolica sono da considerare antiossidanti molto potenti. Considerazioni simili possono essere fatte nei confronti della conservazione, durante la quale la stabilità all'ossidazione cala nel tempo, con il diminuire del contenuto di polifenoli, ma in maniera non sempre proporzionale.

È possibile che si realizzi, o si tenda a raggiungere, un equilibrio nel tempo fra i polifenoli e i loro prodotti di ossidazione, già presenti o formati dal loro comportamento protettivo nei confronti degli acidi grassi. Tale equilibrio si oppone ad una normale attività antiossidante dei polifenoli ancora integri che, in

queste condizioni, tendono a non esercitare più la stessa azione antiossidante.

L'ossigeno contenuto nell'atmosfera, che è a contatto con l'olio, sarà presente nell'olio che verrà imbottigliato a livello di soluzione satura, nelle condizioni ambientali. Anche se si opera l'eliminazione dell'ossigeno presente nello spazio di testa, attraverso la fatidica goccia di azoto liquido prima della sigillatura, l'olio ha una certa quantità d'ossigeno che può reagire con le sostanze antiossidanti se ve ne sono a sufficienza, oppure può cominciare a reagire con gli acidi grassi, ossidandoli.

La presenza delle clorofille è capace di catalizzare la fotossidazione, per cui l'ossidazione può procedere anche molto velocemente (fino a 30.000 volte più veloce) e le bottiglie trasparenti facilitano questa reazione. Anche le bottiglie ambra e quelle verdi sono abbastanza "trasparenti" (fino al 70%) e quindi non assicurano una protezione perfetta nei confronti della fotossidazione.

Se la sigillatura è perfetta, l'ossigeno all'interno della confezione può essere consumato tutto per reazione con i componenti antiossidanti (per auto-ossidazione o fotossidazione), se ve ne sono a sufficienza, ma l'ossidazione non potrà procedere oltre, in mancanza d'ossigeno. La conservazione, in queste condizioni, sarà assicurata per tempi lunghi. In caso di scarse presenze di antios-

sidanti, la sigillatura non salva l'olio durante la conservazione.

La temperatura di conservazione dell'olio deve essere costante e, in teoria, la più bassa possibile, compatibilmente con la fluidità dell'olio, che non deve "congelare". L'elevato raffreddamento provoca l'insolubilizzazione di sostanze poco solubili, quali i componenti polari (polifenoli, alcoli, ecc.); in seguito allo "scongelo" la risolubilizzazione delle sostanze polari è difficoltosa, per cui l'olio impoverito si perossida in tempi brevi.

Le temperature variabili in fase di conservazione esercitano una sorta di "respirazione" dell'olio con inclusione più facile d'ossigeno, se conservati in contenitori a contatto con l'atmosfera, quando la temperatura si abbassa. Questo accade in quanto tutti i gas sono più solubili a temperature più basse. I contenitori di olio sarebbero ottimali se fossero a pistone discendente con lo svuotamento, per evitare ingressi di aria nel recipiente. Qualsiasi sistema di trasferimento dell'olio, da contenitore a contenitore, dovrebbe essere condotto con pompe o sistemi che non miscelino aria.

L'ossidazione è un processo che avviene prevalentemente a livello di superficie, la cui area assume un ruolo importante. Per tali motivazioni i contenitori dovrebbero essere con una sezione più piccola possibile, quando si vengono a trovare a contatto con l'aria.

Una volta aperta la confezione, l'aria ritorna disponibile e viene rapidamente assorbita dall'olio, per cui da quel momento la conservazione va sensibilmente a diminuire. Sarebbe vantaggioso disporre di contenitori della dimensione corrispondente al consumo settimanale o bi-settimanale, per assicurare la massima qualità dell'olio.

Conclusioni (54-56)

La produzione di buoni oli vergini parte dalla disponibilità di buone olive, sia per lo stato sanitario, sia per la cultivar più adatta e per le condizioni di coltivazione delle piante in campo. Le scelte del momento ottimale di maturazione dell'oliva, nel quale si dovrebbe poter raccogliere le olive, insieme ai metodi di raccolta e di conservazione prima della trasformazione possono incidere molto sulla qualità finale dell'olio.

La tecnologia di trasformazione, necessaria per estrarre l'olio dalle olive e per generare gli aromi caratteristici, può peggiorare la qualità dell'olio futuro, soprattutto in relazione alla stabilità delle caratteristiche dell'olio.

Infine, la filtrazione e il confezionamento dell'olio, importanti nella presentazione al consumo del prodotto, possono influenzare la stabilità futura dell'olio in commercio.

Per la serie di motivazioni esposte

la maggiore disponibilità di polifenoli, eventualmente dovuta ad una raccolta anticipata delle olive, consente di avere maggiore elasticità nelle scelte dei parametri della tecnologia di estrazione, del sistema di confezionamento e del periodo di conservazione dell'olio prodotto.

La quantità di acqua presente negli oli vergini, da una parte porta un arricchimento in sostanze polari, ma dall'altra può diventare una componente di destabilizzazione del prodotto durante periodi prolungati di conservazione, soprattutto in seguito a solidificazione dell'olio dovuta a sbalzi di temperatura.

Bibliografia

1. Bockisch M, *Fats and Oils Handbook*, AOCS Press, Champaign (Illinois, USA) 1998.
2. Lercker G, Gallina Toschi T, *Aspetti tecnologici e caratteristiche degli oli da olive*. In "Dalle olive all'olio: un viaggio alla scoperta del più nobile dei condimenti". Altra Romagna Ed., Forlì, 2005, pp. 10-21.
3. Murphy DJ, *Structure, function and biogenesis of storage lipid bodies and oleosins in plants*. *Progr. Lipid Res.* 1993; 32, 247-80.
4. Frega N, Bocci F, Lercker G, *Acidi grassi liberi e diacilgliceroli quali parametri di qualità degli oli extra vergini di oliva*. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 1993; 70, 153-55.
5. Frega N, Bocci F, Lercker G, *High-resolution gas-chromatographic determination of diacylglycerols in common vegetable oils*. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1993; 70, 175-7.
6. Lercker G, Moschetta M, Caboni MF, Frega N, *Determinazione degli oli esterificati negli oli provenienti dalla lavorazione delle olive*. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 1985; 62, 15-8.
7. *Stazione Sperimentale per le Industrie degli Oli e dei Grassi*, *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 2002; 79[1-2 (supplemento)], 1-35.
8. Cortesi N, Fedeli E, *I composti polari di oli di oliva vergine*. *Nota 1. Riv. Ital. Sostanze Grasse* 1983; 60, 341-51.
9. Lercker G, *I componenti minori delle sostanze grasse*, *Progress Nutr.* 2003; 5(2), 93-115.
10. Owen RW, Mier W, Giacosa A, Hull WE, Spiegelhalder B, Bartsch H, *Phenolic compounds and squalene in olive oils: the concentration and antioxidant potential of total phenols, simple phenols, secoiridoids, lignans and squalene*. *Food Chem. Toxicol.* 2003; 38, 647-59.
11. Cerretani L, Motilva MJ, Romero MP, Bendini A, Lercker G, *Pigment Profile and Chromatic Parameters of Monovarietal Virgin Olive Oils from Different Italian Cultivars*. *Eur. Food Res. Technol.* 2007; in stampa. DOI 10.1007/s00217-007-0651-7
12. Montedoro GF, *Olio: varietà e tecnologia influenzano la qualità*. *Terra e Vita* 1988; 48, 68-9.
13. Cerretani L, Bendini A, Lercker G, *Il contenuto di acqua negli oli vergini di oliva e significato tecnologico*, in corso di redazione.
14. Frega N, Lercker G, *La composizione dei lipidi della drupa di olivo durante la maturazione*. *Nota I: I lipidi e gli acidi totali*. *Agrochimica* 1985; 29, 300-9.
15. Frega N, Lercker G, *La composizione dei lipidi della drupa di olivo durante la maturazione*. *Nota II: La frazione insaponificabile*. *Agrochimica* 1985; 29, 310-21.
16. Cerretani L, Bendini A, Rotondi A, Mari M, Lercker G, Gallina Toschi T, *Evaluation of oxidative stability and organoleptic properties of extra-vergin*

- olive oils in relation to olive ripening degree. *Progress Nutr.* 2004; 6(1), 50-6.
17. Rotondi A, Cerretani L, Bendini A, Mari M, Lercker G, Gallina Toschi T, Effect of olive ripening degree on the oxidative stability and organoleptic properties of Nostrana di Brisighella extra vergin olive oil. *J. Agric. Food Chem.* 2004; 52, 3649-54.
 18. Sichieri G, Industrie Agrarie Hoepli, Milano, 1986.
 19. Vitagliano M, Industrie Agroalimentari, Hoepli, Milano, 1987.
 20. Perilli P, Valorizziamo l'olio d'oliva extra-vergine. *Terra e Vita* 1991; 31, 45-51.
 21. Bendini A, Cerretani L, Poerio A, Bonoli-Carboognin M, Gallina Toschi T, G. Lercker, Oxidative stability of virgin olive oils, produced by organic, integrated or conventional agricultural methods. *Progr. Nutrition* 2006, 8(2), 104-15.
 22. Montedoro GF, Servili M, Chimica e qualità dell'olio: I fattori che le condizionano. *Atti del Convegno "L'olio di oliva ed il suo futuro"*, Accademia Nazionale dell'olivo, Spoleto 6-7-dicembre 1990, pp. 33-55.
 23. Montedoro GF, Servili M, Baldioli M, Pannelli G, I fattori agronomici della qualità e le interrelazioni con i processi tecnologici di estrazione., *Atti della Tornata di studio dell'Accademia Nazionale dell'olivo, Incontro Scientifico presso l'Università di Cordoba (Spagna)*, 7 giugno 1991, pp. 89-108.
 24. Santi C, Evoluzione dei componenti degli oli ottenuti da olive sottoposte a conservazione., *Tesi di Laurea in Scienze Agrarie, Anno Accademico 1992-93, Università di Firenze.*
 25. Frega N, Mozzon M, Bocci F, Lercker G, Caratteristiche organolettiche, stabilità alla conservazione e tecnologia di produzione degli oli vergini d'oliva., *Atti del 3° Congresso Italiano di Scienza e Tecnologia degli Alimenti (CISETA)*, Cernobbio 11-12 settembre 1997, pp. 463-9.
 26. Servili M, Baldioli M, Mariotti F, Montedoro G, Phenolic composition of olive fruit and virgin olive oil: distribution in the constitutive parts of fruit and evolution during the oil mechanical extraction process. *Acta Hort.* 1999; 474, 609-19.
 27. Lercker G, Aspetti tecnologici e caratteristiche degli oli di oliva., 2004; *Atti della Giornata in commemorazione del Prof. Lotti, Pisa, 8 novembre 2002*, pp. 75-99.
 28. Cerretani L, Bendini A, Biguzzi B, Gallina Toschi T, Lercker G, Stabilità ossidativa di oli extravergini di oliva ottenuti con diversi impianti tecnologici. *Industrie Alimentari* 2003; 42, 706-11.
 29. Cerretani L, Bendini A, Rotondi A, Lercker G, Gallina Toschi T, Analytical comparison of monovarietal virgin olive oils, obtained by both a continuous industrial plant and a low-scale mill. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2005; 107, 93-100.
 30. Cerretani L, Bendini A, Gallina Toschi T, Lercker G, Rotondi A, Influenza di due variabili di processo sulla stabilità ossidativa di olio extravergine ottenuto con diversi impianti industriali. *Ind. Alimentari* 2006; 45, 133-40.
 31. Cerretani L, Bendini A, Lercker G, Studio dell'effetto delle interazioni delle diverse fasi tecnologiche di trasformazione delle olive sulla qualità degli oli vergini. *Atti del 8° CISETA*, Milano 7-8 maggio 2007, in press.
 32. Servili M, Baldioli M, Montedoro G, Phenolic composition of virgin olive oil in relationship to some chemical and physical aspects of malaxation. *Acta Hort.* 1994; 356, 331-6.
 33. Lercker G, Frega N, Bocci F, Mozzon M, Volatile constituents and oxidative stability of virgin olive oils: influence of the kneading of olive-paste. *Grasas y Aceites* 1999; 50, 26-9.
 34. Servili M, Selvaggini R, Taticchi A, Esposito S, Montedoro G, Air exposure time of olive pastes during the extraction process and phenolic and volatile composition of virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2003; 80, 685-95.
 35. Olias JM, Pérez AG, Rios JJ, Sanz LC, Aroma of virgin olive oil: biogenesis of the 'green' odor notes. *J. Agric. Food Chem.* 1993; 41, 2368-73.
 36. Angerosa F, Servili M, Selvaggini R, Taticchi A, Esposito S, Montedoro GF, Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *J. Chromatogr. A* 2004; 1054, 17-31.
 37. Lercker G, Frega N, Bocci F, Servidio G, 'Veiled' extra-virgin olive oils: dispersion response related to oil quality. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1994; 71, 657-8.
 38. Gómez-Caravaca AM, Cerretani L, Bendini A, Segura-Carretero A, Fernández-Gutiérrez A, Lercker G, Effect of filtration systems on the phenolic content in virgin olive oil by HPLC-DAD-MSD. *Am. J. Food Technol.* in stampa (2007).
 39. Ciafardini G, Zullo BA, Microbiological activity in stored olive oil. *Int. J. Food Microbiol.* 2002; 75, 111-8.
 40. Ciafardini G, Zullo BA, Iride A., Lipase production by yeasts from extra virgin olive oil, *Food Microbiol.* 2006; 23, 60-7.
 41. Frega N, Mozzon N, Lercker G, Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1999; 76, 325-9.
 42. Capella P, Fedeli E, Bonaga G., Lercker G., *Manuale degli oli e dei grassi, Tecniche Nuove, Milano, 1997.*
 43. Catalano M, De Felice M, L'autossidazione delle sostanze grasse. Nota 1 - Influenza degli acidi grassi liberi. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 1970; 47, 484-92.
 44. Miyashita K, Takagi T, Study on the oxidative rate and prooxidant activity of free fatty acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1986; 63, 1380-4.
 45. Boschelle O, Mozzon M, Lercker G, Metodo per la determinazione degli acidi liberi in piccoli campioni. Applicazione all'olio estratto dalla drupa di

- olivo. Riv. Ital. Sostanze Grasse 1992; 69, 257-61.
46. Kiritsakis A, Tsipeli A, Relationship of the acidity of olive oil to its resistance to oxidation. Riv. Ital. Sostanze Grasse 1992; 69, 513-5.
 47. Servili M, Baldioli M, Mariotti F, Montedoro G, Composizione fenolica delle olive ed interazioni con il patrimonio enzimatico endogeno del frutto nella composizione fenolica degli oli vergini., Atti del 3° Congresso Italiano di Scienza e Tecnologia degli Alimenti (CISETA), Cernobbio 11-12 settembre 1997, Vol. III, Chiriotti Editori, Pinerolo, Italia, 1999.
 48. Servidio G, Studio delle modificazioni di natura chimica ossidativa e idrolitica dell'olio di oliva extra vergine durante la conservazione. Tesi di Laurea in Scienze Agrarie, Università di Firenze, 1991-92.
 49. De Panfilis F, Valutazione delle modificazioni derivate dalla conservazione di sostanze grasse vegetali, Tesi di Dottorato di Ricerca in Biotecnologie degli Alimenti, Ciclo XII, 1999.
 50. Cerretani L, Bendini A, Biguzzi B, Lercker G, Gallina Toschi T, Preliminary investigation on the freezing storage effect on oxidative stability of not filtered extra-virgin olive oil. J. Commodity Sci. 2005; 44, 3-15.
 51. Bonoli-Carbognin M, Cerretani L, Bendini A, Gallina Toschi T, Lercker G, Prove di conservazione a diversa temperatura di olio da olive monovarietali. Ind. Alimentari 2005; 44, 1135-41.
 52. Gallina Toschi T, Cerretani L, Bendini A, Bonoli-Carbognin M, Lercker G, Oxidative stability and phenolic content of virgin olive oil: an analytical approach by traditional and high resolution techniques. J. Sep. Sci. 2005; 28, 859-70.
 53. Di Lecce G, Bendini A, Cerretani L, Bonoli-Carbognin M, Lercker G, Influenza della conservazione casalinga sulla shelf-life di oli extra vergini di oliva. Ind. Alimentari 2006; 45, 873-81.
 54. Lercker G, La qualità degli oli d'oliva. Olivo & Olio 2001; III (1/2), 6-9.
 55. Lercker G, Qualità e controllo della qualità degli oli d'oliva. Olivo & Olio 2002; V(1/2), 38-40.
 56. Lercker G, Per creare un olio di qualità. Olivo & Olio 2003; VI (3), 18-21.