COMPETITIVE
Claims for Olive oil
to iMProvE iTs markeT ValuE

Impatto degli ultrasuoni nella produzione degli oli extravergini

LORENZO CECCHI

[a] Dipartimento di NEUROFARBA, Università degli Studi di Firenze

Centro Interdipartimentale di Ricerca per la Valorizzazione degli Alimenti
Ce.R.A. Università degli Studi di Firenze

INNOVAZIONI IN FRANTOIO

Le innovazioni tecnologiche:

- Efficacia: capacità di raggiungere un obbiettivo
- Efficienza: capacità di raggiungere l'obbiettivo prefissato, con la minima quantità di risorse

Innovazione efficiente in frantoio:

È capace di raggiungere questi obbiettivi in maniera sostenibile

Innovazione efficacie in frantoio:

È capace di aumentare rese estrattive e/o contenuto in antiossidanti

INNOVAZIONI IN FRANTOIO

Gli **obbiettivi** che l'innovazione deve perseguire:

- Garantire **rese più alte**
- Aumentare la **qualità**
- Intercettare la crescente domanda di **alimenti nutraceutici**
- Rafforzare l'**identità del prodotto**
- Garantire un **guadagno equo** lungo tutta la filiera produttiva

Per tali obbiettivi una innovazione in frantoio deve essere capace di:

1. Introdurre una soluzione capace di **eliminare la fase di gramolazione**
2. **Recuperare una parte dell'olio** che viene generalmente **persa negli scarti**

INNOVAZIONI IN FRANTOIO

Introdurre una soluzione capace di eliminare la fase di gramolazione: perché?

La gramolazione è una «pratica necessaria» per ottimizzare la separazione dell'olio nel decanter.

Frangitura: rottura dell'oliva in piccoli pezzetti ➔ molte strutture passano intatte.
Una ulteriore immissione di energia nel sistema causerebbe:

1. Aumento di temperatura della pasta
2. Rischio di emulsioni

Gramolazione: trasformazioni meccaniche, chimico-fisiche ed enzimatiche, in condizioni non sempre riproducibili

INNOVAZIONI IN FRANTOIO

Introdurre una soluzione capace di eliminare la fase di gramolazione

Principali conseguenze di una gramolazione lunga:

1. Rischi di andare a ledere la qualità degli oli
2. Rischio di costituire il collo di bottiglia del processo di produzione

Superare tali rischi significa migliorare:

Efficacia:
1. Maggiori rese
2. Maggiori fenoli
3. Profilo sensoriale armonico

Efficienza:
1. Minori tempi
2. Minori costi
3. Minore energia

Ad oggi una soluzione adottata è l'uso di più gramole in serie o in parallelo

INNOVAZIONI IN FRANTOIO

L'innovazione tecnologica deve essere quindi in grado di:

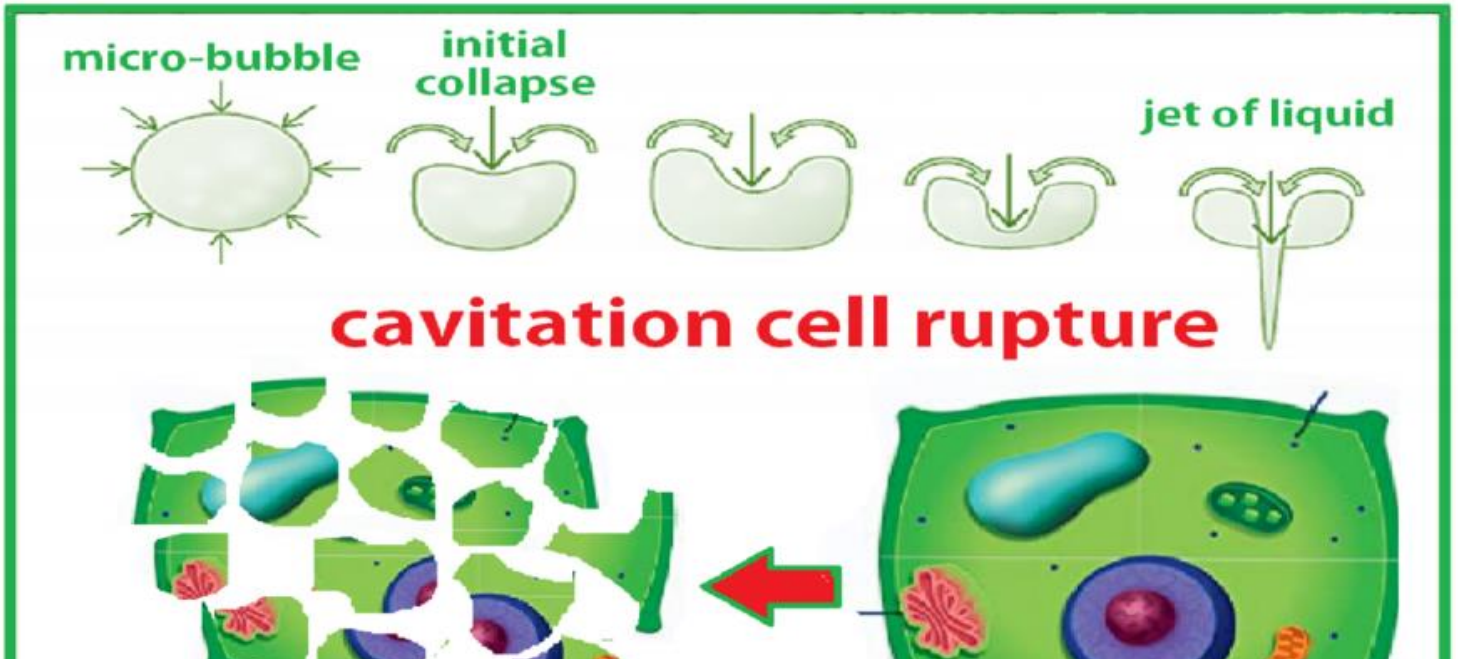
- Frammentare le piccole strutture formatesi in frangitura
- Evitare emulsioni
- Evitare innalzamenti di temperatura
- Favorire la coalescenza
- Favorire estrazione di fenoli nell'olio
- Favorire la biosintesi di volatili con sensazioni verdi e fruttate
- Limitare i processi ossidativi a carico dei composti fenolici e degli acidi grassi

A tal fine è stata introdotta recentemente la tecnologia degli ultrasuoni

ULTRASUONI IN FRANTOIO

Ultrasuoni: onde sonore a frequenze più alte di quelle udibili dall'orecchio umano (quindi maggiori di 20 KHz).

All'interno della pasta, gli US causano una alternanza di pressioni po



Ca), che
im essere
es

La cavitazione causa la rottura di strutture passate intatte dal frangitore, con conseguente liberazione di ulteriore quantità di olio; inoltre, favorisce la coalescenza.

IL PROTOTIPO: The Sono-Heat-Exchanger

Introdotto su scala industriale dopo vari steps

- Limitare i rischi derivanti dalla gramolazione
- Permettere un simultaneo incremento di rese e qualità

I primi test su scala di laboratorio

Bagno ad US della capacità di 2 litri, applicando basse frequenze e alta potenza:

- Ridotti i tempi di estrazione
- Mantenuti i parametri chimici per la classificazione
- Non emersi difetti sensoriali
- Non aumento di energia consumata
- Aumento di composti nutraceutici
- Aumento delle rese

SCALE-UP

ema che

mbiatore

- Trasduttore di ultrasuoni a

rma dei r
uti su sc
uborator

molto ve

iare calo
aria in c

VALIDATION

molecules

MDPI

Article

Implementation of the Sono-Heat-Exchanger in the Extra Virgin Olive Oil Extraction Process: End-User Validation and Analytical Evaluation

Lorenzo Cecchi [1,†], Maria Bellumori [1,†], Filomena Corbo [2], Gualtiero Milani [2], Maria Lisa Clodoveo [3,*] and Nadia Mulinacci [1,*]

1 Department of NEUROFARBA, and Multidisciplinary Centre of Research on Food Sciences (M.C.R.F.S.-Ce.R.A.), University of Florence, Via Ugo Schiff 6, 50019 Sesto F.no Firenze, Italy
2 Department of Pharmacy-Pharmaceutical Sciences, University Aldo Moro-Bari, Via Orabona, 4, 70100 Bari, Italy
3 Interdisciplinary Department of Medicine, University of Bari, Piazza Giulio Cesare, 11-70124 Bari, Italy
* Correspondence: marialisa.clodoveo@uniba.it (M.L.C.); nadia.mulinacci@unifi.it (N.M.); Tel.: +39-0805442832 (M.L.C.); +39-0554573773 (N.M.)
† These authors contributed equally to this work.

Obbiettivi

Validare l'applicazione del prototipo, direttamente negli ambienti operativi dei frantoi

- Valutare l'effettiva abilità di aumentare le rese
- Ridurre i tempi di lavorazione
- Garantire il mantenimento della qualità degli oli

VALIDATION

Camp
Camp
totale

one:

A

-
-

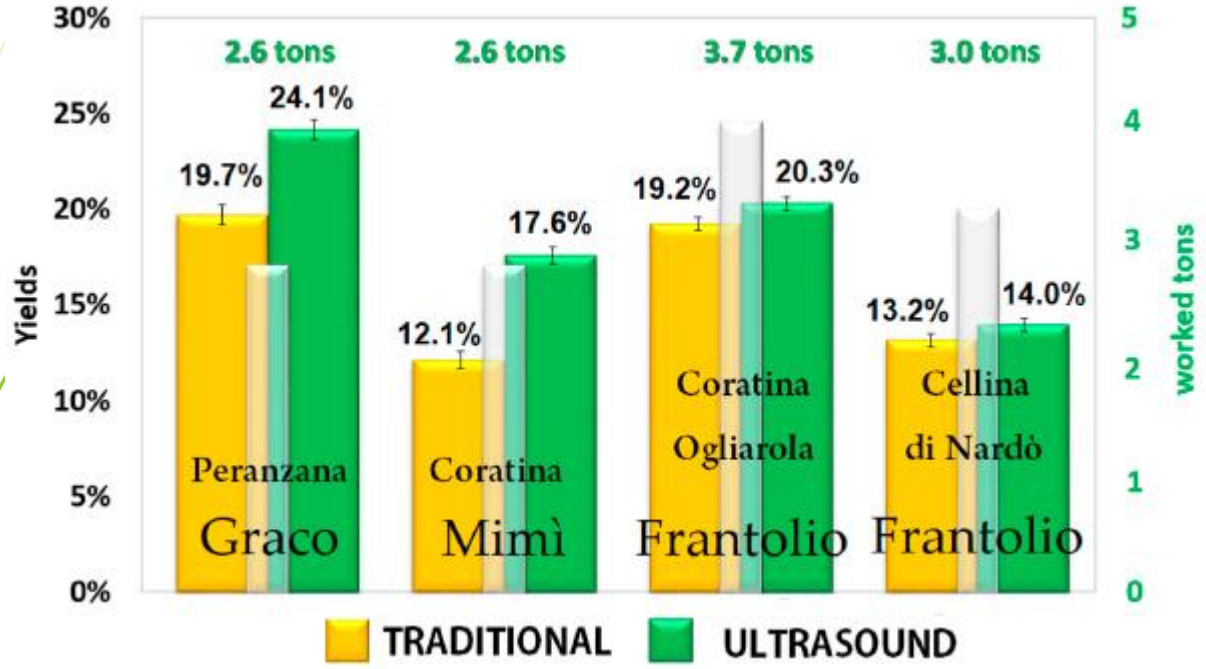
Table 1. List of the analyzed extra virgin olive oils (EVOOs) produced in the different mills with (U) and without (N) the use of ultrasounds. Oils from the same mill were produced on the same days.

n°	Sample	Cultivar	Olive Mill	Crusher	MI	% of Fruit Oil Content in the Fresh Matter	% of Pomace Oil Content in the Fresh Matter
1	OM-N	Coratina	Mimì	Hammer Crusher	1	19.6 = 0.6	7.5 = 0.5
2	OM-U	Coratina	Mimì	Hammer Crusher	1	19.6 = 0.6	2.0 = 0.6
3	1N	Peranzana	Graco	De-stoner	3	24.8 = 0.4	5.1 = 0.4
4	3N	Peranzana					
5	5N	Peranzana					
6	9N	Peranzana					
7	10N	Peranzana					
8	12N	Peranzana					
9	2U	Peranzana	Graco	De-stoner	3	24.8 = 0.4	0.7 = 0.5
10	4U	Peranzana					
11	6U	Peranzana					
12	7U	Peranzana					
13	8U	Peranzana					
14	11U	Peranzana					
15	P5N	Coratina/Ogliarola	Frantolio	Hammer Crusher	4	21.0 = 0.4	1.8 = 0.4
16	P6N	Coratina/Ogliarola					
17	P3U	Coratina/Ogliarola	Frantolio	Hammer Crusher	4	21.0 = 0.4	0.7 = 0.2
18	P4U	Coratina/Ogliarola					
19	P7U	Coratina/Ogliarola					
20	C4N	Cellina di Nardò	Frantolio	Hammer Crusher	6	14.8 = 0.3	1.6 = 0.4
21	C3U	Cellina di Nardò	Frantolio	Hammer Crusher	6	14.8 = 0.3	0.8 = 0.3
22	C5U	Cellina di Nardò					
23	C6U	Cellina di Nardò					

VALIDATION

Risultati: le rese aumentano

E aumentano in maniera particolare nel caso di olive immature, dalle quali è più difficile estrarre l'olio contenuto nei vacuoli cellulari



VALIDATION

Analisi: i composti fenolici e volatili

- I composti fenolici mostrano una tendenza ad aumentare, ancora soprattutto per olive immature
- Il profilo volatile non è alterato dal sistema a ultrasuoni

VOC	1N–12N		P3U–P7U		C3U–C6U		OMN–OMU	
	U	N	U	N	U	N	U	N
LOX C5	0.25 a	0.25 a	0.47 a	0.53 a	0.15 a	0.14 a	1.61 a	1.46 a
LOX C6 aldehydes	7.98 a	8.24 a	11.98 a	12.06 a	5.22 a	5.16 a	34.24 a	34.78 a
LOX C6 esters	2.91 a	2.89 a	0.06 a	0.05 a	0.32 a	0.29 a	0.07 a	0.07 a
LOX C6 alcohols	0.77 a	0.76 a	1.36 a	1.77 a	0.70 a	0.55 a	1.63 a	1.77 a
Total LOX	11.92 a	12.14 a	13.87 a	14.41 a	6.40 a	6.14 a	37.55 a	38.07 a
saturated C7–C10 aldehydes	<0.01 a	<0.01 a	0.29 a	0.30 a	0.01 a	0.01 a	0.15 a	0.18 a
mono-unsaturated C7–C10 aldehydes	0.02 a	0.02 a	<0.01 a	<0.01 a	0.05 a	0.04 a	<0.01 a	<0.01 a
di-unsaturated C7–C10 aldehydes	<0.01 a	<0.01 a	0.24 a	0.26 a	0.03 a	0.02 a	0.12 a	0.13 a

JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY

Article

Cite This: *J. Agric. Food Chem.* 2019, 67, 13150–13163

pubs.acs.org/JAFC

New Volatile Molecular Markers of Rancidity in Virgin Olive Oils under Nonaccelerated Oxidative Storage Conditions

Lorenzo Cecchi,[†,‡] Marzia Migliorini,[§] Elisa Giambanelli,[§] Adolfo Rossetti,[§] Anna Cane,[§] and Nadia Mulinacci*[,†,‡]

[†]Dipartimento di NEUROFARBA, Università degli Studi di Firenze, Via Ugo Schiff 6, Sesto F.no, 50019 Firenze, Italia

[‡]Multidisciplinary Centre of Research on Food Sciences (M.C.R.F.S.-Ce.R.A.), Sesto F.no, 50019 Firenze, Italia

[§]Carapelli Firenze S.p.A., Via Leonardo da Vinci 31, Tavarnelle Val di Pesa, 50028 Firenze, Italy

Supporting Information

Studio dell'evoluzione dei VOCs in EVOO che differiscono per la composizione degli acidi grassi. L'obbiettivo è **definire nuovi marker molecolari** adatti per le tipiche condizioni di conservazione a casa o sullo scaffale

Conservazione degli oli

Scelti due campioni di olio EVO

1. Campione **Italiano**, cultivar **Coratina** ricco di acidi grassi monoinsaturi (**MUFA**) come **l'acido oleico**

2. Campione **Tunisino**, cultivar **Chemlali**, ricco in acidi grassi poliinsaturi (**PUFA**), quali l'acido linoleico (**ω3**) e l'acido linolenico (**ω6**).

La composizione acidica degli oli scelti

	Tun-EVOO	It-EVOO
Miristic acid	< 0.1	< 0.1
Palmitic acid (% w/w)	17.6	10.3
Palmitoleic acid (% w/w)	**2.5**	**0.4**
Margaric acid	< 0.1	< 0.1
Margaroleic acid	**< 0.1**	**< 0.1**
Stearic acid (% w/w)	2.3	2.2
Oleic acid (% w/w)	**57.3**	**78.7**
Linoleic acid (% w/w)	**18.5**	**6.4**
Linolenic acid (% w/w)	**0.8**	**0.7**
Arachic acid (% w/w)	0.4	0.4
Eicosenoic acid (% w/w)	**0.2**	**0.4**
Behenic acid (% w/w)	0.1	0.1
Lignoceric acid (% w/w)	0.1	0.0
Trans C18:1 (% w/w)	< 0.1	< 0.1
Trans C18:2 + C18:3 (% w/w)	< 0.1	< 0.1
Σ saturated fatty acids (% w/w)	20.5	13.0
Σ monounsaturated fatty acids (% w/w)	60.0	79.5
Σ polyunsaturated fatty acids (% w/w)	**19.3**	**7.1**

Le condizioni di conservazione

Totale 6 mesi

1. Al buio in assenza
2. Alla luce in bottigl
3. Alla luce in assenz
4. Al buio in presenz
5. Alla luce in presen

Analisi:

- Tempo 0
- 3 settimane
- 2 mesi
- 6 mesi

Campione	Codice	Luce/Buio	Ossigeno
Campione Italiano 2017 (It-EVOO)	ID	Buio	No
	IDO_{HS}	Buio	Spazio di Testa
	IL	Luce	No
	ILO_{HS}	Luce	Spazio di Testa
	ILO_{OB}	Luce	Bottiglia Aperta
Campione Tunisino 2017 (Tun-EVOO)	TD	Buio	No
	TDO_{HS}	Buio	Spazio di Testa
	TL	Luce	No
	TLO_{HS}	Luce	Spazio di Testa
	TLO_{OB}	Luce	Bottiglia Aperta

talvolta si verificano a casa

Le analisi effettuate

1. Acidità libera
2. Numero di perossidi
3. Analisi spettrofotometrica all'ultravioletto
4. Composti fenolici totali in accord al metodo COI
5. Pigmenti (clorofille e carotenoidi)
6. Composti volatile (aromi)
7. Analisi sensoiale (panel test)

Il metodo analitico per l'analisi dei volatili

È stato sviluppato e validato con l'obbiettivo di una quantificazione affidabile dei composti organici volatili degli oli vergini di oliva

Talanta 165 (2017) 641–652

Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta

Multiple internal standard normalization for improving HS-SPME-GC-MS quantitation in virgin olive oil volatile organic compounds (VOO-VOCs) profile

Martina Fortini[a], Marzia Migliorini[a], Chiara Cherubini[a], Lorenzo Cecchi[b,c,*], Luca Calamai[d]

[a] PromoFirenze, Azienda Speciale della CCIAA di Firenze, Divisione Laboratorio Chimico, Via Orcagna 70, 50121 Firenze, Italy
[b] Dipartimento di NEUROFARBA, Università degli Studi di Firenze, Via Ugo Schiff 6, 50019 Sesto F.no, Firenze, Italy
[c] Multidisciplinary Centre of Research on Food Sciences (M.C.R.F.S.- Ce.R.A), Università degli Studi di Firenze, Italy
[d] DISPAA, Università degli Studi di Firenze, Piazzale Cascine 28, 50144 Firenze, Italy

Evoluzione degli indici di ossidazione: n° di perossidi

ITALIA

	t0	t1 - 3 settimane	t2 – 8 settimane	t3 - 26 settimane
Buio	12.1 ± 0.8	10.3 ± 1.2	14.3 ± 1.1	12.2 ± 0.7
Buio + O_2	12.1 ± 0.8	10.1 ± 1.7	17.3 ± 1.0	19.1 ± 1.2
Luce	12.1 ± 0.8	12.3 ± 0.9	14.3 ± 1.7	14.7 ± 3.9
Luce + O_2	12.1 ± 0.8	42.8 ± 1.5	49.9 ± 6.3	46.3 ± 2.3
Luce Bottiglia Aperta	12.1 ± 0.8	89.0 ± 0.3	181.1 ± 2.2	461.8 ± 16.5

TUNISIA

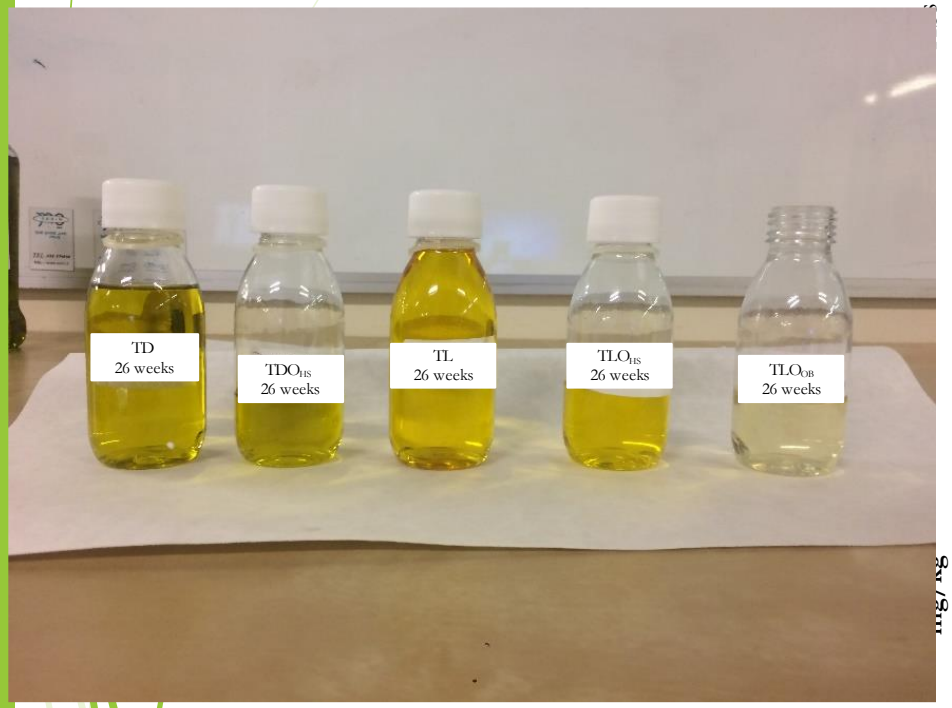
	t0	t1 - 3 settimane	t2 – 8 settimane	t3 - 26 settimane
Buio	14.0 ± 1.1	12.7 ± 1.0	18.1 ± 0.7	13.4 ± 1.2
Buio + O_2	14.0 ± 1.1	14.5 ± 1.7	23.9 ± 6.2	21.5 ± 1.0
Luce	14.0 ± 1.1	15.7 ± 1.5	18.0 ± 4.9	16.5 ± 2.1
Luce + O_2	14.0 ± 1.1	41.9 ± 3.4	52.7 ± 1.9	47.6 ± 3.4
Luce Bottiglia Aperta	14.0 ± 1.1	79.0 ± 1.1	177.1 ± 17.8	478.5 ± 19.9

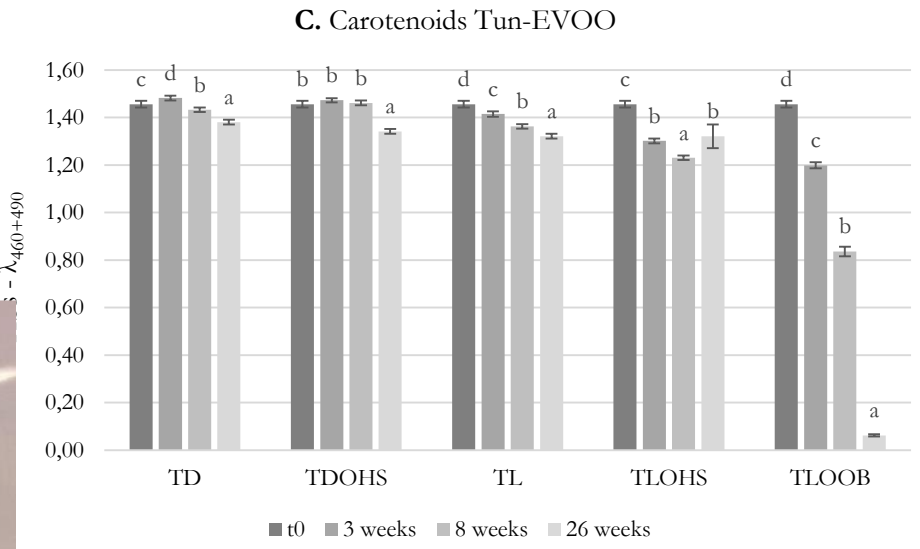
Evoluzione degli indici di ossidazione: Indici spettrofotometrici

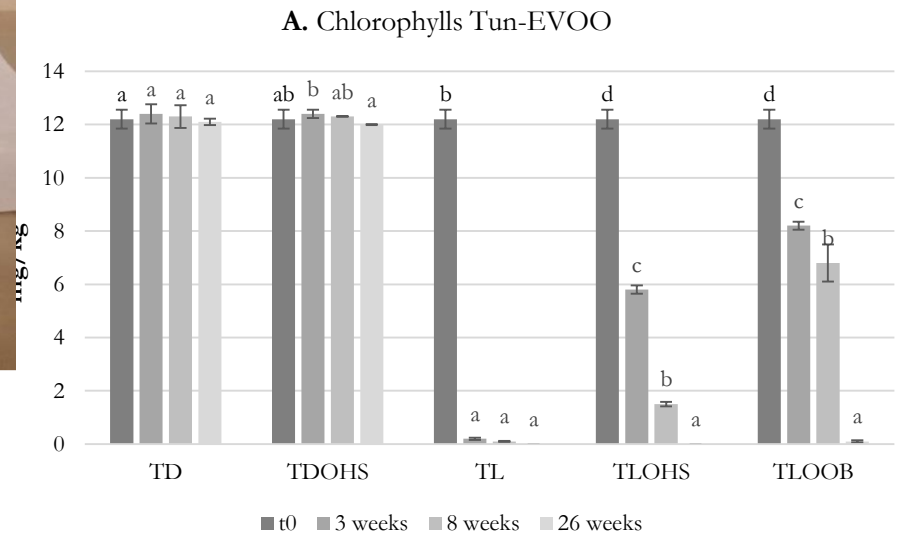
	K_{232}				
	t0	t1 3 settimane	t2 8 settimane	t3 26 settimane	ıe
Buio	2.04 ± 0.08	1.95 ± 0.11	1.96 ± 0.09	2.32 ± 0.10	1
Luce O_2	2.02 ± 0.07	2.57 ± 0.15	2.65 ± 0.42	3.09 ± 0.15	1
Aperta	2.02 ± 0.07	3.31 ± 0.20	4.03 ± 0.39	8.21 ± 1.62	3

**In condizioni di esposizione alla luce e all'ossigeno,
né la diversa composizione degli acidi grassi,
né i diversi contenuti fenolici
sono in grado di rallentare in maniera significativa i processi ossidativi**

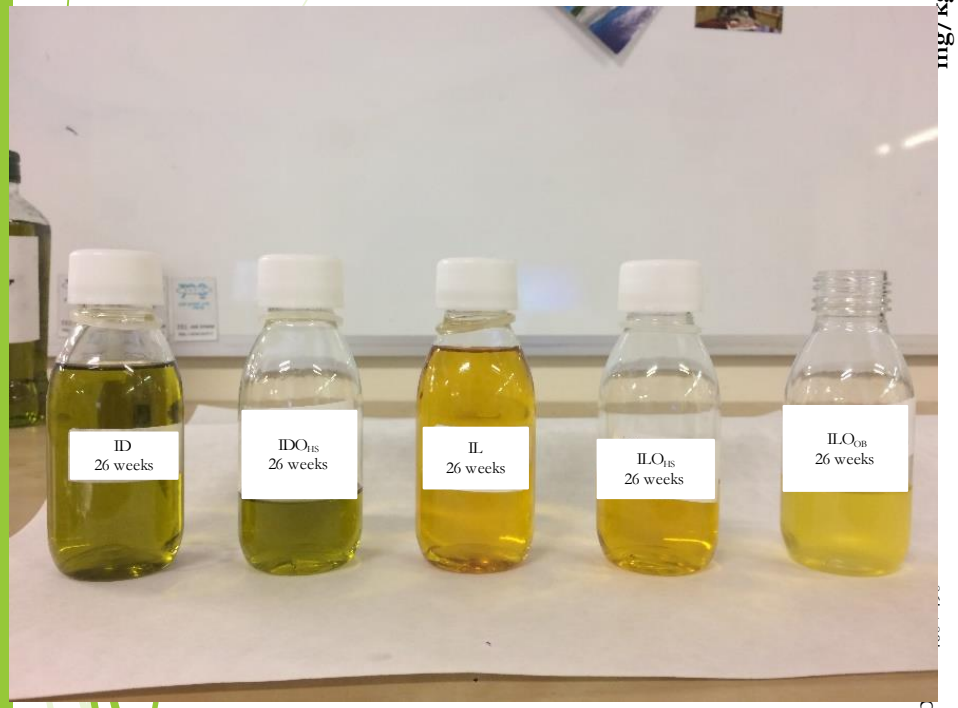
La variazione dell'aspetto

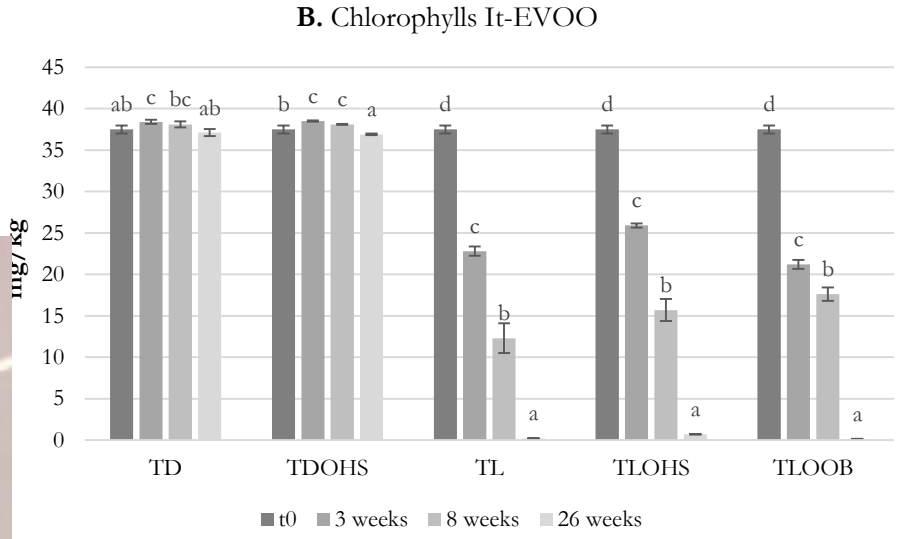


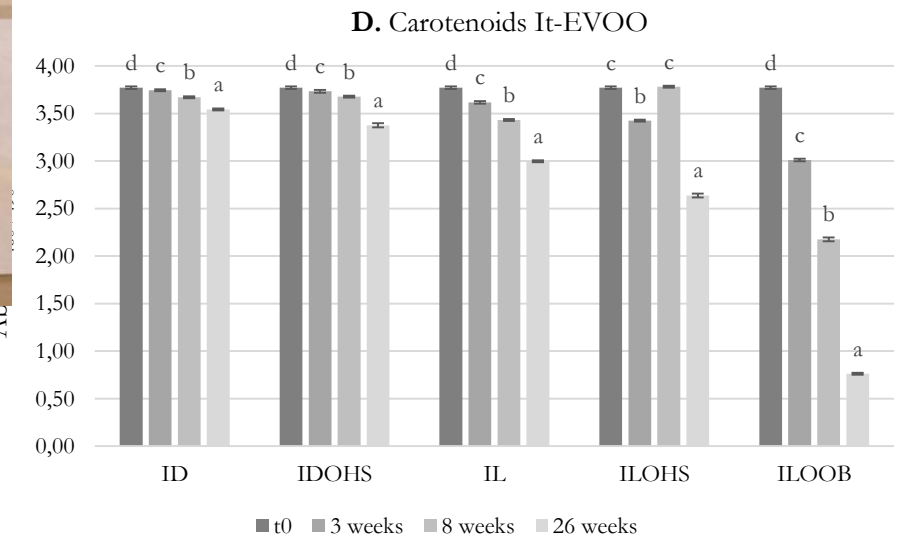




La variazione dell'aspetto



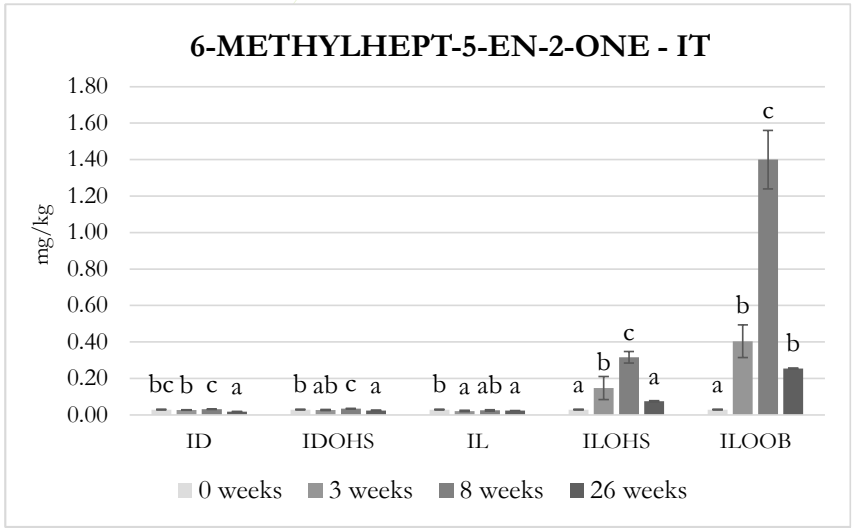


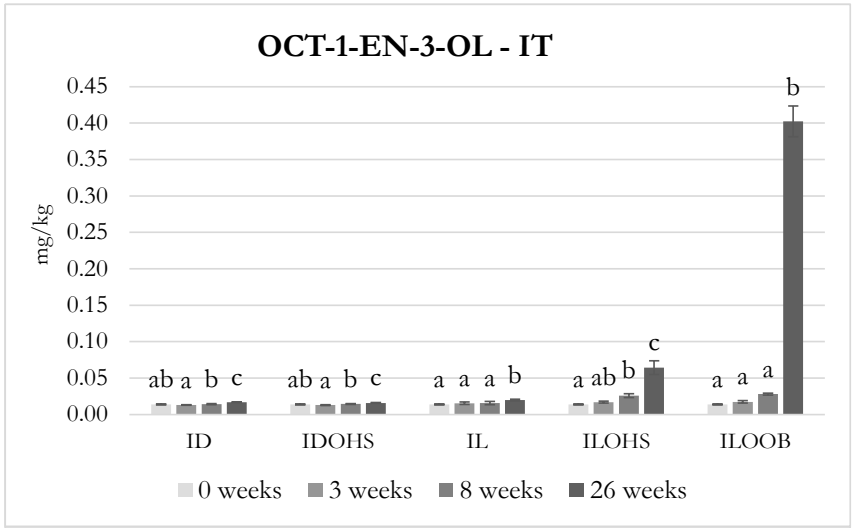


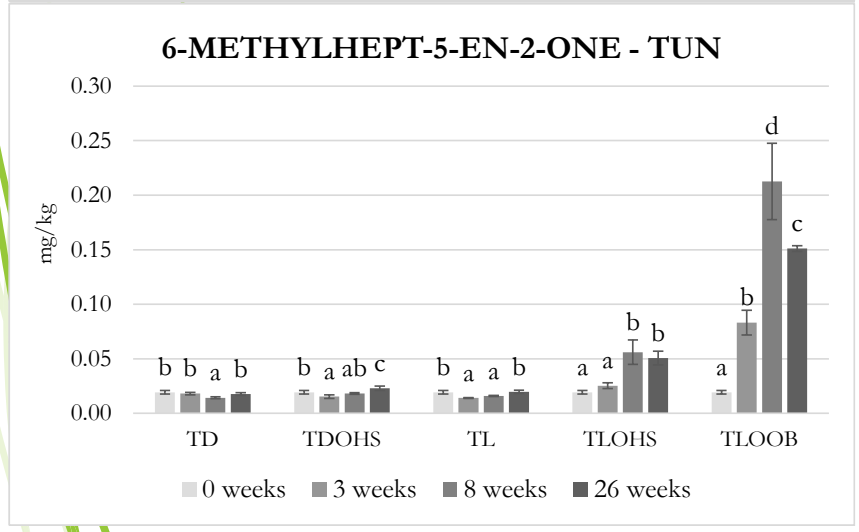
Evoluzione delle caratteristiche sensoriali

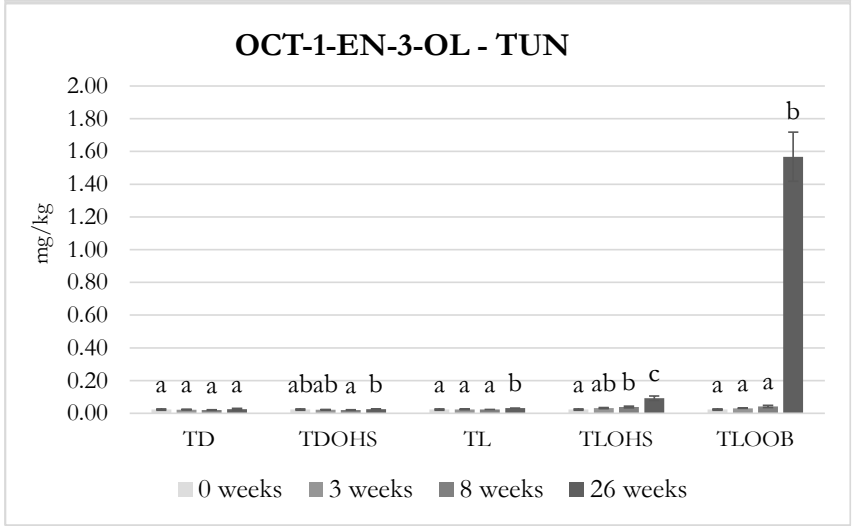
Tun-EVOO		Fruttato	Amaro	Piccante	Rancido	Voto
Buio	t0	3.4	1.9	2.8	0.0	7.0
Buio	3 settimane	1.6	1.4	2.2	0.8	6.2
Buio	8 settimane	2.0	1.2	1.3	0.5	6.0
Buio	26 settimane	2.2	1.0	0.5	0.5	5.5
Buio+O_2	t0	3.4	1.9	2.8	0.0	7.0
Buio+O_2	3 settimane	1.5	1.5	2.0	0.3	6.2
Buio+O_2	8 settimane	1.8	1.0	1.3	0.5	5.8
Buio+O_2	26 settimane	2.0	0.8	0.5	1.0	5.5
Luce	t0	3.4	1.9	2.8	0.0	7.0
Luce	3 settimane	1.4	1.0	1.4	1.0	6.0
Luce	8 settimane	1.0	0.8	1.0	2.0	5.0
Luce	26 settimane	0.0	0.0	0.0	4.0	4.5
Luce+O_2	t0	3.4	1.9	2.8	0.0	7.0
Luce+O_2	3 settimane	0.8	0.6	1.0	2.6	5.3
Luce+O_2	8 settimane	0.5	0.5	0.5	3.0	5.0
Luce+O_2	26 settimane	0.0	0.0	0.0	4.0	4.5
Luce Aperta	t0	3.4	1.9	2.8	0.0	7.0
Luce Aperta	3 settimane	1.2	1.1	1.4	1.8	5.7
Luce Aperta	8 settimane	0.5	3.0	0.5	2.0	5.0
Luce Aperta	26 settimane	0.0	7.9	0.0	3.5	4.5

Evoluzione di alcune molecole volatili









Evidenze

L'approccio usato, di studiare l'evoluzione dei volatili in condizioni di ossidazione non accelerate ha permesso di evidenziare

- L'origine di alcune molecole volatili, in disaccordo con quanto fino ad ora riportato in letteratura in base a studi effettuati su sistemi modello
- Il ruolo di molecole ad 8 atomi di carbonio, che fino ad oggi sono pensate come associate al difetto di muffa
- L'esposizione alla luce è il principale fattore che influenza la formazione di molecole volatili di origine ossidativa da acidi grassi mono e poli-insaturi
- La possibilità di usare alcune molecole volatili come marker di rancidità in oli conservati in condizioni di ossidazione non accelerate

Evidenze

NUOVI MARKER MOLECOLARI DI RANCIDITÀ

Calcolati valutando le correlazioni fra evoluzione dei volatili e il difetto di rancido

Somma dei contenuti di:

Condizioni ideali

- **Pentanale, esanale, nonanale, E-2-etpenale, acido propanoico, acido esanoico**

Scaffale

- **Pentanale, eptanale, nonanale, decanale, E-2-eptenale, E-2-decenale, E,E-2,4-eptadienale, E,E-2,4-decadienale, ottano**

Casa

- **Pentanale, nonanale, decanale, E-2-etpenale, E-2-decenale, E,E-2,4-eptadienale, nonanolo, acido propanoico, ottano, 6-metil-5-epten-2-one, 1-otten-3-olo**

Marker semplificato

Somma del contenuto di solo tre molecole

Pentanale, nonanale, E-2-eptenale

Grazie per l'attenzione

Dr. Lorenzo Cecchi
Lo.cecchi@unifi.it