

Applicazione della spettroscopia nel vicino infrarosso per la caratterizzazione di oli vergini di oliva

N. Sinelli*, V. Di Egidio*, D. Tura**, E. Casiraghi*

*DiSTAM, Università degli Studi di Milano, Via Celoria 2, 20133 Milano

**DiProVe, Università degli Studi di Milano, Via Celoria 2, 20133 Milano

Riassunto

L'olio vergine d'oliva, data la sua peculiare composizione chimica, che dipende da molti fattori, quali cultivar, ambiente, sistema di coltivazione, epoca e modalità di raccolta delle olive, tecnologia di trasformazione e conservazione, è un alimento apprezzato per i suoi effetti benefici. Negli ultimi anni si sono diffusi oli vergini d'oliva di origine geografica definita che si differenziano sia per le caratteristiche sensoriali, sia per la composizione chimica. Visto l'incremento sul mercato di tali prodotti di origine e qualità certificate si sente la necessità di mettere a punto metodologie appropriate per verificare il rispetto delle indicazioni riportate in etichetta. Scopo di questo lavoro è stato quello di esplorare il possibile impiego di una tecnica rapida, quale la spettroscopia NIR nella caratterizzazione di oli vergini di oliva italiani. A tal fine 250 campioni di olio vergine di oliva delle annate olearie 2005-2006 sono stati analizzati per la determinazione di alcuni indici qualitativi (acidità, numero di perossidi, K_{232} e K_{270} , carotenoidi, clorofilla, tocoferoli, fenoli totali e composizione acidica). I campioni sono stati sottoposti a lettura FT-NIR in trasmissione ($12000-4500\text{ cm}^{-1}$) utilizzando cuvette di passo ottico 8 mm. Gli spettri sono stati correlati con indici compositivi determinati con tecniche convenzionali mediante l'algoritmo PLS mentre la validazione dei modelli è stata ottenuta mediante cross-validazione. Le rette di regressione sono risultate caratterizzate da buoni coefficienti di correlazione ($r_{cv} \geq 0.91$) e bassi errori in predizione sia per l'acidità che per il numero di perossidi. Buoni modelli sono stati anche ottenuti per la stima dei principali acidi grassi (acido oleico, linoleico, linoleico) e per la quantificazione dei composti fenolici maggiormente rappresentati (dialdeide aglicone ligstroside e aglicone oleuropeina). I risultati ottenuti mostrano come la spettroscopia NIR sia in grado di quantificare, oltre a parametri di legge, in modo attendibile ed in un'unica analisi, indici compositivi utili all'attribuzione dell'origine geografica dell'olio vergine di oliva.

Introduzione

Le produzioni alimentari si stanno spostando verso prodotti qualitativamente superiori, grazie alla crescente richiesta di alimenti validi dal punto di vista salutistico e alle politiche messe in atto dall'Unione Europea (Reg. CEE 2081/92). Le benefiche proprietà degli oli extravergini di oliva, riconducibili all'ottimale rapporto tra gli acidi grassi ω -9 (oleico), ω -6 e ω -3 (linoleico e linolenico) e al prezioso contributo di numerosi composti minori (Giordano, 2003), tra cui i fenoli e tocoferoli ad attività antiossidante, derivano dalla "naturalità" del processo tecnologico di estrazione del

“succo di oliva”. L’olio extravergine è infatti ottenuto “soltanto mediante processi meccanici o altri processi fisici, in condizioni che non causano alterazioni dell’olio e non ha subito alcun trattamento diverso dal lavaggio, dalla decantazione, dalla centrifugazione e dalla filtrazione”, senza l’intervento di processi chimici o biochimici (Reg. CE 1513/2001). La qualità degli oli di oliva è definita attraverso alcuni parametri analitici, quali l’acidità libera, il numero di perossidi, gli indici spettrofotometrici e l’analisi sensoriale, che sono alla base della loro classificazione commerciale (Reg. CEE 2568/91 e successive modifiche; Norma COI, 2006). La valutazione della composizione chimica degli oli (acidi grassi, trigliceridi, alcoli, steroli, fenoli, aromi, etc.) mediante tecniche analitiche complesse, permette di classificare gli oli di oliva ed individuare possibili frodi (adulterazioni, contraffazioni e sofisticazioni). Metodi analitici semplici e veloci sono essenziali per stabilire la qualità e verificare la rintracciabilità degli oli extra vergini di oliva e la loro tipicità. Per questo motivo, lo scopo del lavoro è stato quello di esplorare il possibile impiego di una tecnica rapida, quale la spettroscopia NIR, nella caratterizzazione di oli vergini di oliva italiani.

Materiali e Metodi

La sperimentazione è stata condotta su 250 campioni di olio extravergine di oliva (131 campioni di oli monovarietali e 119 aziendali) delle campagne olivicole 2005 e 2006, provenienti da tre aree geografiche (Calabria, Toscana, Lombardia) differenti per condizioni ambientali e pedoclimatiche. I campioni sono stati analizzati determinando i principali indici qualitativi secondo i metodi ufficiali di analisi riportati negli allegati del Reg. CEE 2568/91: acidità, numero di perossidi, estinzioni specifiche K_{232} , K_{270} e ΔK e composizione in acidi grassi. Sui medesimi campioni è stato valutato anche il contenuto in carotenoidi e clorofilla, mediante analisi spettrofotometrica nel visibile, e i fenoli e i tocoferoli, usando la cromatografia liquida (Tura et al., 2007). Le misure spettroscopiche di tutti gli oli sono state condotte utilizzando uno spettrometro FT-NIR (MPA, Bruker Optics, Milano), dotato di un vano campione per misure in trasmissione su liquidi. Gli spettri FT-NIR sono stati acquisiti in un intervallo di numeri d’onda da 12000–4500 cm^{-1} con una risoluzione di 8 cm^{-1} e con un numero di scansioni pari a 32 sia per il campione che per il background. Per l’analisi sono state utilizzate cuvette di vetro con passo ottico di 8 mm inserite nel vano campione. Gli spettri NIR sono stati elaborati statisticamente con il software Unscrambler (ver. 9.7, Camo, Norvegia). I dati spettrali, prima di essere correlati con gli indici qualitativi e compositivi determinati dalle metodiche tradizionali, sono stati standardizzati mediante tecniche di pretrattamento degli spettri, quali SNV (Standard Normal Variate), MSC (Multiplicative Scatter Correction) e EMSC (Extended Multiplicative Scatter Correction) e trasformati, quando necessario, in derivata prima e seconda (metodo Savitzky-Golay, punti di smoothing =10) al fine di eliminare eventuali slittamenti della linea di base. I campioni di olio sia monovarietali che aziendali di entrambe le annate sono stati

inseriti in un unico dataset per creare dei modelli di calibrazione universalmente validi. I modelli ottenuti con il metodo PLS sono stati validati mediante cross-validazione e la loro bontà è stata valutata utilizzando i seguenti parametri statistici: il coefficiente di correlazione (r), l'errore quadratico medio di cross-validazione (RMSECV) e la deviazione residua in predizione (RPD), che rappresenta il rapporto tra la deviazione standard dei valori associati all'analisi di riferimento e l'errore in predizione effettuato con l'analisi NIR. Valori di RPD > 3 indicano una buona capacità predittiva del modello (Williams e Norris, 2001).

Risultati e Discussione

Le regressioni PLS ottenute tra i dati spettrali e gli indici qualitativi sono state sviluppate sia utilizzando tutto l'intervallo spettrale (12000-4500 cm^{-1}) che selezionando una porzione di spettro (8900-4500 cm^{-1}) in modo da eliminare le variabili caratterizzate da poca informazione o alto rumore. Per ogni singolo modello sono stati eliminati i campioni risultati outlier ed è stato scelto il numero di variabili latenti ottimale. La tabella 1 mostra i migliori modelli di regressione in cross-validazione ottenuti correlando gli spettri FT-NIR con i parametri di legge (acidità, numero di perossidi ed estinzioni specifiche K_{232} e K_{270}) e con il contenuto in carotenoidi e clorofilla.

Dai risultati riportati in tabella si può osservare come la spettroscopia FT-NIR sia in grado di quantificare, in modo molto accurato l'acidità ed il numero di perossidi. In particolare i migliori modelli di regressione per questi indici si sono ottenuti con gli spettri in derivata seconda e sono caratterizzati in cross-validazione da un coefficiente di correlazione r ed un errore RMSECV rispettivamente di 0.98 e 0.04% per l'acidità e di 0.91 e 0.93 meqO_2/kg per il numero di perossidi.

Tabella 1: Parametri statistici relativi alle rette di cross-validazione PLS per i parametri di legge e il contenuto in carotenoidi e clorofilla

Parametri	Intervallo	Trattamento dati	LV	Cross-validazione		
				r	RMSECV	RPD
Acidità (% acido oleico)	0.21-1.38	d^2	7	0.98	0.04	5.23
Perossidi (meqO_2/kg)	2.47-13.19	d^2	9	0.91	0.93	2.49
UV K_{232}	0.99-1.47	d^2	5	0.83	0.06	1.85
UV K_{270}	0.16-0.057	d^2	12	0.84	0.01	2.01
Carotenoidi (ppm)	2.00-14.86	d^1	10	0.83	1.26	1.80
Clorofilla (ppm)	1.80-13.24	d^2	11	0.74	1.65	1.49

LV = variabili latenti; r = coefficiente di regressione; RMSECV = deviazione standard dell'errore in cross-validazione; RPD = deviazione residua in predizione

La qualità predittiva di questi modelli è evidenziata inoltre da alti valori di RPD. Una minore capacità di stima è stata riscontrata per i coefficienti di estinzione specifica K_{232} ($r = 0.83$ e

RMSECV = 0.06) e K_{270} ($r = 0.84$ e $RMSECV = 0.1$) e per il contenuto in carotenoidi ($r = 0.80$ e $RMSECV = 1.14$ ppm) e clorofilla ($r = 0.74$ e $RMSECV = 1.65$ ppm).

Nella tabella 2 sono riportati i migliori modelli di regressione ottenuti dalla correlazione tra gli spettri FT-NIR dei campioni di olio e la composizione acidica.

I migliori modelli per i principali acidi grassi, come l'acido oleico (C18:1), linoleico (C18:2), e linolenico (C18:3) sono caratterizzati da valori di r in cross-validazione ≥ 0.90 e da bassi errori in predizione; presentano inoltre valori di RPD compresi tra 2.40 e 4.88. Le figure 1 e 2 mostrano, a titolo di esempio, i modelli di regressione per l'acido oleico e linoleico.

Tabella 2: Parametri statistici relativi alle rette di cross-validazione PLS, per la composizione acidica

Composizione acidica (%acido oleico)	Intervallo	Trattamento dati	LV	Cross-validazione		
				r	RMSECV	RPD
C 16:0	9.30-17.26	d ¹	8	0.82	0.68	1.76
Somma C:16:1	0.50-2.16	MSC+d ²	9	0.91	0.13	2.40
C 17:0	0.148-0.019	d ²	10	0.74	0.02	1.24
C 17:1	0.030-0.293	d ²	8	0.86	0.03	1.80
C 18:0	1.2-3.0	d ²	11	0.81	0.20	1.74
C 18:1	63.98-80.69	MSC+d ²	4	0.91	1.19	2.40
C 18:2	3.42-15.30	MSC+d ²	4	0.98	0.39	4.88
C 18:3	0.33-1.09	MSC+d ²	7	0.92	0.07	2.52
C 20:0	0.177-0.486	MSC+d ¹	8	0.85	0.03	2.07
C 20:1	0.005-0.425	MSC+d ²	5	0.94	0.05	2.77
C 22:0	0.046-0.154	MSC+d ²	5	0.86	0.01	2.50
C 24:0	0.014-0.1	MSC+d ²	7	0.87	0.01	1.91

LV = variabili latenti; r = coefficiente di regressione; RMSECV = deviazione standard dell'errore in cross-validazione; RPD = deviazione residua in predizione

La minore capacità dei modelli di regressione nel predire l'acido palmitico (C16:0), eptadecanoico (C17:0), eptadecenoico (C17:1), acido stearico (C18:0), arachico (C20:0), behenico (C22:0) e lignocericico (C24:0) è associata presumibilmente alle basse concentrazioni di tali acidi nell'olio di oliva (< 1.0%).

La tabella 3 mostra i modelli ottenuti correlando gli spettri FT-NIR con la composizione fenolica, ottenuta mediante HPLC.

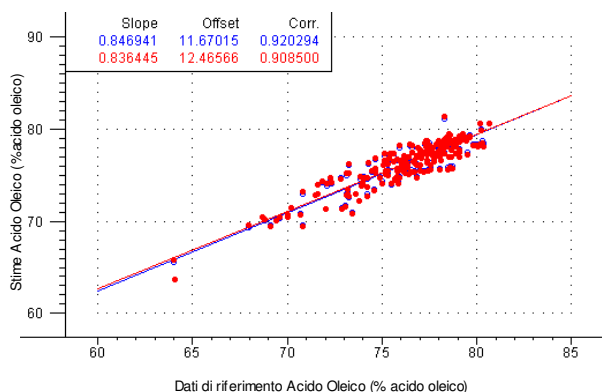


Fig. 1: Modello di regressione ottenuto in cross-validazione tra gli spettri FT-NIR dei campioni di olio extra vergine di oliva ed il parametro acido oleico

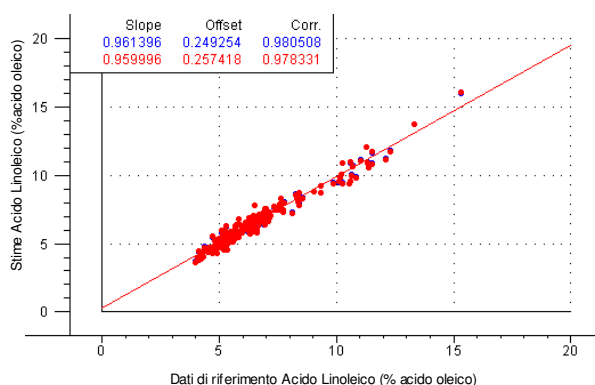


Fig. 2: Modello di regressione ottenuto in cross-validazione tra gli spettri FT-NIR dei campioni di olio vergine di oliva ed il parametro acido linoleico

Tabella 3: Parametri statistici relativi alle rette di cross-validazione PLS, per la composizione fenolica

Composizione fenolica (mg/kg)	Intervallo	Trattamento dati	LV	Cross-validazione		
				r	RMSECV	RPD
Idrossi-Tirosolo	0.11-3.22	SNV+d ²	3	0.80	0.41	1.66
Tirosolo	0.79-4.71	d ²	5	0.80	0.57	1.41
Dialdeide Aglicone Oleuropeina	0.01-2.51	MSC+d ¹	7	0.86	0.20	2.01
Dialdeide Aglicone Ligstroside	0.40-70.78	d ²	8	0.93	5.73	2.75
Aglicone Oleuropeina	0.03-9.02	MSC+d ¹	10	0.91	0.85	2.44
Aglicone Ligstroside	0.15-19.50	MSC+d ²	9	0.88	2.19	2.11
Acetossi-Pinoresinolo	0.00-8.09	MSC+d ¹	9	0.85	1.02	1.88
Pinoresinolo	4.76-87.41	MSC+d ¹	8	0.89	8.33	2.21
Fenoli totali	8.9-437.7	MSC+d ²	9	0.93	31.33	2.72

LV = variabili latenti; r = coefficiente di regressione; RMSECV = deviazione standard dell'errore in cross-validazione; RPD = deviazione residua in predizione

Solo per i composti fenolici più importanti nei frutti dell'olivo, quali aglicone oleuropeina, dialdeide aglicone ligstroside e i fenoli totali, si sono ottenuti modelli di regressione caratterizzati da un coefficiente di regressione > 0.90, da bassi errori in cross-validazione e da valori di RPD compresi tra 2 e 3. Per altri composti fenolici, come il tirosolo e l'idrossitirosolo, presenti in minor quantità nella frazione fenolica, si sono invece ottenuti modelli di regressione caratterizzati da un r intorno a 0.80.

Infine i modelli sviluppati per la stima dei tocoferoli dimostrano una discreta abilità della tecnica FT-NIR nel determinare il contenuto di tali composti (r = 0.87, RMSECV = 20.69mg/kg, RPD = 2.04 per α -tocoferolo; r = 0.86, RMSECV = 22.73 mg/kg, RPD = 1.98 per i tocoferoli totali).

Conclusione

I risultati ottenuti mostrano come la spettroscopia NIR sia in grado di quantificare, oltre a parametri di legge (acidità e numero di perossidi) indici compositivi utili a classificare gli oli di oliva ed individuare possibili frodi (adulterazioni, contraffazioni e sofisticazioni), in modo attendibile ed in un'unica analisi. E' stata infatti dimostrata una buona capacità predittiva della spettroscopia NIR nello stimare i principali acidi grassi (acido oleico, linoleico, linoleico) e i composti fenolici maggiormente rappresentati (Aglicone oleuropeina, dialdeide aglicone ligstroside e i fenoli totali).

Bibliografia

D. Tura, C. Gigliotti, S. Pedò, O. Failla, D. Bassi, A. Serraiocco, *Scientia Horticulturae*, 112, **108**, (2007).

L.Giordano, *L'informatore Agrario*, **15**, 97 (2003).

Norma commerciale del Consiglio Oleicolo Internazionale, COI/T.15/NC n. 3/Rev. 2 del 24 novembre 2006.

P. Willams and K. Norris (2001) *Near-infrared technology in the agricultural and food industries*. American Association of Cereal Chemists, San Paul, Minnesota.

Regolamento CEE n. 2568/91 della Commissione dell'11 luglio 1991 relativo alle caratteristiche degli oli d'oliva e degli oli di sansa d'oliva nonché ai metodi di analisi ad esso attinenti.

Regolamento CEE n. 2081/92 del Consiglio del 14 luglio 1992 relativo alla protezione delle indicazioni geografiche e delle denominazioni d'origine dei prodotti agricoli ed alimentari.

Regolamento CEE n. 1513/2001 del Consiglio del 23 luglio 2001 che modifica il regolamento n. 136/66/CEE in ordine alla proroga del regime di aiuto e alla strategia della qualità dell'olio di oliva.

Ringraziamenti

Si ringraziano il Prof. Daniele Bassi (Università di Milano, DIPROVE), il Dott. Antonio Cimato (CNR, IVALSÀ) ed il Dott. Enzo Perri (CRA, Olivicoltura ed Industria Olearia) per la loro preziosa collaborazione in questa ricerca.

APPLICAZIONE DELLA SPETTROSCOPIA NEL VICINO INFRAROSSO PER LA CARATTERIZZAZIONE DI OLI VERGINI DI OLIVA



Nicoletta Sinelli*, Valentina Di Egidio*, Debora Tura**, Ernestina Casiraghi*

* DiSTAM, Università degli Studi di Milano, Via Celoria 2, 20133 Milano

** DiProVe, Università degli Studi di Milano, Via Celoria 2, 20133 Milano



INTRODUZIONE

Le produzioni alimentari si stanno spostando verso prodotti qualitativamente superiori, grazie alle politiche dell'Unione Europea (Reg. CEE 2081/92) e alla crescente richiesta di alimenti salutistici. In particolare gli oli extravergini di oliva presentano proprietà interessanti dal punto di vista nutrizionale, riconducibili all'ottimale rapporto tra gli acidi grassi e al prezioso contributo di numerosi composti minori ad attività antiossidante (Giordano, 2003).



La qualità degli oli di oliva è definita attraverso alcuni parametri analitici, sui quali è basata la loro classificazione commerciale, quali l'acidità libera, il numero di perossidi, gli indici spettrofotometrici e l'analisi sensoriale. La valutazione della composizione chimica degli oli (acidi grassi, trigliceridi, alcoli, steroli, fenoli, aromi, etc.) mediante tecniche analitiche complesse, permette di classificare gli oli di oliva ed individuare possibili frodi (adulterazioni, contraffazioni e sofisticazioni). Lo sviluppo di metodi analitici semplici e veloci appare essenziale per stabilire la qualità e verificare la tipicità e la rintracciabilità degli oli extra

MATERIALI E METODI



250 campioni di olio extravergine di oliva (131 campioni di oli monovarietali e 119 aziendali) delle campagne olivicole 2005 e 2006, provenienti da tre aree geografiche (Calabria, Toscana, Lombardia)

ANALISI CHIMICHE

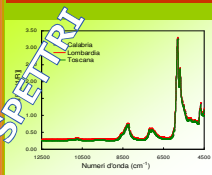
- ✓ Acidità, perossidi, K_{232} , K_{270} , ΔK (Reg. CEE 2568/91)
- ✓ Clorofille e Carotenoidi (Spettrofotometria nel visibile, Tura et al., 2007)
- ✓ Composizione in acidi grassi (GC, Reg. CEE 2568/91)
- ✓ Composizione fenolica (HPLC, Tura et al., 2007)
- ✓ Contenuto in tocoferoli (HPLC, Tura et al., 2007)

SPETTROSCOPIA FT-NIR

Spettri FT-NIR (12000-4500 cm^{-1}) acquisiti in trasmissione utilizzando cuvette di vetro con passo ottico di 8 mm



ELABORAZIONE DATI



PLS

Cross validazione
The Unscrambler v. 9.7)

PARAMETRI DI LEGGE

(Acidità, perossidi, K_{232} , K_{270} , ΔK)

CLOROFILLE E CAROTENOIDI

COMPOSIZIONE ACIDICA

COMPOSIZIONE FENOLICA

COMPOSIZIONE IN TOCOFEROLI



SCOPO

Esplorare il possibile impiego di una tecnica rapida, quale la spettroscopia nel vicino infrarosso, nella caratterizzazione di oli vergini di oliva italiani.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Dai risultati riportati in tabella 1 si può osservare come la spettroscopia FT-NIR sia in grado di quantificare, in modo molto accurato l'acidità ed il numero di perossidi. La qualità predittiva di questi modelli è anche evidenziata da alti valori di RPD. Una minore capacità di stima è stata riscontrata per i coefficienti di estinzione specifica K_{232} e K_{270} e per il contenuto in carotenoidi e clorofilla.

Tabella 2: Parametri statistici relativi alle rette di cross-validazione PLS, per la composizione acidica

Composizione acidica (% acido oleico)	Intervallo	Trattamento dati	LV	Cross-validazione		
				r	RMSECV	RPD
C 16:0	9.30-17.26	d ¹	8	0.82	0.68	1.76
Somma C:16:1	0.50-2.16	MSC+d ²	9	0.91	0.13	2.40
C 17:0	0.148-0.019	d ²	10	0.74	0.02	1.24
C 17:1	0.030-0.293	d ²	8	0.86	0.03	1.80
C 18:0	1.2-3.0	d ²	11	0.81	0.20	1.74
C 18:1	63.9-80.7	MSC+d ²	4	0.91	1.19	2.40
C 18:2	3.4-15.3	MSC+d ²	4	0.98	0.39	4.88
C 18:3	0.3-1.1	MSC+d ²	7	0.92	0.07	2.52
C 20:0	0.18-0.49	MSC+d ¹	8	0.85	0.03	2.07
C 20:1	0.005-0.425	MSC+d ²	5	0.94	0.05	2.77
C 22:0	0.046-0.154	MSC+d ²	5	0.86	0.01	2.50
C 24:0	0.014-0.1	MSC+d ²	7	0.87	0.01	1.91

LV = variabili latenti; r = coefficiente di regressione; RMSECV = deviazione standard dell'errore in cross-validazione; RPD = deviazione residua in predizione

I migliori modelli per i principali acidi grassi (Tabella 2), come l'acido oleico (C18:1), linoleico (C18:2), e linolenico (C18:3) sono caratterizzati da valori di r in cross-validazione ≥ 0.90 e da bassi errori in predizione; presentano inoltre valori di RPD compresi tra 2.40 e 4.88. La minore capacità dei modelli di regressione nel predire l'acido palmitico (C16:0), eptadecanoico (C17:0), eptadecenoico (C17:1), acido stearico (C18:0), arachico (C20:0), behenico (C22:0) e lignocericico (C24:0) è associata presumibilmente alle basse concentrazioni di tali acidi nell'olio di oliva (< 1.0%).

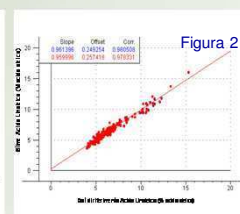
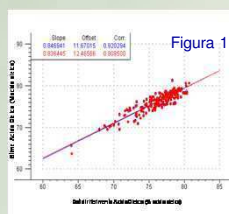
La tabella 3 mostra i modelli ottenuti correlando gli spettri FT-NIR con la composizione fenolica, ottenuta mediante HPLC. Solo per i composti fenolici più importanti nei frutti dell'olivo, quali aglicone oleuropeina, dialdeide aglicone ligstroside e i fenoli totali, si sono ottenuti modelli di regressione caratterizzati da un coefficiente di regressione > 0.90, da bassi errori in cross-validazione e da valori di RPD compresi tra 2 e 3. Per altri composti fenolici, come il tirosolo e l'idrossitirosolo, presenti in minor quantità nella frazione fenolica, si sono invece ottenuti modelli di regressione caratterizzati da un r pari a circa 0.80.

I modelli sviluppati per la stima dei tocoferoli dimostrano una discreta abilità della tecnica FT-NIR nel determinare il contenuto di tali composti ($r=0.87$, $RMSECV=20.69$ mg/kg, $RPD=2.04$ per α -tocoferolo; $r=0.86$, $RMSECV=22.73$, $RPD=1.99$ per tocoferoli totali).

Tabella 1: Parametri statistici relativi alle rette di cross-validazione PLS per i parametri di legge e il contenuto in carotenoidi e clorofilla

Parametri	Intervallo	Trattamento dati	LV	Cross-validazione		
				r	RMSECV	RPD
Acidità (% acido oleico)	0.21-1.38	d ²	7	0.98	0.04	5.23
Perossidi (meqO ₂ /kg)	2.47-13.19	d ²	9	0.91	0.93	2.49
UV K_{232}	0.99-1.47	d ²	5	0.83	0.06	1.85
UV K_{270}	0.16-0.057	d ²	12	0.84	0.01	2.01
Carotenoidi (ppm)	2.00-14.86	d ¹	10	0.83	1.26	1.80
Clorofilla (ppm)	1.80-13.24	d ²	11	0.74	1.65	1.49

LV = variabili latenti; r = coefficiente di regressione; RMSECV = deviazione standard dell'errore in cross-validazione; RPD = deviazione residua in predizione



Le figure 1 e 2 mostrano, a titolo di esempio, i modelli di regressione per l'acido oleico e linoleico.

Tabella 3: Parametri statistici relativi alle rette di cross-validazione PLS, per la composizione fenolica

Composizione fenolica (mg/kg)	Intervallo	Trattamento dati	LV	Cross-validazione		
				r	RMSECV	RPD
Idrossi-Tirosolo	0.11-3.22	SNV+d ²	3	0.80	0.41	1.66
Tirosolo	0.79-4.71	d ²	5	0.80	0.57	1.41
Dialdeide Aglicone Oleuropeina	0.01-2.51	MSC+d ¹	7	0.86	0.20	2.01
Dialdeide Aglicone Ligstroside	0.40-70.78	d ²	8	0.93	5.73	2.75
Aglicone Oleuropeina	0.03-9.02	MSC+d ¹	10	0.91	0.85	2.44
Aglicone Ligstroside	0.15-19.50	MSC+d ²	9	0.88	2.19	2.11
Acetossi-Pinoresinolo	0.00-8.09	MSC+d ¹	9	0.85	1.02	1.88
Pinoresinolo	4.76-87.41	MSC+d ¹	8	0.89	8.33	2.21
Fenoli totali	8.9-437.7	MSC+d ²	9	0.93	31.3	2.72

LV = variabili latenti; r = coefficiente di regressione; RMSECV = deviazione standard dell'errore in cross-validazione; RPD = deviazione residua in predizione

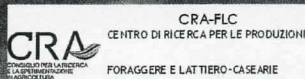
CONCLUSIONI

I risultati ottenuti mostrano come la spettroscopia NIR sia in grado di quantificare, oltre a parametri di legge (acidità e numero di perossidi), i principali acidi grassi e i composti fenolici maggiormente rappresentati.

Regolamento CEE n. 2081/92 del Consiglio del 14 luglio 1992 relativo alla protezione delle indicazioni geografiche e delle denominazioni d'origine dei prodotti agricoli ed alimentari. Regolamento CEE n. 2568/91 e successive modifiche della Commissione dell'11 luglio 1991 relativo alle caratteristiche degli oli d'oliva e degli oli di sansa d'oliva nonché ai metodi di analisi ad esso attinenti. D. Tura, C. Gigliotti, S. Pedò, O. Falla, D. Bassi, A. Serraiocco, *Scientia Horticulturae*, 112, 108, (2007).



università di ferrara



NIR ITALIA '08

3° Simposio Italiano di spettroscopia NIR

Un raggio di luce a difesa della qualità

LAZISE (VR)

22-23 Maggio 2008