



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

innovazione e ricerca

Sviluppo di un modello predittivo per stimare la *shelf life* dell'olio extra vergine di oliva

A cura di

Andrea Milani

*Paolo Lucci, Sonia Calligaris, Maria Cristina Nicoli, Lanfranco Conte
Dipartimento di Scienze Agroalimentari, Ambientali e Animali,
Università degli Studi di Udine
Pierangela Rovellini, Innovhub SSI*

Maggio 2021

Il **consumo di olio extravergine di oliva (OEVO)** e di conseguenza la sua **produzione** sono notevolmente **aumentati** negli ultimi decenni, in particolare dopo l'ottenimento di prove scientifiche riguardo ai suoi **benefici per la salute** correlati all'elevata concentrazione di acidi grassi monoinsaturi e alla presenza di polifenoli con attività antiossidante [1]. Negli ultimi anni questo aspetto può essere rivendicato anche sulle **etichette** come da regolamento UE [2]. Grazie alle proprietà salutari sopra citate, negli ultimi anni sono inoltre cresciuti rapidamente **nuovi mercati** e la diffusione sia della produzione che del consumo di olio d'oliva ha evidenziato un notevole sviluppo anche al di fuori della tradizionale area mediterranea, con piantagioni diffuse negli Stati Uniti, Cile, Argentina, Sud Africa, Australia e più recentemente anche in Cina. Il globale aumento del commercio di OEVO richiede strumenti sempre più specifici per consentire di **preservare e prevedere l'evoluzione delle sue proprietà** lungo tutte le fasi di trasformazione, dalla raccolta all'estrazione e all'imbottigliamento, e specialmente durante trasporto e conservazione fino al suo consumo. In questo contesto, in un mercato sempre più competitivo, è necessario un **continuo miglioramento** degli strumenti atti a **garantire la qualità** di questo prodotto.

Su queste tematiche, **Innovhub SSI** ha attivato e co-finanziato una **borsa di dottorato** in collaborazione con **l'Università degli Studi di Udine**.

Lo scopo della ricerca, che ha messo in campo in modo sinergico competenze chimiche e tecnologiche, è stato quello di sviluppare di un **modello matematico** capace di **prevedere la *shelf life* dell'olio extra vergine di oliva** in diverse condizioni di conservazione.

Tale modello rappresenta uno **strumento prezioso per le aziende** operanti nel settore, può fornire un supporto per la redazione di **linee guida per la conservazione** dell'OEVO e rappresentare un'importante garanzia a **difesa dei consumatori**.

Cos'è la *shelf life* e problematiche riguardanti la sua determinazione

Con il termine *shelf life* si fa riferimento al **tempo impiegato** dall'alimento, a partire dal momento della produzione, per raggiungere il suo **limite di accettabilità** in definite condizioni di conservazione [3]. Tale limite va individuato tra i **parametri di natura chimica, fisica o microbiologica** che si modificano durante la conservazione dell'alimento. Secondo quanto richiesto dal Regolamento Europeo 1169/2011 [4] sull'etichetta del prodotto deve essere riportato il **termine minimo di conservazione (TMC)** che indica la data ultima in cui il prodotto, se

conservato in adeguate condizioni, mantiene le sue specifiche proprietà. Nel caso di alimenti altamente deperibili dal punto di vista microbiologico, tale indicazione viene sostituita dalla **data di scadenza**.

Il regolamento però non presenta indicazioni su **come stimare la durata del prodotto**: ricade quindi sulle aziende alimentari l'onere di definire e dichiarare in etichetta il TMC o la data di scadenza.

Nel caso specifico, per l'OEVO, non essendo un prodotto deperibile dal punto di vista microbiologico, in etichetta deve essere riportato il TMC. Durante tutto il periodo che va dall'imbottigliamento alla data riportata in etichetta, devono essere quindi rispettati tutti i **criteri di qualità** definiti nel Regolamento (CEE) 2568/91 [5], che descrive le caratteristiche dell'olio di oliva extravergine, oltre ai relativi metodi di analisi per determinarle. La conformità a tali criteri di qualità potrebbe essere **compromessa durante la conservazione del prodotto**, quando alcuni indici possono variare per effetto dell'evolversi delle reazioni di **ossidazione**. Vi sono altri criteri di qualità che non sono contemplati dal Reg. CEE ma sono presenti in **altri standard** commerciali.

Gli **indicatori principali** che possono cambiare durante la conservazione di un OEVO sono il numero di **perossidi** e l'**assorbimento** nella regione dell'UV a 232 nm (riguardanti l'ossidazione primaria) e a 270 nm (correlata ai prodotti di ossidazione secondari). Questi parametri tendono infatti ad aumentare in caso di conservazione non adeguata, aumentando lo stato di ossidazione e modificando le caratteristiche organolettiche. Il **superamento dei limiti** di legge da parte di questi parametri comporta non solo il **declassamento** del prodotto a categorie di olio di oliva inferiori (con conseguenti **ripercussioni sul piano legale**), ma anche una **perdita di immagine** da parte dell'azienda produttrice.

Oltre a questi parametri, anche altri variano durante la conservazione come, ad esempio, la concentrazione di **antiossidanti** (polifenoli e tocoferoli), **trieni coniugati degli acidi grassi**, **composti volatili** e **pigmenti**. Benché questi parametri siano molto **importanti per valutare la freschezza** del prodotto, **non esistono** tuttavia a livello europeo dei **limiti ufficiali che consentano di utilizzarli come strumenti per definire il TMC**. Solo per quanto riguarda i **pigmenti**, nella forma della pirofeofitina (a) percentuale (% PPPa), esiste un valore limite del 17% fornito dagli standard Australiano, Sudafricano e Californiano per la valutazione della qualità dell'OEVO [6,7,8]. Si tratta comunque di norme nazionali, a livello internazionale né il Consiglio Oleicolo Internazionale né il Codex Alimentarius riconosce questi parametri e relativi limiti.

Come stimare la *shelf life* dell'OEVO

Per pianificare correttamente lo studio di *shelf life* è necessario innanzitutto **definire quale sia l'indicatore principale** da osservare, ovvero quel parametro che **per primo raggiungerà il limite di accettabilità** rendendo il prodotto non più idoneo al commercio. La velocità con cui questi indici variano dipende dalla velocità di propagazione delle **reazioni di ossidazione**, che derivano da fattori di natura **compositiva** (principalmente composizione in acidi grassi, contenuto in antiossidanti quali tocoferoli e polifenoli), dal **packaging** (vetro chiaro, vetro scuro, plastica, latta) e dalle condizioni di **conservazione** (temperatura, luce, concentrazione O₂).

Per un determinato alimento, considerando come costanti i fattori compositivi e di confezionamento, è possibile focalizzarsi sulle **condizioni di conservazione** per valutare come queste influenzino la **stabilità del prodotto** al fine di pianificare al meglio lo studio di *shelf life*.

Il monitoraggio dell'indicatore prevalente può essere effettuato con due modalità:

- *real time shelf life testing*: in questo caso le **condizioni simulano quelle commerciali**. Questi studi sono applicabili a tutte le categorie di prodotto però, a causa dei **tempi lunghi** richiesti, risulta essere un approccio preferibile per prodotti con breve vita commerciale;

- *accelerated shelf life testing (ASLT)*: preferita per la valutazione della *shelf life* in prodotti con vita commerciale medio-lunga poiché consente di **accelerare la velocità di decadimento qualitativo** dell'alimento sottoponendolo a **condizioni di conservazione estremizzate** rispetto a quelle di conservazione consuete.

Per quanto riguarda questa seconda modalità, i fattori usati per accelerare il processo ossidativo dell'OEVO sono principalmente la **temperatura** e l'**intensità luminosa**.

In un ASLT, generalmente vengono **monitorati i cambiamenti** dell'indicatore prescelto con almeno **tre differenti condizioni** del fattore accelerante; i dati ottenuti vengono in seguito sottoposti a modellazione cinetica per definire la **velocità di reazione** e successivamente elaborati al fine di ottenere la **relazione matematica** che collega la **velocità di cambiamento dell'indicatore** con il fattore accelerante [9].

Applicazione della metodologia ASLT per stimare la *shelf life* in OEVO

Durante la ricerca di dottorato "*Development of predictive models to estimate Extra Virgin Olive Oil (EVOO) shelf life and methods to safeguard its purity*", in ambito Alimenti e Salute Umana, è stata applicata la **metodologia ASLT** all'OEVO per realizzare un **modello matematico** capace di prevederne la **vita di scaffale**. A tal fine sono stati effettuati diversi **esperimenti** -di cui si riportano in seguito i principali risultati- selezionando in modo opportuno i **campioni di olio** da studiare.

All'inizio del lavoro sono stati **valutati i cambiamenti** di una serie di **indicatori analitici** tra cui numero di perossidi, assorbanza a 232 e 270 nm, contenuto di antiossidanti (tocoferoli e polifenoli), trieni coniugati e pirofeofitina (a) (% PPPa) durante la conservazione di un solo **olio di fresca produzione**, con contenuto in polifenoli totali pari a 600 mg/kg, conservato al buio a quattro diverse temperature: 25, 40, 50 e 60 °C [9]. Successivamente gli stessi parametri sono stati osservati anche in **altri tre oli** con contenuto in polifenoli totali di 500, 300 e 150 mg/kg rispettivamente.

I risultati ottenuti hanno evidenziato come **non vi fossero variazioni significative** per quanto riguarda la concentrazione di **antiossidanti** e per gli indici riguardanti i prodotti di **ossidazione primaria** (numero di perossidi e assorbanza K232), risultato giustificabile con la scarsa quantità di ossigeno presente nello spazio di testa delle bottiglie che fungeva quindi da fattore limitante per il propagarsi della reazione di formazione di tali composti. Al contrario, per quanto riguarda i **parametri K270, % PPPa e trieni coniugati** è stato evidenziato un **incremento** lineare nel tempo, descrivibile con una cinetica di ordine zero e con una relativa velocità (k) che aumentava all'aumentare della temperatura. Inoltre, l'esistenza di una funzione matematica come l'**equazione di Arrhenius** (eq. 1) ha consentito di **mettere in relazione la velocità di reazione con la temperatura**:

$$k = k_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \text{ (eq. 1)}$$

In tale equazione k rappresenta la velocità di reazione, E_a il valore dell'energia di attivazione, R la costante cinetica dei gas (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), k_0 è il fattore di frequenza e T è la temperatura assoluta espressa in Kelvin. Data la non linearità dell'equazione di Arrhenius nella sua forma classica, viene comunemente espressa in forma logaritmica (eq.2):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \text{ (eq.2)}$$

Una volta **applicata l'equazione di Arrhenius** per descrivere i cambiamenti dei parametri osservati al variare della temperatura, è **possibile stimare la shelf life** dell'OEVO tramite l'utilizzo dell'equazione:

$$SL = \frac{I_{lim} - I_0}{k_T}$$

Dove I_0 rappresenta il valore iniziale del parametro considerato, I_{lim} il suo valore limite e k la velocità della reazione alla temperatura T considerata. Come limiti di accettabilità possono essere utilizzati il limite di legge di 0.22 per quanto riguarda la K270, del 17% per quanto riguarda le PPP% riportato dallo Standard Australiano e di 0.25 mg/100 mg per i trieni coniugati, valore ricavato sulla base dell'esperienza pratica da parte della ex stazione oli e grassi.

Sebbene sia necessaria l'investigazione di una più numerosa popolazione di campioni per poter generalizzare tale risultato alla vastità di oli extra vergine di oliva presenti in commercio, sulla base dei risultati ottenuti, l'utilizzo della **metodica ASLT per la stima della shelf life dell'OEVO** utilizzando i parametri considerati si è mostrata **efficace** e di **facile applicazione**.

Bibliografia

- [1] EFSA. (2011) Panel on Dietetic Products Nutrition and Allergens Scientific Opinion on the substantiation of health claims related to polyphenols in olive and protection of LDL particles from oxidative damage (ID 1333, 1638 1639, 1696 2865), maintenance of normal blood HDL cholesterol concentrations (ID 1639), maintenance of normal blood pressure (ID 3781), "anti-inflammatory properties" (ID 1882), "contributes to the upper respiratory tract health" (ID 3468), "can help to maintain a normal function of gastrointestinal tract" (3779), and "contributes to body defences against external agents" (ID 3467) pursuant to Article 13(1) of Regulation (EC) No. 1924/2006. *EFSA J.* 9:2033–2058.EEA. Review of the EU bioenergy potential from a resource-efficiency perspective. 2013. <https://doi.org/10.2800/92247>.
- [2] European Commission Regulation 432/2012 establishing a list of permitted health claims made on foods, other than those referring to the reduction of disease risk and to children's development and health. Official Journal of the European Communities, 2012, May 16, L 136, 1–40.
- [3] Nicoli, M.C. (2012). The shelf life assessment process. In *Shelf Life Assessment of Food*, Nicoli, M.C. (Ed.) CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, US. Pp 17-36.
- [4] European Commission Regulation (EEC) No. 1169/2011 of the European Parliament and of the Council of 28 January 2002. *European Official Journal L 304*, 22.11.2011, pp 18-23.
- [5] European Commission implementing Regulation (EEC) No 2568/91 on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis. *Official Journal of the European Union* 2013, December 16, L 338, 31-67.
- [6] Australian Standards Olive Oil and Olive Pomace Oils. AS 5264-2011
- [7] South African National Standard. Olive Oils and olive-pomace oils; SANS 1377:2015 ISBN 978-0-626-31262-6.
- [8] Department of Food and Agriculture. Grade and Labelling Standard for Olive Oil, Refined-Olive Oil and Olive-Pomace Oil. September 27, 2016.
- [9] Calligaris S., Manzocco L., Anese M., Nicoli M.C. Accelerated shelf life testing, Chapter 12, in *Food quality and Shelf life*, C. Galanakis Ed., Elsevier, 2019, 359-392.
- [10] Conte, L.; Milani, A.; Calligaris, S.; Rovellini, P.; Lucci, P.; Nicoli, M.C. (2020). Temperature Dependence of Oxidation Kinetics of Extra Virgin Olive Oil (EVOO) and Shelf Life Prediction. *Foods*, 9, 295.

Pubblicazioni e presentazioni sull'argomento

Conte, L.; Milani, A.; Calligaris, S.; Rovellini, P.; Lucci, P.; Nicoli, M.C. (2020). Temperature Dependence of Oxidation Kinetics of Extra Virgin Olive Oil (EVOO) and Shelf Life Prediction. *Foods*, 9, 295.

Milani, A.; Calligaris, S.; Lucci, P. Nicoli, M.C. and Conte, L.S. (2018). Accelerated Shelf Life Test of EVOO Under Different Light Condition. *16th Eurofed Congress and Expo*, Belfast (North Ireland), 16-19 September 2018

Milani, A.; Nicoli, M.C. and Conte, S.L. Development of a mathematical model to predict Extra Virgin Olive Oil (EVOO) shelf life using accelerated test under different light and temperature conditions." *XXIII Workshop on the Development in the Italian Phd Research on Food Science, Technology and Biotechnology*, Oristano (Italy), 19-21 September 2018.

Milani, A.; Calligaris, S.; Lucci, P. and Nicoli, M.C. Development of a mathematical model to predict extra virgin olive oil shelf life. *XXIII Workshop on the Development in the Italian Phd Research on Food Science, Technology and Biotechnology*, Florence (Italy), 11-13 September 2019.

CHI SIAMO

Innovhub SSI è l'Azienda interamente partecipata dalla Camera di commercio di Milano, Monza Brianza e Lodi che nasce dall'unione delle ex-Stazioni Sperimentali per l'Industria dei **settori cartario, tessile, dei combustibili e degli oli e dei grassi**. Le Aree, specializzate per settore di riferimento e con laboratori interni, svolgono attività di: **servizi di analisi, assistenza tecnica e certificazione; ricerca applicata; consulenza tecnico-scientifica; formazione; normazione**. Innovhub SSI partecipa a numerosi **progetti di ricerca, sviluppo e innovazione** cofinanziati a livello regionale, nazionale e internazionale ed è **partner di Enterprise Europe Network**, rete nata nel 2008 per volontà della Commissione Europea, che offre servizi per aiutare le aziende a individuare nuovi partner commerciali, produttivi e tecnologici all'estero, sostiene l'innovazione e il trasferimento tecnologico e promuove la partecipazione delle PMI a Horizon 2020, Programma europeo per la Ricerca e Sviluppo Tecnologico. www.innovhub-ssi.it

CONTATTI

Per ulteriori informazioni o approfondimenti sul tema, scrivi a: pierangela.rovellini@mi.camcom.it

