

Alchil esteri e composti correlati in oli d'oliva vergini: loro evoluzione nel tempo

L. Conte ^{*a,b}
C. Mariani ^c
T. Gallina Toschi ^{a,d}
S. Tagliabue ^c

^a Società Italiana per lo Studio
delle Sostanze Grasse - SISSG

^b Dipartimento di Scienze degli Alimenti
- Università di Udine

^c INNOVHUB – SSI
Azienda Speciale della
Camera di Commercio di Milano
Divisione SSOG - Milano

^d Dipartimento di Scienze e
Tecnologie Agro-Alimentari
Alma Mater Studiorum
Università di Bologna

(*) *CORRESPONDING AUTHOR:*
Lanfranco Conte
Dipartimento Scienze degli Alimenti
Università degli Studi di Udine
Via Sondrio 2/A, 33100 Udine
Tel. (+39) 0432 558145
e-mail: lanfranco.conte@uniud.it

La valutazione del contenuto di alchil esteri è stata adottata come parametro di qualità per gli oli extra vergini di oliva dal Reg (CE) 61/2011, dopo che il Consiglio Oleicolo Internazionale aveva condotto una sperimentazione per standardizzare il metodo ed adottarlo, in seno alla Norma Commerciale.

L'adozione del parametro e del relativo limite ha provocato un acceso dibattito, ancora non sopito, tra gli addetti ai lavori e, mentre da alcuni venne ritenuto troppo alto, da altri venne suggerito di considerare, nella scelta di un valore soglia, la possibilità che la concentrazione di esteri potesse aumentare nel corso della conservazione.

La Società Italiana per lo Studio delle Sostanze Grasse ha quindi organizzato, per approfondire l'argomento, una sperimentazione in collaborazione con numerose aziende olearie nazionali, che hanno messo a disposizione oli di differente qualità ed origine, filtrati e non filtrati.

18 campioni di olio (13 sfusi e 5 imbottigliati) sono stati conservati per un anno. Ogni tre mesi sono state eseguite le seguenti determinazioni analitiche per il controllo della qualità quantificando: umidità, impurezze insolubili, esteri metilici ed etilici, metanolo, etanolo, numero di perossido, acidità libera, assorbimenti UV e valutazione sensoriale (panel test). Tutte le determinazioni effettuate, ad esclusione del dosaggio di metanolo ed etanolo (procedura pubblicata e citato nel testo) sono state condotte secondo metodi COI, ISO o metodi ufficiali CE.

I risultati hanno messo in evidenza come, tra i campioni analizzati, il contenuto di etanolo libero fosse più elevato negli oli di origine spagnola (tra 30 e 90 mg/kg) rispetto ai campioni italiani (1,2-10,5 mg/kg), così come il contenuto di etil e metil esteri. La concentrazione di metanolo era minore e non superava in nessun campione valori di 16,5 mg/kg.

In particolare per i campioni di più bassa qualità (vergini già all'inizio della sperimentazione) ed, in ogni caso, quando i contenuti di etanolo e metanolo erano rispettivamente più alti di 20 e 10 mg/kg, si è osservato un incremento rilevante di alchil esteri durante la conservazione dell'olio. Al contrario deve essere sottolineato come campioni di alta qualità (caratterizzati al tempo T0 da un basso contenuto di etil esteri) nei quali, nel corso di tutta la sperimentazione il contenuto di alcol etilico non è mai stato superiore a 10 mg/kg (0,3 millimoli) non si è osservato alcun incremento nella concentrazione di esteri etilici.

L'acidità libera, anche se diversa negli oli considerati, non è sembrata essere un fattore capace di limitare o promuovere la formazione di esteri e ciò ha dato conferma alla teoria secondo la quale essi potrebbero essere generati da un meccanismo di esterificazione (con acidi grassi) o da un meccanismo di transesterificazione (con etanolo e metanolo).

La formazione, durante la conservazione, di esteri etilici e metilici è apparsa fortemente legata alla concentrazione di alcoli liberi e poiché l'alcol etilico, in particolare, prende origine, nelle olive, nelle paste e dunque nell'olio soltanto da processi fermentativi, gli esteri etilici si confermano i marcatori più importanti per determinare la qualità degli oli extravergini.

Questo studio conferma quindi come la decisione recente del COI di usare il solo limite, reso però più restrittivo, degli etil esteri, abolendo la quantificazione dei metilici, la somma ed il rapporto esteri etilici/esteri metilici sia quanto mai corretta, essendo gli esteri etilici, così come l'etanolo libero i marcatori della fermentazione alcolica e lattica (bassa qualità delle olive e dell'olio ottenuto).

Sono necessari ulteriori studi:

- per verificare il meccanismo esatto di formazione degli esteri nell'olio,
- per stabilire quali possano essere i limiti dei composti volatili correlati agli etil esteri (in particolare etanolo ed acetato di etile) che potrebbero essere proposti per gli oli extravergini di oliva,
- quale possa essere il metodo più robusto e più semplice che dovrebbe essere adottato per quantificare i marcanti volatili nell'olio extravergine di oliva.

Alkyl esters and related compounds in virgin olive oils: their evolution over time

The quantitative determination of alkyl esters in extra virgin olive oil has been adopted in Europe by Reg. (EU) No 61/2011 as an official quality parameter, after being previously adopted by the International Olive Council (IOC), after a collaborative experimentation.

The adoption of the limit aroused a lively debate, while for some it was considered too high, others reported the possibility of an increase of alkyl esters over the storage time of the oil.

To investigate the matter, the "Società Italiana per lo Studio delle Sostanze Grasse" (SISSG – Italian Society for Fat Researchers) organized an experimental study in cooperation with several Italian olive oil companies: each one giving samples, filtered or not filtered, in bulk or bottled, of different origins.

18 samples of oil (13 in bulk and 5 bottled) were stored for 1 year. Every three months a number of analytical parameters were carried out to determine their quality: moisture, insoluble impurities, methyl esters, ethyl esters, methanol, ethanol, peroxide value, free acidity, UV absorption and sensory evaluation (panel test). All the analytical evaluations, with the exception of methanol and ethanol content (cited procedure), were carried out according to IOC, ISO or EU Official methods.

The results highlighted that, within the samples used for this research, the concentration of ethyl alcohol was usually higher in Spanish oils (30-90 mg/kg) rather than Italian ones (1,2-10,5 mg/kg), also free methanol was generally lower (never higher than 16,5 mg/kg). The same trend has been observed for the fatty acid ethyl and methyl esters.

It was also observed, only in oils containing amounts of ethanol and methanol respectively higher than 20 and 10 mg/kg and particularly for those of a low quality (virgin from the beginning of the study), had a relevant rise of alkyl esters during storage. On the contrary, it should be highlighted that samples of a high quality (characterized at T0 by a low content of ethyl esters) present, at the beginning and over the time of the study, amounts of free ethanol lower than 10 mg/kg (0,3 mill mol) did not show any increment of ethyl esters during the conservation.

Free acidity, even if different in the oil samples, seemed not to be a limiting or promoting factor for the esters increasing, suggesting that they could be both generated by ethanol or methanol esterification (with fatty acids) or transesterification (with triglycerides or partial glycerides).

The formation during the conservations of ethyl and methyl esters appeared to be strongly related with the concentration of free alcohols in the oils, and, as long as ethanol can be solely produced by fermentation, ethyl esters are confirmed, between the two, the most important markers to determine the oil quality.

This study confirms that the recent decision of IOC to delete the parameters "methyl esters" and related limit, as well as the "ratio ethyl esters/methyl esters" and maintain ethyl esters only, in the meantime lowering the limit.

The occurrence of ethyl esters intact, as well as free ethanol are markers of fermentation (low quality of olive fruits and of the extracted oil).

Further studies are needed:

- to verify the exact mechanism/s of esters formation in oil,
- what are the limits of the related volatile compounds (in particular, ethanol and ethyl acetate) that can be suggested for extra virgin olive oils,
- the most robust and simple method that should be used to determine these diagnostic volatiles.