

Extravergini



In nucleo veritas

di Michele Fossi

La risonanza magnetica nucleare contro l'adulterazione dell'olio di oliva

Mercanti di olio di oliva truffaldini e fraudolenti: attenzione! La risonanza magnetica nucleare (nmr) è scesa in campo per smascherarvi. Non si tratta, in realtà, di una novità. Le potenzialità di questa tecnica in campo agroalimentare, infatti, sono note da molti anni – mi spiegano le professoresse Segre e Mannina del laboratorio dell'Istituto di metodologie chimiche del Cnr di Roma –, ma solo recentemente la nmr ha destato l'interesse delle autorità, che presto ne ufficializzeranno l'uso per numerose indagini antisofisticazione.

Di questa metodologia analitica mi stupisce innanzitutto la sproporzione tra le dimensioni dello strumento e quelle del campione da analizzare: pochi microlitri (milionesimi di litro!) di olio, opportunamente disciolti in un solvente, sono inseriti in un piccolo foro situato sulla sommità di un imponente macchinario alto circa tre metri e largo due, all'interno del quale si generano campi magnetici enormi, pari a 15 000 volte quello

terrestre. Il risultato dell'analisi è una linea frastagliata detta *spettro* (fig. 1 nella pagina a fianco) – nient'altro che uno scarabocchio per i non addetti ai lavori –, inesauribile fonte di informazioni per gli spettroscopisti nmr. Uno spettro è composto da numerosi *picchi*, cioè i punti in cui la linea si innalza, dovuti all'interazione di alcuni nuclei delle molecole dell'olio con il campo magnetico generato dallo spettrometro. La frequenza in corrispondenza della quale si trovano i vari picchi permette di identificare i diversi componenti dell'olio; misurando, poi, l'area sottesa ai picchi se ne può addirittura stimare la concentrazione.

«Le sostanze responsabili delle principali qualità sensoriali dell'olio» mi spiega la ricercatrice «originano spesso segnali caratteristici in corrispondenza di particolari frequenze». Trovo affascinante che dietro ciascuno di quei picchi si nasconda una sfumatura di sapore: il carattere "pungente", ad esempio, è dovuto a polifenoli e alcoli, ma anche alla

formaldeide, che origina un caratteristico picco a 8.00 ppm (parti per milione); il carattere "avvinato" è dovuto alla presenza di acido acetico, due picchi a 3.55 e 3.85 ppm; il carattere "verde-fruttato", tipico dell'olio nuovo, è dovuto a un'aldeide, il trans-2-esenale, che genera un picco inconfondibile a 9.45 ppm... Mi diverte l'idea che Mannina, prendendo in mano per la prima volta lo spettro nmr di un olio sconosciuto, ne pregusti la fragranza senza bisogno di assaggiarlo, proprio come un musicista sente dentro di sé la musica che legge, mentre scorre con gli occhi le note di uno spartito.

Per smascherare le frodi

Per poter certificare la qualità dell'olio di oliva, un regolamento della Comunità europea (2568) prescrive una serie di indagini di laboratorio tra cui l'analisi dell'acidità libera, l'analisi degli steroli, la caratterizzazione degli acidi grassi, la quantità totale di legami insaturi, eccetera. Queste informazioni si ottengono collezionando i risultati di numerosi esperimenti effettuati con 4-5 tecniche diverse, come gascromatografia e spettroscopia di assorbimento. Tra di loro non figura, però, la nmr, considerata una tecnica analitica troppo costosa perché possa essere impiegata nelle analisi di routine.

Faccio notare la cosa a Mannina, che coglie al balzo la provocazione per elencare i meriti della risonanza magnetica. «Per quanto riguarda le analisi di routine, la nmr è sì costosa, ma in realtà non molto di più delle tecniche tradizionali, se si considera che consente di ottenere tutte le informazioni richieste dalla legge con un unico esperimento e in poche ore. Ma la nmr è molto più di questo: è, innanzitutto, uno strumento insostituibile per mettere nero su bianco frodi e adulterazioni».

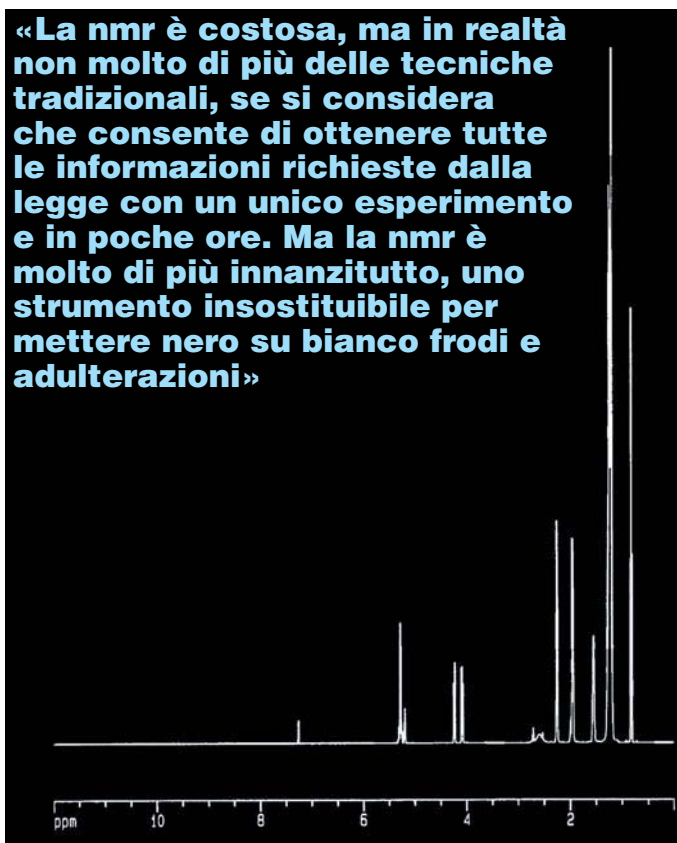
La ricercatrice adduce l'esempio di un annoso problema, quello degli oli riscaldati a 100-120°C. Questo trattamento, molto comune e non rilevabile con le altre tecniche analitiche, serve a migliorare artificialmente le qualità sensoriali di oli scadenti (soprattutto quelli che sanno di muffa), così da poterli commercializzare come extravergini. È una delle truffe più praticate dagli agropirati: in una recente indagine della tedesca Stiftung Warentest 23 oli extravergini venduti in Germania sono stati analizzati e messi a confronto; ben 5 di essi sono risultati trattati termicamente. Quando un olio è scaldato, gli instabili 1,2-digliceridi, costituenti naturali dell'olio, si trasformano nei più stabili 1,3-digliceridi. Con la nmr basta confrontare l'area sottesa ai picchi dovuti a queste due specie, stabilendo le loro quantità relative, per svelare la truffa: se il contenuto in 1,3-digliceridi supera quello in 1,2-digliceridi siamo di fronte a un olio riscaldato. Se le due specie sono presenti in quantità comparabili, significa che l'olio non è extravergine ma "lampante", ottenuto, cioè, da spremiture successive. Nell'extravergine di qualità, invece, il rapporto è inconfondibilmente spostato a vantaggio degli 1,2-digliceridi. Questo controllo semplicissimo può essere eseguito nel giro di pochi minuti.

Senza dover effettuare ulteriori esperimenti ad hoc, la nmr consente di individuare gran parte di quelle sostanze utilizzate normalmente per adulterare l'olio.

«Al supermercato, dovendo scegliere tra un olio verde ed un olio giallo, quale metterebbe nel carrello?» chiede a bruciapelo Mannina. Rispondo che comprerei probabilmente quello verde. «Come lei la pensa la maggior parte dei consumatori, perché il colore verde è sinonimo di freschezza». In realtà, nel caso dell'olio di oliva, il colore non rappresenta un indicatore attendibile della qualità del prodotto (si possono avere pessimi oli verdi e ottimi oli gialli) ma, per incrementare le vendite, si fa uso di coloranti verdi, come la clorofilla. Queste aggiunte – innocue, certo, ma ingannevoli – sono facilmente rilevate con la nmr, perché il colorante origina picchi in regioni dello spettro dove esso normalmente è piatto. Con la nmr, inoltre, si può evidenziare l'assenza di sostanze che dovrebbero essere contenute nell'olio extravergine e che, invece, possono non comparire in oli rettificati o adulterati. È il caso dello squalene, un componente naturale dell'olio di oliva. La molecola origina vari picchi, l'assenza di uno dei quali, particolarmente caratteristico, segnala un'avvenuta adulterazione.

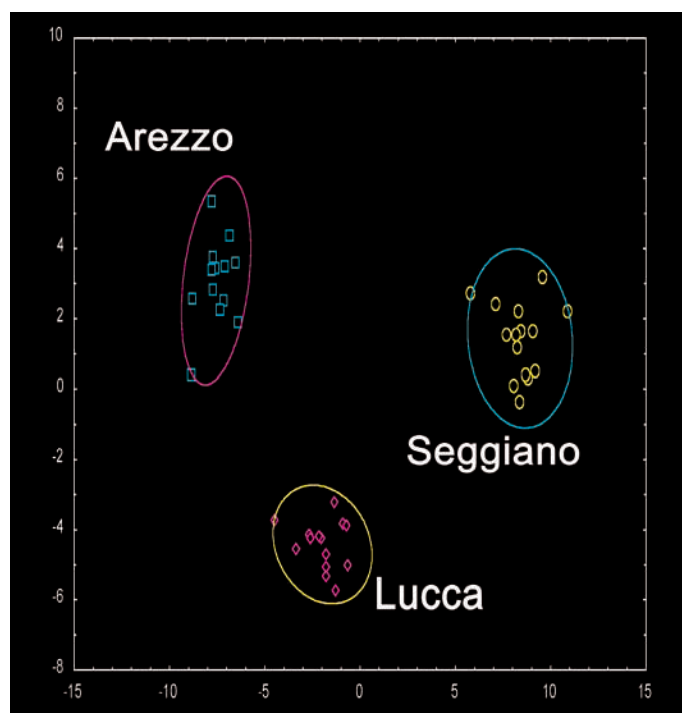
L'analisi nmr consente inoltre di smascherare "tagli" con oli meno pregiati. Un caso particolarmente eclatante è sicuramente l'adulterazione con l'olio di nocciola, che riguarda soprattutto prodotti provenienti da

«La nmr è costosa, ma in realtà non molto di più delle tecniche tradizionali, se si considera che consente di ottenere tutte le informazioni richieste dalla legge con un unico esperimento e in poche ore. Ma la nmr è molto di più innanzitutto, uno strumento insostituibile per mettere nero su bianco frodi e adulterazioni»



In alto, esempio di spettro, risultato della risonanza magnetica nucleare.

In basso, esempio di analisi comparativa che mette in luce come la nmr permetta di distinguere tre varietà d'olio provenienti dalla stessa regione italiana.



Extravergini

La nmr non si limita a dare informazioni sulla composizione chimica dell'olio di oliva e sulla presenza di eventuali "tagli" o sostanze adulteranti. Una sua ulteriore applicazione, forse la più interessante per il settore agroalimentare, è la rilevazione dell'origine geografica



Foto: J. C. Redon/Archivio Slow Food

Tunisia e Turchia. Contrariamente a quanto si potrebbe pensare, l'olio di nocciola ha un valore commerciale superiore all'olio d'oliva: come si spiega quindi che sia utilizzato per la sua adulterazione? Mannina spiega che l'olio di nocciola incriminato si ricava esclusivamente da nocciole vecchie, marce e ammuffite, inadatte all'esportazione; invece di gettarle, si preferisce "valorizzarle" per produrre un olio che trova impiego, dopo un'opportuna deodorizzazione, per adulterare oli di oliva scadenti.

Si tratta, tra l'altro, di una frode alimentare di difficile individuazione che attenta gravemente alla salute del consumatore: in questi oli possono annidarsi, infatti, pericolose micotossine cancerogene. La mancata dichiarazione di un derivato della nocciola sull'etichetta può inoltre causare reazioni anafilattiche nei soggetti allergici. La questione ha destato molto allarme negli ultimi anni, al punto che la Ue ha lanciato, nel 2001, un progetto di finanziamento ("Medeo - Hazelnut Contamination in Olive Oil") a beneficio di diversi enti di ricerca europei, tra cui il Cnr di Roma, incaricati dalle autorità di sviluppare nuove metodologie analitiche in grado di rivelare contaminazioni di olio di nocciola nell'ordine del 2-20%. A distanza di cinque anni, il bilancio è positivo¹. Oggi questa forma di frode alimentare può essere smascherata da un uso combinato di nmr e gascromatografia.

Nmr e tracciabilità

La nmr non si limita a dare informazioni sulla composizione chimica dell'olio di oliva e sulla presenza di eventuali "tagli" o sostanze adulteranti. Una sua ulteriore applicazione, forse la più interessante per il settore agroalimentare, è la rilevazione dell'origine geografica. Il principio è semplice: si tratta di confrontare, con l'aiuto di un computer, gli spettri nmr di oli dalla provenienza ignota con quelli di cui si conosce l'origine geografica, determinando in che misura siano simili. Il profilo frastagliato di uno spettro nmr varia infatti sensibilmente secondo la varietà di pianta di olivo (effetto genetico) e della regione in cui è prodotto (effetto pedoclimatico) e rappresenta, dunque, una sorta di impronta digitale dell'olio di oliva. L'efficacia di tale analisi è tale da permettere di discriminare con successo tra oli provenienti da province diverse della medesima regione italiana² (fig. 2 nella pagina precedente). Grazie alla nmr, dunque, anche le truffe relative alla provenienza di un prodotto sono estremamente facili da smascherare. La sopramenzionata indagine della Stiftung Warentest mostra, tra l'altro, quanto attuale e diffuso sia il problema delle false dichiarazioni di origine sulle etichette: ben 5 dei 23 oli presi in esame sono risultati non provenire dall'Italia contrariamente a quanto dichiarato. Per arginare il fenomeno, che attenta al buon nome dei nostri prodotti, nel 1992 la Ue ha introdotto il marchio di qualità dop che assicura un prodotto di qualità superiore e di origine definita. La produzione italiana di "oro giallo" non ha niente da invidiare a quella di altri paesi. Non solo raggiunge i massimi livelli in termini di qualità, ma batte ogni record anche in termini di varietà: 700 cultivar contro le 20 spagnole, per un totale di 37 dop diverse. Un vero e proprio *melting-pot* di varietà di olivo, insomma, che conferisce all'olio italiano caratteristiche che variano da regione a regione, da provincia a provincia; un patrimonio sensoriale dal valore inestimabile che la nmr consente oggi di caratterizzare e tutelare. «L'olio di oliva rappresenta solo una delle infinite applicazioni di questa tecnica in campo agroalimentare» spiega Mannina. «Dopo il vino e i succhi di frutta, di recente abbiamo usato con successo la nmr per tracciare insalata, pomodori e tartufi³. E questo è solo l'inizio». ☺

Note

1. D.L. Garcia-González, L. Mannina, M. D'Imperio, A.L. Segre, R. Aparicio, "Using ¹H and ¹³C NMR and Artificial Neural Networks to Detect the Adulteration of Olive Oil with Hazelnut Oil", in *European Food Research and Technology* 219 (2004) pp. 545-548.
2. L. Mannina, P. Barone, M. Patumi, P. Fiordiponti, M.C. Emanuele, A.L. Segre, "Cultivar and Pedoclimatic Effects in the Discrimination of Olive Oils: A High-Field NMR Study", in *Recent Research Developments in Oil Chemistry* 3 (1999) pp. 85-92.
3. L. Mannina, M. Cristinzio, A.P. Sobolev, P. Ragni, A.L. Segre, "High-field NMR Study of Truffles (*Tuber aestivum vittadini*)", in *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52 (2004) pp.7988-7996.