

Publicazioni del passato commentate alla luce delle conoscenze odierne

N. 9 - SETTEMBRE 1956 - Anno XXXIII

RIVISTA MENSILE

Spediz. in abbon. postale Gruppo - III

OLII - GRASSI - COLORI MINERALI E SAPONI E VERNICI

RIVISTA UFFICIALE DELLA STAZIONE SPERIMENTALE PER LE INDUSTRIE DEGLI OLII E DEI GRASSI DELLA COMMIS. TECNICA GOVERNAT. PER GLI OLII MINERALI, GRASSI E SAPONI, COLORI E VERNICI E DELLA DIVISIONE MATERIE GRASSE DELL'UNIONE DI CHIMICA PURA ED APPLICATA - SEZ. ITALIANA

Direz. e Amm.: Olli Minerali - Grassi e Saponi - Colori e Vernici - Milano (36) - Via G. Colombo 79 (Città degli Studi) - Tel. 292.169 - 292.850
Abbonamento annuo: Italia L. 4000 - Estero L. 6000 - Numero separato L. 400

Riproduzione vietata

GIOVANNI D'ARRIGO

Centro Sperimentale Regionale per l'Industria degli Olii, dei Grassi e dei Saponi - Catania

Ricerche spettrofotometriche nell'ultravioletto su olii di semi e sulle loro miscele con olio di oliva^()*

Olii Minerali, Grassi e Saponi, Colori e Vernici 33 (9), 299-304 (1956)

Una nota di

Paolo Bondioli e Lanfranco Conte

SISSG – Società Italiana per lo Studio delle Sostanze Grasse – Milano

Accademia dei Georgofili – Firenze

✉ paolo.bondioli1956@gmail.com

Quando abbiamo iniziato le ricerche bibliografiche con l'obiettivo di rivedere con le conoscenze di oggi articoli di un passato non recente, ci siamo imbattuti in questo lavoro del 1956, che gettava le basi per l'analisi spettrofotometrica degli oli, tecnica analitica ancor oggi in uso e di grande rilevanza diagnostica. Le prime ricerche spettrofotometriche nel campo degli oli risalgono agli anni '30 del secolo scorso (1-3) e si stavano sviluppando in Italia negli anni '50.

L'introduzione passa in rassegna i gruppi cromofori delle sostanze grasse che hanno interesse nella regione dello spettro Ultravioletto (200 – 400 nm). Riportiamo di seguito l'estratto del lavoro, che rappresenta un utile compendio della situazione.

E' noto che i gruppi cromofori presenti nei grassi sono il carbossile —COOR ed il doppio legame —CH=CH— i quali, da soli, assorbono a lunghezze d'onda molto basse e precisamente intorno ai 200 m μ .

Nel caso però in cui compaiono dei doppi legami coniugati, lo spettro ultravioletto presenta delle bande di assorbimento a lunghezze d'onda superiori ai 220 m μ . Tali bande sono caratteristiche per ogni sistema di doppi legami coniugati (sistemi dienici, trienici, tetraenici ecc.) per cui ad ognuno di questi compete una banda, o sistema di bande, in posizioni corrispondenti a lunghezze d'onda determinate.

Gli assorbimenti UV nella regione compresa tra 220 e 300 nm sono attribuibili alla presenza di sistemi dienici e trienici coniugati. Già allora si sapeva che questi sistemi coniugati sono presenti a livelli molto bassi in sostanze grasse vergini o comunque non processate e che l'assorbimento UV aumenta con la raffinazione. Ricordiamo inoltre che, al tempo di questa pubblicazione, la gascromatografia era soltanto agli albori e non risultano applicazioni analitiche sulle sostanze grasse. Da qui l'idea di sottoporre a isomerizzazione alcalina campioni di olio per provocare la coniugazione di acidi grassi con sistemi dienici e trienici in forma nativa (e quindi a ponte metilenico interrotto) per indurre assorbimento nella regione UV. Scopo dell'isomerizzazione era quindi di realizzare una stima indiretta della presenza di acidi di e triinsaturi nel campione, nell'ottica di differenziare l'olio di oliva da altri oli vegetali.

Il fatto che alcuni olii, pur contenendo degli acidi insaturi, non posseggono sistemi di doppi legami coniugati, sembrò limitare notevolmente, in un primo tempo, le possibilità d'impiego della spettrofotometria ultravioletta nel campo dei grassi, fino a quando non si riuscì, mediante trattamento con alcali, a trasformare tali prodotti insaturi non coniugati nei loro isomeri coniugati.

Il primo a notare tale possibilità fu il Moore (4).

Metodi quantitativi per l'analisi dei grassi, basati su tale trattamento con alcali, furono proposti per la prima volta da Mitchell, Kraybill e Zscheile (5) e successivamente modificati e perfezionati da altri (6, 7, 8) per cui oggi tale procedimento di «isomerizzazione alcalina» viene largamente impiegato nell'analisi di una grande varietà di olii e grassi.

L'Autore passa poi ad esaminare l'impatto della presenza di prodotti di ossidazione nel comportamento dei campioni all'analisi UV e che possono quindi interferire con la determinazione dei dieni e trienici coniugati allo stato nativo.

Il lavoro prosegue quindi con la pubblicazione di spettri UV di oli di semi di lino, cotone, papavero, girasole, arachide, soia, vinaccioli, sesamo, colza e ravizzone. Questi spettri sono messi in comparazione con quello di un olio di oliva di pressione di buona qualità. L'Autore osserva che, con l'eccezione dei primi tre campioni, per tutti gli altri gli assorbimenti nell'intorno di 230 e 270 nm sono molto spiccati. Da qui la preparazione di miscele di olio di oliva genuino (Nota 1) con il 20 % di oli di girasole, arachide, soia, vinaccioli, sesamo, colza e ravizzone. Gli spettri riportati dimostrano in maniera evidente la presenza degli oli estranei.

In tutto questo ragionamento esiste però un errore di base: gli assorbimenti UV degli oli estranei sono dovuti alla presenza di sistemi dienici e trienici coniugati che si sono generati dalla raffinazione degli oli vegetali, che in base alla legge Salari diventerà obbligatoria nel 1968. È a tutti oggi noto che oli di semi ottenuti per spremitura a bassa temperatura e non raffinati non presentano assorbimenti UV tali da renderli individuabili quando in miscela con olio di oliva genuino.

Anche l'Autore ne è consapevole, come dimostra nel paragrafo che segue. Dobbiamo considerare che all'epoca di pubblicazione di questo lavoro era ancora possibile la vendita di olio sfuso e frequenti e possibili erano le aggiunte di oli estranei (oli di semi raffinati) all'olio di oliva nella catena distributiva, fino alla vendita al dettaglio. Al tempo vigeva anche l'obbligo di aggiungere agli oli raffinati una piccola percentuale di olio di sesamo, che consentiva al personale ispettivo di rivelare in loco la commistione con una semplice reazione cromatica, realizzata a carico del sesamolo.

Nota 1: la denominazione dell'olio di oliva vergine è quella del periodo cui si fa riferimento. Solo nel 1960 con Legge 13 Novembre 1960, n. 1407 l'olio di oliva commestibile viene classificato in 4 diverse categorie (extra vergine, sopraffino, fino, corrente) in funzione dell'acidità libera. La classificazione attuale invece trae origine dal Regolamento Europeo n. 2568/91, ora abolito e sostituito da dal Regolamento UE 2022/2104.

E' però da considerare il fatto che generalmente gli oli di semi non vengono impiegati allo stato genuino per scopi commestibili, ma vengono prima sottoposti ai comuni procedimenti di raffinazione (deacidificazione, deodorazione, decolorazione) allo scopo di attenuare le sgradevoli proprietà organolettiche che molti di essi posseggono, sì da alterare il meno possibile l'aspetto dell'olio d'oliva cui possono venire miscelati.

E' risaputo però, come abbiamo fatto rilevare nella prima parte di questa nota, che la raffinazione apporta delle profonde alterazioni negli spettri di assorbimento ultravioletti degli oli in genere, alterazioni che si manifestano con una diminuzione dell'assorbimento intorno ai 230 m μ (regione dienica) ed un aumento nella regione trienica con un massimo principale a 270 m μ e due secondari, ad esso associati, a 260 e a 280 m μ . Era quindi prevedibile che tali alterazioni negli spettri si riscontrassero anche per le miscele degli oli raffinati con l'olio genuino d'oliva, per cui ci siamo proposti di indagare fino a che punto fosse possibile svelarne la presenza. Pertanto abbiamo dapprima rilevato gli spettri di alcuni oli di semi raffinati e poi quelli delle miscele, a diversi tenori, di questi con olio d'oliva di pressione e le curve ottenute sono riprodotte qui di seguito.

La vendita di olio sfuso al dettaglio è stata poi vietata con Legge 27 gennaio 1968, n. 35, art. 7 "Norme per il controllo della pubblicità e del commercio dell'olio di oliva e dell'olio di semi."

L'articolo si conclude con la pubblicazione degli spettri UV ottenuti da oli di oliva raffinati, secondo la terminologia dell'epoca identificati come Rettificato A e Rettificato B (Nota 2) ed è in questa occasione che, riferendosi agli assorbimenti nelle regioni di 230 e 270 nm, si intravede probabilmente per la prima volta la possibilità di distinguere tra oli di oliva vergini, raffinati e loro miscele.

Nota 2: la terminologia utilizzata (Rettificato A e B) si riferisce agli oli raffinati di oliva e di sansa rispettivamente, che non potevano essere messi in commercio tal quali, ma previa aggiunta di olio di oliva vergine. Le miscele assumevano la definizione di Oli di Oliva e Olio di Sansa e di Oliva, tuttora vigente (Legge 13 Novembre 1960, n. 1407 art. 3)

Possiamo quindi affermare che questo lavoro, sicuramente insieme ad altri pubblicati nello stesso periodo, è l'antenato dell'attuale metodo COI/T.20/Doc. No 19/Rev. 5: 2019 "Spectrophotometric investigation in the ultraviolet", per il quale è prescritto l'impiego di isotano o di cicloesano. Interessante è notare che il massimo di assorbimento per i sistemi trienici è stabilito a 268 o 270 nm in funzione del solvente impiegato, come conseguenza dell'effetto batocromo dovuto alla diversa polarità dei solventi.

Una versione meno recente della metodica in oggetto, pubblicata come metodo NGD C40-1976, così come la norma COI ed il Reg (CEE) 2568/91 prevedevano un passaggio su allumina per campioni che non rispettavano i parametri UV degli oli vergini, con lo scopo di rimuovere i prodotti di ossidazione, alcuni dei quali hanno assorbimenti nell'intorno dei 270 nm. A seguito del passaggio su allumina si ripeteva la lettura UV, i risultati della quale a questo punto erano attribuibili solo alla presenza di sistemi di doppi legami coniugati. Il passaggio su colonna di allumina venne eliminato per problemi di affidabilità del metodo di purificazione così come veniva realizzato, che prevedeva un passaggio su colonna difficilmente riconducibile ad una pratica cromatografica, in quanto veniva percolato un rilevante volume di soluzione al 10%, il che comportava un recupero di poco superiore al 30-35%, recupero che peraltro non dava origine ad un campione rappresentativo di quello di partenza, in quanto la composizione acidica post purificazione differiva sensibilmente da quella del campione di partenza. La Commissione Tecnica Italiana realizzò esperienze di purificazione utilizzando silice anziché allumina e gestendo l'eluizione secondo le regole della cromatografia (eluizione in banda ristretta), avendo come risultato un recupero quantitativo dell'olio e nessuna alterazione della composizione degli acidi grassi.

Un'altra considerazione che portò alla eliminazione della purificazione fu una semplificazione; se per attribuire un olio ottenuto dalla lavorazione delle olive alla categoria "extra vergine" devono essere rispettati determinati limiti di estinzione specifica a 232 e 268/270 nm, poco importa per quale motivazione ciò non avvenga, se per ossidazione, raffinazione o miscelazione con oli estranei raffinati.

Probabilmente si trattava di una necessità di discriminare tra un olio ossidato che quindi poteva nascere come extra vergine ed essere andato incontro ad ossidazione, configurando così, in qualche modo, una non volontà di dolo nel perpetrare una frode, da un olio miscelato ad un raffinato, di oliva o di seme, nel qual caso invece il dolo era evidente.

Si riporta qui la bibliografia originale pubblicata a corredo dell'articolo, a favore di chi volesse ulteriormente approfondire l'argomento.

BIBLIOGRAFIA

- 1) A. CHEVALLIER, J. GUILLOT, P. CHABRE: *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 15, 358-68 (1933).
- 2) J. GUILLOT: *Ann. Fals. Fraudes*, 28, 69-75 (1935).
- 3) A. DINGWALL, J. C. THOMSON: *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 899 (1934).
- 4) T. MOORE: *Biochem. J.*, 31, 138 (1937).
- 5) J. H. MITCHELL, H. R. KRAYBILL, F. P. ZSCHEILE: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15, 1 (1943).
- 6) M. L. SWAIN, B. A. BRICE: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 26, 272 (1949).
- 7) T. P. HILDITCH, C. B. PATEL, J. P. RILEY: *The Analyst*, 76, 81 (1951).
- 8) E. G. HAMMOND, W. O. LUNDBERG: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 30, 433 (1953).
- 9) R. T. HOLMAN, W. O. LUNDBERG, W. M. LAUER, G. O. BURR: *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1285 (1945).
- 10) E. H. FARMER, D. A. SUTTON: *J. Chem. Soc.*, 122 (1943).
- 11) R. W. BRAUER, L. T. STEADMAN: *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 563 (1944).
- 12) R. R. ALLEN, F. A. KUMNEROW: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 28, 101 (1951).
- 13) J. H. MITCHELL, H. R. KRAYBILL: *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 988 (1942).
- 14) R. RAMB: *Fette und Seifen*, 47, 575 (1940).
- 15) J. P. WOLFF: *Rev. Franc. Corps Gras*, 3, 17 (1956).
- 16) A. UZZAN: *Rev. Franc. Corps Gras*, 3, 9 (1956).

Una copia dell'articolo originale di D'Arrigo può essere richiesta inviando una email a: risg@mi.camcom.it

La storia per quanto ci riguarda non finisce qui: sulla Rivista abbiamo reperito altri articoli successivi a questo, che illustrano in maniera dettagliata le basi molecolari e il significato diagnostico delle metodiche analitiche spettrofotometriche.

Una nota di prossima pubblicazione si occuperà di una di questi articoli ormai dimenticati, ma che costituiscono una solida base teorica per il chimico delle sostanze grasse dei nostri giorni.

Riteniamo estremamente opportuno fare una azione di recupero di queste basi teoriche, pur nella convinzione che queste costituiscano patrimonio comune dei moderni ricercatori.

Tuttavia, in considerazione della impressionante evoluzione delle apparecchiature analitiche che ha fatto seguito alla nascita ed allo sviluppo dei sistemi informatici, appare quanto mai opportuno ricordare e rivedere cosa si trova alla base delle moderne tecniche analitiche. In altre parole pensiamo sia necessario andare a scavare al di sotto di questi apparecchi per ricordare o a riscoprire la teoria chimica sulla quale queste metodologie sono fondate.

Per concludere, ci ha molto incuriosito l'affiliazione dell'Autore Giovanni D'Arrigo, il Centro Sperimentale Regionale per l'Industria degli Olii, dei Grassi e dei Saponi di Catania.

Da una ricerca sul web è emerso un filmato del 1960 prodotto dall'Istituto Luce, che annuncia la fondazione del Centro, reperibile all'indirizzo:

<https://patrimonio.archivioluca.com/luce-web/detail/IL5000036034/2/nasce-grazie-alla-regione-sicilia-centro-sperimentale-l-industria-degli-olii-grassi-e-saponi-garantire-assistenza-tecnica-3.html?startPage=0>

Nel filmato si menziona la fondazione nel 1960; al contrario l'articolo a firma D'Arrigo con la citata affiliazione è del 1956.

Un documento reperito negli archivi online dell'università di Catania

<http://archivia.unict.it/bitstream/10761/328/4/4.%20LA%20SICILIA%20E%20IL%20PIANO%20MARSHALL.pdf>

menziona il Centro Sperimentale per l'Industria dei Grassi e dei Saponi, istituito con Decreto Presidenziale n. 72/A del 2 Maggio 1951.

In atti Parlamentari della Camera dei Deputati, VII legislatura il Centro risulta essere soppresso con Legge 8 marzo 1971, n. 5 e i 7 dipendenti messi in carico all'ESA (Ente di Sviluppo Agricolo).

http://legislature.camera.it/dati/leg07/lavori/stampati/pdf/015_118001_F002.pdf

Riguardo la figura dell'Autore, Giovanni D'Arrigo, è stato reperito sulla Gazzetta Ufficiale della Regione Siciliana il Decreto 29 Marzo 1968 n. 292 che attribuisce a D'Arrigo la funzione temporanea della Direzione del Centro, in sostituzione del Prof. Guglielmo Stagno D'Alcontres, dimissionario.

<https://www2.regione.sicilia.it/beniculturali/dirbenicult/soprintendenze/vincoli/Paesaggistici/CARTELLA%20DECRETI%20E%20VERBALI%20VINCOLI%20PROVINCIE%20DELLA%20SICILIA/SIRACUSA/6%20-%20-%20Isola%20di%20Ortigia.pdf>