

La spettrometria di massa nell'analisi di componenti minori polari dell'olio vergine di oliva

E. BOSELLI, G. DI LECCE, M. MINARDI, D. PACETTI, N.G. FREGA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE DEGLI ALIMENTI-UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE - ANCONA

I componenti minori polari (CMP) dell'olio vergine di oliva sono sostanze organiche naturali presenti in concentrazione variabile intorno all'1-2%, che si trovano perlopiù dispersi sotto forma di micro-emulsione; tra questi, le sostanze fenoliche hanno notevole interesse, sia tecnologico, sia sensoriale, sia salutistico. Dal punto di vista analitico, i CMP sono estraibili con soluzioni idroalcoliche. Sono state discusse le frammentazioni dei maggiori CMP, ottenute accoppiando sia la gascromatografia (GC), che la cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC), con la spettrometria di massa. Tramite l'analisi GC con una fase non polare (5% fenil) eluivano, a temperature fra 150° e 250 °C, i fenoli semplici (tirosolo, idrossitirosolo e loro acetati, vanillina e derivati), oltre a zuccheri semplici e acidi grassi liberi. Un secondo gruppo di composti era costituito dai secoiridoidi, che possono essere identificati tramite picchi marker (m/z 192 per i derivati del ligstroside aglicone e m/z 280 per i derivati dell'oleuropeina aglicone) e dai monoacilgliceroli. Un terzo gruppo (temperature superiori a 300 °C) era formato da lignani (pinoresinolo ed acetossipinoresinolo) ed acidi triterpenici (oleanolico, maslinico).

Anche in HPLC in fase inversa i fenoli semplici eluiscono a bassi tempi di ritenzione, mentre i secoiridoidi eluiscono con fase mobile più apolare. Con la spettrometria di massa non è stato possibile individuare frammenti marker per distinguere i due gruppi di secoiridoidi: sono stati quindi discussi i singoli meccanismi di frammentazione. Acetossipinoresinolo, luteolina ed un idrossitirosilderivato incognito eluivano con una fase mobile a polarità simile a quella del metanolo.

MASS SPECTROMETRY IN THE ANALYSIS OF POLAR MINOR COMPONENTS IN VIRGIN OLIVE OIL

Minor polar components (CPM) are natural organic compounds mostly present (1-2%) as a micro-emulsion in virgin olive oil (VOO). Among CPM, phenolic compounds have both technological, sensory and health implications. Analytically, CPM can be extracted from VOO by using hydroalcoholic solutions. Mass spectrometry was coupled with capillary gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC) and the mass fragmentations of the main CPM were discussed. The GC analysis with a non polar stationary phase (5% phenyl) allowed the identification of low molecular weight phenolics compounds (tyrosol, hydroxytyrosol and their acetate esters, vanillin and its derivatives), reducing sugars and free fatty acids (150-250 °C elution temperature). Secoiridoids (identified by means of their diagnostic fragments, respectively m/z 192 for ligstroside aglicone and m/z 280 for oleuropein aglicone), monoacylglycerols and other derivatives of tyrosol and hydroxytyrosol were eluted between 150 and 250 °C. Lignans (pinoresinol and acetoxypinoresinol) and triterpenic acids (oleanolic and maslinic acid) were eluted at temperatures higher than 300 °C.

In reversed phase HPLC, small weight phenolics were also eluted before secoiridoids, acetoxypinoresinol, luteolin and an unknown hydroxytyrosylderivative. Since there were no diagnostic fragments identifying the two groups of secoiridoids, each fragmentation path was discussed.