

R. ROMANO,
L. LE GROTTAGLIE,
N. MANZO, A. GIORDANO,
S. VITIELLO, A. SANTINI

Confronto delle performance di frittura degli oli di oliva, palma bi-frazionato e girasole

PROGRESS IN NUTRITION
VOL. 14, N. 3, 199-218, 2012

TITLE

Comparison of frying performance of olive oil, bi-fractionated palm oil and sunflower oil

KEY WORDS

Bi-fractionated palm oil, olive oil, sunflower oil, fatty acid, volatile organic compounds, alkylbenzenes, frying

PAROLE CHIAVE

Olio di palma bi-frazionato, olio di oliva, olio di girasole, acidi grassi, composti organici volatili, alchilbenzeni, frittura

Dipartimento di Scienza degli
Alimenti-Università degli studi di
Napoli Federico II
Portici (NA)

Indirizzo per la corrispondenza
Dr. Raffaele Romano
E-mail: rafroman@unina.it

Summary

Fatty acid composition of a frying oil is very important in order to limit the reactions of oxidation, hydrolysis and polymerization which may occur during cooking operations. The objective of this study was to evaluate the thermal stability of olive oil, super palm olein and sunflower oil during frying of frozen French fries. Thermo-oxidized oil, frying oil and oil extracted from potatoes were subjected to the following analysis: free fatty acids (AGL), peroxide value (NP), total polar compounds (CPT) and analysis of the methyl esters fatty acids (EMAG). In addition, each sample has been characterized by analysis of the dynamic headspace coupled to gas chromatography -mass detection (DHS / GC-MS). In thermo-oxidized olive oil 2,4-E,E-decadienal, 2,4-E,E-nonadienal and acids showed a good correlation with the CPT as well as the 2E-non-enal and n-butyl pyrrole in thermo-oxidized sunflower oil. The fat extracted from potatoes fried with palm olein was found to contain styrene which seems to arise not only from a phenomenon of migration from packaging material but from a mechanism of neo-formation. Alkylbenzenes and pyrazines were detected in the fat extracted from potatoes fried with sunflower oil and olive oil.

Riassunto

La composizione in acidi grassi degli oli di frittura è di fondamentale importanza al fine di contenere le reazioni di ossidazione, idrolisi e polimerizzazione che potrebbero avvenire durante le operazioni di cottura. L'obiettivo dello studio è stato quello di valutare la stabilità termica di olio di oliva, olio di palma bifrazionato e olio di girasole durante la frittura di patate pre-fritte surgelate (*French fries*). L'olio termossidato, quello di frittura e quello estratto dalle patate sono stati sottoposti alle seguenti analisi chimico/fisiche: acidi grassi liberi (AGL), numero di perossidi (NP), composti polari totali (CPT) e analisi degli esteri metilici degli acidi grassi (EMAG). Inoltre, ogni campione prelevato è stato caratterizzato sotto il punto di vista aromatico mediante analisi dello spazio di testa dinamico abbinato alla gascromatografia con rilevazione di massa (DHS/GC-MS). Nell'olio di oliva termo-ossidato la 2,4-E,E-de-

cadienale, la 2,4-E,E-nonadienale e gli acidi sono risultati essere ben correlabili ai CPT, come anche la 2E-nonenale e l'n-butil pirrolo nell'olio di girasole termo-ossidato. Nel grasso estratto dalle patate fritte con palma bifrazionato è stata rilevata la presenza dello stirene che sembra non derivare solo da un fenomeno di migrazione dal materiale di packaging ma da un meccanismo di neo-formazione. Nel grasso estratto dalle patate fritte con olio di girasole e con olio di oliva è stata rilevata la presenza di alchilbenzeni e pirazine.

Introduzione

La frittura è uno dei più tradizionali processi di cottura degli alimenti. Negli Stati Uniti il giro di affari che ruota intorno alla frittura industriale è stato stimato intorno a 45 miliardi di dollari almeno e tale importo è pari al doppio nel resto del mondo (1). Il suo successo deriva dalla sua versatilità e flessibilità su scala industriale. Inoltre, offre diversi vantaggi difficili da riprodurre con tecnologie alternative quali: (i) trasferimento di calore molto efficiente, (ii) texture croccante, (iii) caratteristiche sensoriali uniche (2, 3). Tuttavia, friggere presenta diversi limiti legati all'insorgere di reazioni di idrolisi, di ossidazione e di polimerizzazione che producono molecole volatili e non responsabili dell'alterazione chimico/fisica del prodotto

L'idrolisi è la prima fase del processo di deterioramento della qualità dell'olio ed è vincolata all'azione dell'enzima lipasi che causa il

distacco degli acidi grassi dal trigliceride.

Nella frittura, la reazione è di grande interesse a causa:

- dell'alto contenuto di umidità della maggior parte degli alimenti sottoposti a cottura;
- problemi tecnologici derivanti dalla formazione di acidi grassi liberi (diminuzione del punto di fumo, formazione di composti volatili e aromatici, diminuzione della tensione superficiale).

I prodotti della reazione di idrolisi (monogliceridi, digliceridi ed acidi grassi) rendono l'olio di frittura suscettibile a successivi fenomeni di tipo ossidativo che determinano la sintesi di molecole con odori e sapori sgradevoli, nonché dannose per la salute umana. I prodotti primari della reazione di ossidazione sono gli idroperossidi che vengono successivamente trasformati in prodotti secondari rappresentati da diversi tipi di aldeidi e chetoni. Nella fase finale del processo di ossidazione gli idroperossidi, altamente instabili, si combinano per

evolvere in dimeri e polimeri complessi che concorrono a determinare il valore dei CPT.

Diversi studi indicano che i composti che si generano dall'ossidazione degli oli possono avere attività cancerogena (4). Yang et al.(5) hanno riportato che l'incidenza di tumori ai polmoni in Cina e Taiwan è maggiore per i soggetti esposti ai vapori della frittura. Una frazione di composti polari, separati dagli oli di frittura, ha mostrato attività mutagenica in ceppi di Salmonella. Suddetta frazione conteneva malondialdeide i cui effetti dannosi per la salute umana sono stati già riportati in letteratura. Ad ogni modo, sono state rinvenute basse concentrazioni di molecole tossiche in oli sottoposti a trattamenti termici estremi, poco comuni alla frittura industriale (6). Si può concludere che, in condizioni controllate, i livelli di esposizione ai composti mutageni formati durante la frittura non dovrebbero comportare un rischio reale per la salute umana.

La qualità degli oli impiegati, intesa come rapporto acidi grassi insaturi (UFA)/acidi grassi saturi (SFA), è di fondamentale importanza al fine di contenere le reazioni di ossidazione, idrolisi e polimerizzazione che potrebbero avvenire durante le operazioni di frittura. La scelta di oli di frittura con un contenuto di acidi grassi polinsaturi ridotto e di acidi grassi monoinsaturi e saturi maggiore sembra essere quella più appropriata se lo scopo è quello di aumentarne la stabilità termica.

L'olio di palma bifrazionato, detto anche oleina di palma, risponde a queste caratteristiche in quanto il rapporto medio UFA/SFA è di poco superiore all'unità tanto da essere tra gli oli vegetali più comunemente utilizzati nell'industria alimentare. Essa è prodotta a seguito di un particolare processo tecnologico dal quale si ottengono due frazioni di cui una, l'oleina di palma, ricca di acidi grassi insaturi.

(1) Il basso punto di fusione (22-24,7°C); (2) la palatabilità; (3) l'odore gradevole; (4) l'ampia disponibilità sul mercato sono alcuni tra i pregi associati all'oleina di palma.

L'obiettivo dello studio è stato quello di valutare e comparare gli effetti del trattamento termico discontinuo e prolungato di tre oli con differente rapporto UFA/SFA e di proporre nuovi markers

tra gli acidi grassi liberi (FFA), il numero di perossidi (PV), i composti polari totali (CPT), gli esteri metilici degli acidi grassi (EMAG) ed i composti organici volatili (COV) identificativi dello stato di ossidazione dell'olio, alternativi all'applicazione del metodo ufficiale proposto dalla circolare n. 1 del 1° Gennaio 1991 del Ministero della Sanità (7). Secondo la circolare i CPT devono essere determinati mediante cromatografia di adsorbimento, tuttavia tale metodo è laborioso, lungo e poco affidabile considerando che in uno studio effettuato su 35 campioni il coefficiente di variazione ottenuto è stato del 17,2% (8).

Materiali e metodi

Il processo di frittura è stato condotto in una friggitrice a temperatura controllata (Tefal, Milano, Italia). 3 L di olio sono stati sottoposti a trattamento termico discontinuo a 180°C±5°C per 8 h al giorno per 6 giorni, per un tempo totale di 48 h. Ogni 25 minuti sono stati fritti 200 g di patate surgelate prefritte per 5 minuti. Al termine di ogni ciclo giornaliero sono stati aggiunti 100 mL di olio fresco per sopperire alla riduzione del livello di olio assorbito dalle patate. Contemporaneamente e nelle identiche condizioni sono stati trattati termicamente gli stes-

si oli senza l'aggiunta della matrice alimentare (controllo termossidato).

Gli oli impiegati sono stati:

- palma bi-frazionato: rapporto acidi grassi insaturi/saturi UFA/SFA = 1.41
- oliva: UFA/SFA = 6.05
- girasole: UFA/SFA = 10.32

Dalla sperimentazione sono stati prelevati i seguenti campioni: olio termo-ossidato; olio di frittura e olio estratto dalle patate.

I campioni sono stati conservati a -20°C fino al momento dell'analisi, e sottoposti alle seguenti determinazioni:

1. Acidità libera (AL) (Reg. CE 1989/03) (9);
2. Numero di perossidi (NP) (Reg. CE 1989/03) (9);
3. Composizione in acidi grassi (gas-cromatografia degli esteri metilici degli acidi grassi; GC-EMAG);
4. Composti polari totali (CPT) (10), con l'uso di minicolonne di gel di silice;
5. Composti organici volatili (COV) mediante tecnica DHS/GC-MS.

Tutte le determinazioni e gli esperimenti sono stati condotti in triplice ed i valori riportati sono la media di tre determinazioni. I risultati ottenuti sono stati sottoposti all'analisi statistica della varianza a una via (ANOVA) mediante software XLSTAT 2006, versione 2006.6 (Addinsoft, Parigi, Fran-

cia). Il livello di significatività (p) scelto è stato di 0,05.

Risultati e discussione

In tabella 1 sono stati riportati i dati relativi agli acidi grassi liberi (AGL), al numero dei perossidi (NP) ed ai composti polari totali (CPT) degli oli presi in considerazione.

Acidità libera (AL)

In tutti gli oli analizzati il valore dell'acidità libera è aumentato nel corso della sperimentazione. In particolare per olio di palma (OP) e per olio di girasole (OG) la percentuale di acidi grassi liberi è maggiore negli oli di frittura rispetto a quella determinata per i rispettivi termossidati: il più alto livello di acidità nell'olio di frittura è dovuto al rilascio di acqua dalla matrice alimentare immersa nel bagno d'olio; infatti le patate prefritte contengono un elevato quantitativo di acqua, che contribuisce ad idrolizzare i trigliceridi.

È stato possibile riscontrare che anche nell'olio estratto da patate la percentuale di AGL è maggiore rispetto a quella del rispettivo olio termossidato poiché durante la frittura si verifica uno scambio tra i grassi contenuti nell'alimento e quelli dell'olio utilizzato. Difatti, a fine trattamento, più del 90% dei

lipidi contenuti nella matrice alimentare fritta provengono dall'olio del bagno di frittura (10).

Differentemente da OP e da OG, per olio di oliva (OO) a fine sperimentazione i valori dell'acidità riscontrati per l'olio di frittura sono stati lievemente inferiori rispetto al campione termossidato e all'olio estratto dalle patate.

Numero di Perossidi (NP)

Per tutti i campioni utilizzati il NP (Tab. 1) ha evidenziato un trend variabile.

Gli idroperossidi, essendo prodotti instabili, alle alte temperature di frittura decompongono rapidamente in un'ampia gamma di prodotti volatili (aldeidi, chetoni, alcoli, esteri, acidi) e non volatili (dimeri e polimeri polari e non polari).

In generale, durante la sperimentazione i valori di NP in OG termossidato sono risultati essere superiori rispetto a quelli stimati per OO e per OP anche se l'incremento % a 48h è stato maggiore per OO piuttosto che per OG (917% e 114%, rispettivamente).

Questa differenza è stata spiegata considerando la diversa composizione acidica degli oli: l'olio di palma bi-frazionato, avendo un minore contenuto di acidi grassi insaturi rispetto all'olio di oliva, è stato meno suscettibile alle reazio-

ni radicaliche a catena che portano alla formazione degli idroperossidi, lo stesso è valso per OO se rapportato a OG.

Al termine della frittura per l'olio di girasole si sono registrati i valori più bassi di NP; infatti OG ha mostrato solo 1,70 mEq O₂/Kg di olio contro 8,10 di OO e 4,82 di OP.

Per quanto riguarda l'olio estratto dalle patate, in diversi casi il numero di perossidi è stato maggiore per i campioni OG rispetto a OO e OP.

Composti polari totali (CPT)

In tutti i casi analizzati, i CPT hanno mostrato un andamento crescente nel tempo. In particolare, è stato possibile notare come dopo 48h di trattamento il contenuto di CPT (%) è risultato essere superiore nell'olio termossidato rispetto all'olio di frittura e a quello estratto dalle patate. Se per l'olio estratto dalle patate il limite legale del 25% non è stato mai superato nell'arco delle 48 ore di frittura, nell'olio termo-ossidato ed in quello di frittura tale limite è stato raggiunto già dalla 32° ora di trattamento (CPT pari al 29,25%, 26,04% in OP termossidato e fritto, 32,72% in OO termossidato e 31,15% e 25,03% in OG termossidato ed estratto dalle patate).

E' necessario considerare che il valore di CPT nell'olio di palma bi-

Tabella 1 - Acidità (AGL), numero di perossidi (NP) e composti polari totali (CPT) per gli oli di oliva (OO), di palma bi-frazionato (OP) e di girasole (OG) termo-ossidati (T), di frittura (F) ed estratti dalle patate (FF).

t(h)	OO			OP			OG		
	T	F	FF	T	F	FF	T	F	FF
AGL %									
0	0,42b	0,42a	0,32a	0,16b	0,16b	0,32a	0,57a	0,57a	0,32b
8	0,79b	0,4c	0,87a	0,39b	0,38b	0,7a	0,41c	0,57b	0,86a
16	0,84a	0,53c	0,73b	0,54c	0,65b	0,7a	0,56b	0,86a	0,86a
24	0,99a	0,66c	0,84b	0,78c	0,9b	0,97a	0,51c	0,85b	1,15a
32	1,12a	0,78c	0,87b	0,96c	1,2a	1,12b	0,7c	0,86b	1,15a
40	1,02a	0,91c	0,94b	0,95c	1,33a	1,24b	0,71c	1,15b	1,44a
48	1,17a	1,03c	1,13b	1,09c	1,83a	1,67b	0,84c	1,15b	1,44a
NP (meq O₂/Kg)									
0	0,45b	0,45b	5,3a	4,99b	4,99b	5,3a	3,14b	3,14b	5,3a
8	3,69b	3,41c	18,4a	2,75c	4,54b	10,43a	5,03b	2,38c	21,32a
16	5,4b	4,08c	14,54a	2,9c	3,39b	8,84a	5,34b	2,26c	22,16a
24	6,19b	5,14c	25,11a	2,8c	3,13b	13,1a	6,23b	1,41c	22,6a
32	4,42c	6,09b	8,61a	3,09b	2,36c	13,8a	6,29b	0,95c	22,6a
40	4,67c	7,24b	22,93a	2,85c	5,27b	12,11a	5,15b	0,95c	22,6a
48	4,58c	8,1a	7,68b	2,75c	4,82b	9,27a	6,74b	1,7c	21,73a
CPT %									
0	3,92a	3,92a	2,9b	11,7a	11,7a	2,9b	3,5a	3,5a	2,9b
8	8,97b	8,61c	10,1a	17,87a	15,47b	10,16c	17,8a	9,98c	15,78b
16	17,32a	11,67b	10,74c	20,9b	21,69a	20,4c	21,98a	17,57c	17,74b
24	18,2a	16,42b	10,78c	24,84a	24,74b	20,7c	24,91a	18,76c	20,47b
32	32,72a	17,19b	14,24c	29,25a	26,04b	22,9c	31,15a	20,41c	25,03b
40	34,3a	25,33b	16,15c	30,7a	28,1b	23,46c	33,41a	20,78c	25,21b
48	37,8a	24,6b	21,72c	30,2a	28,5b	22,45c	37,41a	23,41c	24,42b

a-c: Lettere diverse indicano differenze significative tra le ore di trattamento termico nell'ambito dello stesso olio

frazionato fresco, prima di essere sottoposto al trattamento termico, è risultato essere più alto rispetto al valore posseduto dagli oli di oliva e di girasole. L'elevato contenuto di CPT nell'olio di palma fresco potrebbe essere attribuito al

suo contenuto iniziale di digliceridi (DG) (11). Berger (12) ha riportato che la determinazione dei CPT risulta essere falsata per gli oli contenenti un alto livello di digliceridi come l'olio di palma e l'oleina di palma.

Solitamente il contenuto in digliceridi di questi oli varia tra il 6 e l'8%, mentre altri oli ne contengono meno del 2-3%. Dato che nella frazione dei CPT sono compresi anche i DG, l'uso di tale parametro per valutare la qualità di un olio potrebbe

essere fuorviante; di conseguenza un criterio più adatto per giudicare la qualità di oli usati potrebbe essere il contenuto in trigliceridi polimerizzati, determinati con un'analisi HPSEC (High Pressure Size Exclusion Chromatography) della frazione polare (13).

Per l'olio estratto dalle patate, in tutti i casi analizzati, durante l'intero trattamento termico il limite legale non è stato raggiunto. È stato riportato che la formazione di composti polari totali durante ripetuti processi di frittura aumenta all'aumentare del grado di insaturazione dell'olio stesso. Ciò comporterebbe valori di CPT più elevati per l'olio di oliva, piuttosto che per l'olio di palma.

Al contrario, nell'olio di frittura, così come nel grasso estratto da patate, l'olio di oliva ha mostrato contenuti in CPT inferiori all'olio di palma (che è meno insaturo).

Questo risultato, in accordo con un precedente lavoro scientifico (14), è stato spiegato ammettendo che l'olio di oliva, ricco di acidi grassi monoinsaturi, sia comunque molto stabile alla degradazione termica; inoltre, è stato dimostrato (15) che l'olio di oliva, nonostante sia una miscela tra olio di oliva rettificato ed olio di oliva vergine o extravergine, in proporzioni non ben specificate, contiene composti fenolici e tocoferoli, in grado di conferire maggiore stabilità all'ossidazione.

I risultati ottenuti per i tre oli esaminati hanno mostrato una degradazione per l'olio termo-ossidato più rapida rispetto a quella per l'olio di frittura, in accordo Bansal et al. (11). Questo risultato è stato spiegato considerando che l'acqua rilasciata dall'alimento durante la frittura ha avuto un effetto protettivo nei confronti dell'olio di frittura. In particolare, il suo allontanamento in forma di vapore acqueo ha determinato un processo di distillazione, con l'allontanamento dell'ossigeno disciolto nell'olio e con esso dei composti volatili e dei radicali liberi formati durante la frittura.

Acidi grassi

Nelle tabelle 2, 3 e 4 è stata riportata la composizione in acidi grassi degli oli sottoposti al trattamento termico prolungato intermittente. L'olio di palma bi-frazionato fresco (Tab. 2) ha presentato la seguente composizione in acidi grassi: 36.13% di acido palmitico, 3.40% di acido stearico, 45.20% di acido oleico, 12.50 % di acido linoleico e 0.19% di acido linolenico. Il rapporto UFA/SFA è stato pari a 1.41.

L'olio di oliva al tempo zero (Tab. 3) ha presentato la seguente composizione in acidi grassi 71.09% di acido oleico, 11.36% di acido palmitico, 2.62% di acido stearico, 12.00% di acido linoleico e 0.60%

di acido linolenico. con un rapporto UFA/SFA pari a 6.05.

L'olio di girasole fresco ha mostrato (Tab. 4) conteneva il 5,53% di acido palmitico, il 3,10% di stearico, il 31,62% di acido oleico, il 58,49% di acido linoleico; con un rapporto UFA/SFA pari a 10,32.

È risultato essere particolarmente interessante nella valutazione degli effetti del trattamento termico discontinuo e prolungato, seguirne l'evoluzione della composizione acidica degli oli, facendo riferimento agli acidi grassi ed ai rapporti più significativi.

L'acido ottanoico (C8:0) è un prodotto significativo dell'ossidazione degli acidi grassi (16). Si forma per scissione β -omolitica del 9-idroperossido dell'acido oleico e dell'acido linolenico. Negli oli e nei grassi l'ossidazione avviene a livello dei doppi legami, in questo modo il C8:0 ed altri acidi grassi a catena corta rimangono attaccati allo scheletro gliceridico formando la frazione non volatile. Gli acidi grassi a corta catena possono essere considerati dei buoni markers grazie alla loro stabilità e possono essere applicati soprattutto per valutare lo stato di ossidazione degli oli da frittura (17).

Relativamente all'olio di palma bi-frazionato termo-ossidato e al grasso estratto dalle patate fritte è stato osservato un andamento crescente durante il trattamento termico; mentre per l'olio di frittura, il C8:0

Tabella 2 - Composizione acidica (%) dell'olio di palma bi-frazionato (termoossidato, di frittura ed estratto dalle patate).

Termo-ossidato				
EMAG (%)	0 h	8 h	24 h	48 h
C8:0	0.02a ± 0.00	0.04ab ± 0.00	0.12c ± 0.02	0.20d ± 0.01
C10:0	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.03 ± 0.01
C12:0	0.28 ± 0.08	0.24 ± 0.00	0.26 ± 0.01	0.26 ± 0.01
C14:0	1.15 ± 0.08	1.16 ± 0.00	1.23 ± 0.02	1.25 ± 0.00
C15:0	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.00	0.04 ± 0.00	0.05 ± 0.01
C16:0	36.13a ± 0.98	36.28ab ± 0.13	38.19bc ± 0.57	39.29c ± 0.14
C16:1	0.23 ± 0.01	0.21 ± 0.00	0.21 ± 0.00	0.21 ± 0.00
C17:0	0.09 ± 0.01	0.09 ± 0.00	0.09 ± 0.00	0.10 ± 0.00
C17:1	0.03 ± 0.00	0.03 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.03 ± 0.00
C18:0	3.40a ± 0.12	3.61ab ± 0.01	3.67ab ± 0.07	3.94b ± 0.01
C18:1n9t	0.06a ± 0.00	0.16b ± 0.01	0.29c ± 0.01	0.52d ± 0.01
C18:1n9c	45.20 ± 0.86	45.60 ± 0.09	45.11 ± 0.40	45.16 ± 0.06
C18:2n6t	-	0.01a ± 0.00	0.03b ± 0.01	0.04c ± 0.00
C18:2n6c	12.50a ± 0.18	11.64b ± 0.01	9.93c ± 0.06	8.09d ± 0.02
C20:0	0.28a ± 0.04	0.32ab ± 0.01	0.31ab ± 0.03	0.35b ± 0.00
C18:3n6	0.05a ± 0.00	0.04b ± 0.00	0.03c ± 0.00	0.02d ± 0.00
C20:1	0.19 ± 0.02	0.17 ± 0.00	0.17 ± 0.01	0.17 ± 0.00
C18:3n3	0.19a ± 0.00	0.14b ± 0.00	0.10c ± 0.01	0.06d ± 0.00
C22:0	0.05 ± 0.01	0.05 ± 0.00	0.05 ± 0.02	0.06 ± 0.00
C20:4n6	0.05 ± 0.02	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01
C23:0	-	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.00
C24:0	0.04 ± 0.00	0.05 ± 0.00	0.05 ± 0.02	0.08 ± 0.00
C24:1	-	0.02 ± 0.00	0.01 ± 0.00	-
C22:6n3	-	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01
Σ SFA	41.51a*	41.94a	44.06bc	45.63c
Σ MUFA	45.71	46.19	45.82	46.10
Σ PUFA	12.79a	11.87b	10.13c	8.26d
Σ UFA	58.49a	58.06a	55.94bc	54.37c
Σ TRANS	0.06a	0.17b	0.32c	0.57d
Σ UFA/Σ SFA	1.41a	1.38a	1.27bc	1.19c
Σ MUFA/Σ SFA	1.10a	1.10a	1.04ab	1.01b
Σ PUFA/Σ SFA	0.31a	0.28b	0.23bc	0.18d
18:2 n6c/16:0	0.35a	0.32b	0.26c	0.21d

Continua a pagina successiva

Segue da pagina precedente

Frittura			
EMAG (%)	8h	24h	48h
C8:0	0.05a ± 0.01	0.12b ± 0.02	0.15b ± 0.00
C10:0 0.02 ± 0.00	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.00	
C12:0	0.24 ± 0.01	0.25 ± 0.00	0.24 ± 0.00
C14:0	1.13 ± 0.02	1.16 ± 0.02	1.16 ± 0.01
C15:0	0.04 ± 0.00	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.00
C16:0	35.83 ± 0.31	36.78 ± 0.41	37.03 ± 0.02
C16:1	0.21 ± 0.00	0.21 ± 0.00	0.20 ± 0.00
C17:0	0.09 ± 0.00	0.09 ± 0.00	0.10 ± 0.01
C17:1	0.05 ± 0.02	0.03 ± 0.00	0.02 ± 0.00
C18:0	3.62ab ± 0.02	3.76ab ± 0.07	3.90b ± 0.00
C18:1n9t	0.13a ± 0.00	0.26b ± 0.01	0.40c ± 0.00
C18:1n9c	45.62 ± 0.12	44.96 ± 0.26	44.43 ± 0.05
C18:2n6t	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.01
C18:2n6c	12.07a ± 0.02	11.29b ± 0.02	11.36c ± 0.03
C20:0	0.33 ± 0.01	0.34 ± 0.02	0.34 ± 0.00
C18:3n6	0.04a ± 0.00	0.03b ± 0.00	0.03b ± 0.00
C20:1	0.26 ± 0.12	0.33 ± 0.01	0.17 ± 0.00
C18:3n3	0.01a ± 0.00	0.02b ± 0.00	0.09b ± 0.00
C22:0	0.07ab ± 0.01	0.09bc ± 0.02	0.11c ± 0.00
C20:4n6	0.05 ± 0.00	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.00
C23:0	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.00
C24:0	0.06 ± 0.00	0.07 ± 0.01	0.08 ± 0.00
C24:1	0.02 ± 0.00	0.01 ± 0.00	-
C22:6n3	0.01 ± 0.00	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.00
∑ SFA	41.52a	42.76ab	43.20ab
∑ MUFA	46.28	45.80	45.22
∑ PUFA	12.20ab	11.4c	11.58bc
∑ UFA	58.48a	57.24ab	56.80ab
∑ TRANS	0.14a	0.29b	0.43c
∑ UFA/∑ SFA	1.41a	1.34ab	1.32ab
∑ MUFA/∑ SFA	1.11	1.07	1.05
∑ PUFA/∑ SFA	0.29ab	0.27bc	0.27bc
18:2 n6c/16:0	0.34a	0.31ab	0.31ab

Continua a pagina successiva

Segue da pagina precedente

Estratto da patate

EMAG (%)	0h	8h	24h	48h
C8:0	-	0.06a ± 0.00	0.12b ± 0.00	0.16bc ± 0.00
C10:0	-	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.03 ± 0.01
C12:0	0.19 ± 0.06	0.24 ± 0.00	0.27 ± 0.01	0.25 ± 0.00
C14:0	0.97 ± 0.16	1.10 ± 0.01	1.22 ± 0.02	0.58 ± 0.78
C15:0	-	0.04 ± 0.00	0.04 ± 0.00	0.05 ± 0.02
C16:0	19.89a±0.17	35.05b±0.11	37.20c ± 0.18	36.18bc ± 0.01
C16:1	0.11 ± 0.19	0.23 ± 0.03	0.21 ± 0.00	0.20 ± 0.00
C17:0	-	0.08 ± 0.00	0.10 ± 0.00	0.10 ± 0.00
C17:1	-	0.03 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.01
C18:0	3.83a ± 0.18	3.61b ± 0.01	3.64bc ± 0.00	3.96c ± 0.10
C18:1n9t	-	0.10a ± 0.01	0.24b ± 0.01	0.32c ± 0.01
C18:1n9c	36.45a ± 0.08	43.74b ± 0.00	42.76b ± 0.16	43.29b ± 0.57
C18:2n6t	-	0.03 ± 0.00	0.04 ± 0.00	0.05 ± 0.02
C18:2n6c	37.90a ± 0.11	14.73b ± 0.13	13.29c ± 0.05	13.90c ± 0.04
C20:0	0.41 ± 0.07	0.31 ± 0.01	0.29 ± 0.00	0.34 ± 0.03
C18:3n6	-	0.04a ± 0.00	0.03ab ± 0.00	0.03b ± 0.01
C20:1	-	0.16 ± 0.00	0.15 ± 0.01	0.17 ± 0.01
C18:3n3	-	0.18a ± 0.01	0.13b ± 0.00	0.13b ± 0.01
C22:0	-	0.10 ± 0.00	0.09 ± 0.00	0.11 ± 0.02
C20:4n6	0.27a ± 0.07	0.05b ± 0.02	0.02b ± 0.00	0.02b ± 0.00
C23:0	-	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.00
C24:0	-	0.06 ± 0.00	0.06 ± 0.00	0.08 ± 0.01
C24:1	-	0.02 ± 0.00	-	-
C22:6n3	-	-	0.03 ± 0.00	0.04 ± 0.00
Σ SFA	25.28a	40.68b	43.09c	41.84bc
Σ MUFA	36.56a	44.29b	43.37b	43.99b
Σ PUFA	38.16a	15.03b	13.55c	14.17d
Σ UFA	74.72a	59.32b	56.91c	58.16bc
Σ TRANS -	0.14a	0.28bc	0.36d	
Σ UFA/Σ SFA	2.96a	1.46b	1.32c	1.39bc
Σ MUFA/Σ SFA	1.45a	1.09b	1.01c	1.05bc
Σ PUFA/Σ SFA	1.51a	0.37b	0.31c	0.34bc
18:2 n6c/16:0	1.91a	0.42b	0.36c	0.38bc

a-d: Lettere diverse indicano differenze significative tra le ore di trattamento termico nell'ambito dello stesso olio.

- Limite di rilevabilità (<0,01%)

Tabella 3 - Composizione acidica (%) dell'olio di oliva (termossidato, di frittura ed estratto da patate).

Termossidato				
EMAG (%)	0 h	8 h	24 h	48 h
C8:0	-	0.10a ± 0.08	0.24b ± 0.08	0.43c ± 0.00
C10:0	-	-	-	0.08 ± 0.07
C12:0	-	0.07 ± 0.06	0.07 ± 0.06	0.15 ± 0.06
C14:0	0.10a ± 0.00	0.10a ± 0.00	0.10a ± 0.00	0.41b ± 0.20
C15:0	-	-	-	0.04 ± 0.06
C16:0	11.36a ± 0.50	12.49b ± 0.07	13.33c ± 0.23	15.05d ± 0.39
C16:1	1.41a ± 0.06	1.69b ± 0.18	1.70b ± 0.00	1.71b ± 0.00
C17:0	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.00
C17:1	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.00
C18:0	2.62a ± 0.00	2.25b ± 0.05	2.50a ± 0.06	3.09c ± 0.16
C18:1 n9t	-	-	-	-
C18:1 n9c	71.09ab ± 0.53	70.28b ± 0.58	71.48ab ± 0.21	71.02ab ± 0.81
C18:2 n6t	-	0.15a ± 0.06	0.07ab ± 0.06	0.11a ± 0.00
C18:2 n6c	12.00a ± 0.04	11.73b ± 0.19	9.63c ± 0.05	7.29d ± 0.05
C18:3 n3	0.60a ± 0.00	0.48ab ± 0.21	0.32bc ± 0.07	0.20c ± 0.07
C20:1	0.48a ± 0.00	0.16b ± 0.06	0.19b ± 0.00	0.19b ± 0.00
C21:0	-	-	0.28a ± 0.00	0.14b ± 0.00 -
C20:4 n6	0.11 ± 0.00	-	-	-
Σ SFA	14.19a	15.40b	16.49bc	19.35d
Σ MUFA	73.09ab	72.24b	73.48a	73.04ab
Σ PUFA	12.71a	12.36a	10.03b	7.61c
Σ UFA	85.81a	84.60b	83.51bc	80.65d
Σ TRANS	-	0.15	0.07	0.11
Σ UFA/Σ SFA	6.05a	5.49b	5.06c	4.17d
Σ MUFA/Σ SFA	5.15a	4.69b	4.46bc	3.78d
Σ PUFA/Σ SFA	0.90a	0.80b	0.61c	0.39d
18:2 n6c/16:0	1.06a	0.94b	0.72c	0.48d

Continua a pagina successiva

Segue da pagina precedente

Frittura			
EMAG %	8 h	24 h	48 h
C8:0	0.14ab ± 0.14	0.14ab ± 0.00	0.62a ± 0.22
C12:0 - - -			
C14:0	0.13ab ± 0.06	0.20ab ± 0.00	0.20ab ± 0.00
C15:0	-	0.04 ± 0.06	0.07 ± 0.06
C16:0	12.16a ± 0.28	13.80bc ± 0.14	14.52c ± 0.39
C16:1	1.48 ± 0.11	1.45 ± 0.06	1.35 ± 0.06
C17:0	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.00
C17:1	0.15 ± 0.06	0.11 ± 0.00	0.15 ± 0.06
C18:0	2.73ab ± 0.01	3.31c ± 0.06	3.21c ± 0.04
C18:1 n9c	69.85a ± 0.44	67.93b ± 0.31	66.07c ± 0.42
C18:2 n6t	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.00
C18:2 n6c	12.14a ± 0.03	12.05ab ± 0.05	12.93c ± 0.04
C18:3 n3	0.56a ± 0.07	0.36b ± 0.00	0.24b ± 0.21
C20:1	0.32a ± 0.11	0.16b ± 0.06	0.19bc ± 0.00
C20:2	-	0.11 ± 0.00	-
C20:4 n6	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.00
C22:0	-	-	-
C20:3 n6	-	-	-
Σ SFA	15.27a	17.61b	18.74c
Σ MUFA	71.81a	69.65b	67.76c
Σ PUFA	12.92a	12.74ab	13.50c
Σ UFA	84.73a	82.39b	81.26b
Σ TRANS	0.11	0.11	0.11
Σ UFA/Σ SFA	5.55a	4.68b	4.34b
Σ MUFA/Σ SFA	4.70a	3.95b	3.62c
Σ PUFA/Σ SFA	0.85a	0.72b	0.72b
18:2 n6c/16:0	1.00a	0.87b	0.89b

Continua a pagina successiva

Segue da pagina precedente

Estratto da patate

	0 h	8 h	24 h	48 h
C8:0 -	0.05 ± 0.08	-	-	-
C10:0	-	0.08 ± 0.13	-	-
C11:0	-	0.08 ± 0.13	-	-
C12:0	0.19 ± 0.06	0.18 ± 0.13	-	0.04 ± 0.06
C14:0	0.97a ± 0.16	0.72a ± 0.20	0.20b ± 0.00	0.24b ± 0.06
C15:0	-	0.18 ± 0.22	-	0.04 ± 0.06
C16:0	19.89a ± 0.17	13.09b ± 0.22	13.86b ± 0.09	15.35b ± 2.04
C16:1	0.11a ± 0.19	2.04b ± 0.44	1.28c ± 0.00	1.24c ± 0.23
C17:0	-	-	0.11a ± 0.00	0.11a ± 0.00
C17:1	-	-	0.11 ± 0.00	0.07 ± 0.06
C18:0	3.83a ± 0.18	2.53b ± 0.33	3.18c ± 0.06	3.26c ± 0.08
C18:1 n9c	36.45a ± 0.08	66.57b ± 1.11	65.65c ± 0.14	63.31bc ± 1.91
C18:2 n6t	-	-	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.11
C18:2 n6c	37.90a ± 0.11	13.86b ± 0.09	14.67c ± 0.01	15.53d ± 0.46
C18:3 n3	0.41 ± 0.07	0.49 ± 0.12	0.44 ± 0.14	0.36 ± 0.00
C20:1	-	0.07 ± 0.11	0.10 ± 0.00	0.13 ± 0.06
C21:0	-	-	-	-
C20:2	-	-	0.11 ± 0.00	0.11 ± 0.00
C20:4 n6	0.27a ± 0.07	0.08b ± 0.13	0.19ab ± 0.06	0.11ab ± 0.00
C22:1n9	-	-	-	-
Σ SFA	24.87a	16.82b	17.35b	19.02b
Σ MUFA	36.56a	68.68b	67.13bc	64.75d
Σ PUFA	38.57a	14.42b	15.51cd	16.22d
Σ UFA	75.13a	83.10b	82.65b	80.98b
Σ TRANS	-	-	0.11	0.11
Σ UFA/Σ SFA	3.02a	4.95b	4.76b	4.30b
Σ MUFA/Σ SFA	1.47a	4.09b	3.87bc	3.44c
Σ PUFA/Σ SFA	1.55a	0.86b	0.89b	0.86b
18:2 n6c/16:0	1.91a	1.06b	1.06b	1.03b

a-d: Lettere diverse indicano differenze significative tra le ore di trattamento termico nell'ambito dello stesso olio.

- Limite di rilevabilità (<0,01%)

Tabella 4 - Composizione acidica (%) dell'olio di girasole (termossidato, di frittura ed estratto dalle patate)

Termossidato				
EMAG (%)	0h	8h	24h	48h
C8:0	-	-	-	-
C11:0	-	0.07±0.13	-	-
C14:0	0.10±0.36	0.16±0.06	0.15±0.07	0.20±0.00
C15:0	-	0.10±0.00	0.05±0.07	0.10±0.00
C16:0	5.53±0.78	5.87±0.22	6.43±0.18	7.15±0.09
C16:1	0.10±0.06	0.10±0.00	0.10±0.00	0.17±0.06
C17:0	-	0.07±0.06	0.05±0.08	0.11±0.00
C17:1	0.05±0.06	-	-	-
C18:0	3.10a±0.50	3.22ab±0.11	3.62b±0.06	3.94b±0.09
C18:1 n9t	-	0.04a±0.07	0.06a±0.08	0.31b±0.07
C18:1 n9c	31.62a±3.02	32.29ab±0.18	34.20ab±0.36	36.08b±0.15
C18:2 n6t	0.32±0.06	0.36±0.06	0.11±0.00	0.29±0.13
C18:2 n6c	58.49±4.49	56.98±0.52	53.98±0.18	50.32±0.42
C18:3 n3	-	-	0.21±0.00	0.21±0.00
C20:0	0.12±0.07	0.12±0.00	0.06±0.08	-
C20:1	-	-	-	-
C20:2	0.10±0.06	0.10±0.00	0.10±0.15	0.21±0.00
C20:4 n6	0.47±0.23	0.47±0.00	0.62±0.07	0.64±0.05
C24:0	-	0.04a±0.06	0.11bcd±0.00	0.11d±0.00
C24:1 n9	-	-	0.04±0.06	0.08±0.00
C22:6 n3	0.11±0.00	0.11±0.00	0.11±0.00	0.07±0.06
Σ SFA (NB)	8.84d	9.66c	10.47b	11.61a
Σ MUFA	31.77d	32.31c	34.40b	36.64a
Σ PUFA	59.49a	58.02b	55.13c	51.74d
Σ UFA	91.26a	90.45b	89.53c	88.39d
Σ TRANS	0.32ab	0.40ab	0.17b	0.60a
Σ UFA/Σ SFA	10.32a	9.36b	8.55c	7.61d
Σ MUFA/Σ SFA	3.59a	3.34ab	3.28b	3.15b
Σ PUFA/Σ SFA	6.73a	6.01b	5.26c	4.46d
18:2 n6c/16:0	10.57a	9.70b	8.39c	7.04d

Continua a pagina successiva

Segue da página precedente

Frittura			
EMAG (%)	8 h	24 h	48 h
C12:0	-	0.01±0.00	-
C14:0	0.08±0.01	0.10±0.01	0.12±0.09
C15:0	0.02±0.00	0.02±0.01	-
C16:0	6.20±0.37	7.13±0.53	8.47±0.97
C16:1	0.13±0.01	0.14±0.06	0.11±0.07
C17:0	0.04±0.02	0.04±0.02	0.03±0.02
C17:1	0.01±0.00	0.01±0.02	-
C18:0	3.47±0.05	3.66±0.42	3.84±0.45
C18:1n9t	0.08±0.054	0.14±0.10	0.22±0.10
C18:1n9c	32.68±0.95	33.58±0.23	32.61±0.09
C18:2 n6t	0.02a±0.01	0.04a±0.03	-
C18:2 n6c	56.82±1.05	54.77±0.90	54.12±0.54
C20:0	0.01a±0.00	-	0.25c±0.18
C20:1	0.02±0.01	0.09±0.01	-
C18:3 n3	0.03±0.02	0.04±0.00	-
C20:2	-	-	-
C20:4 n6	-	-	-
C20:3 n6	-	0.01±0.00	-
C20:3 n3	0.04±0.01	0.04±0.02	-
C23:0	0.23±0.01	-	-
C22:6 n3	-	-	-
C24:1 n9	0.03±0.02	0.02±0.00	-
∑ SFA	10.13c	11.11b	12.94a
∑ MUFA	32.96b	33.99a	32.94b
∑ PUFA	56.91a	54.91b	54.12c
∑ UFA	89.87a	88.89b	87.06c
∑ TRANS	0.10c	0.19b	0.22a
∑ UFA/∑ SFA	8.87a	8.00b	6.73c
∑ MUFA/∑ SFA	3.25a	3.06b	2.55c
∑ PUFA/∑ SFA	5.62a	4.94b	4.18c
18:2 n6c/16:0	9.16a	7.68b	6.38c

Continua a página sucessiva

Segue da pagina precedente

Estratto da patate

EMAG (%)	0h	8h	24h	48h
C8:0	-	0.09±0.10	0.14±0.10	0.14±0.05
C12:0	0.19a±0.06	0.01b±0.00	0.02b±0.01	-
C14:0	0.97a±0.16	0.11b±0.01	0.16b±0.02	0.15b±0.03
C15:0	-	0.02±0.01	0.02±0.00	0.02±0.01
C16:0	19.89a±0.17	7.42b±0.38	8.58bc±0.23	9.24cd±0.71
C16:1	0.11±0.19	0.13±0.02	0.14±0.01	0.12±0.00
C17:0	-	0.04±0.04	0.04±0.01	0.04±0.03
C17:1	-	-	0.01±0.00	0.02±0.02
C18:0	3.83±0.18	3.58±0.21	3.75±0.07	3.92±0.02
C18:1n9t	-	0.09±0.12	0.15±0.01	0.16±0.11
C18:1n9c	36.45a±0.08	32.96b±0.85	33.74bc±0.05	34.47c±0.38
C18:2 n6t	-	0.03±0.01	0.04±0.02	0.04±0.03
C18:2 n6c	37.90a±0.11	55.40b±0.98	52.92cd±0.62	51.10e±0.34
C20:0	-	-	-	0.35±0.09
C20:1	-	-	0.15±0.02	0.12±0.08
C18:3 n3	0.41±0.07	0.03±0.01	0.04±0.01	0.12±0.07
C20:4 n6	0.27±0.07	-	-	-
C20:3 n3	-	0.05±0.02	0.05±0.00	-
C23:0	-	-	-	-
C24:1 n9	-	0.03±0.00	0.03±0.01	-
Σ SFA	25.27a	11.28b	12.72c	13.86d
Σ MUFA	36.56a	33.21b	34.22c	34.89d
Σ PUFA	38.17a	55.51b	53.06c	51.25d
Σ UFA	74.73	88.72	87.28	86.14
Σ TRANS	-	0.12a	0.20b	0.19c
Σ UFA/Σ SFA	3.02a	7.87b	6.90c	6.22d
Σ MUFA/Σ SFA	1.47c	2.94a	2.70ab	2.52b
Σ PUFA/Σ SFA	1.55a	4.92b	4.17c	2.52d
18:2 n6c/16:0	1.91a	7.47b	6.16c	5.53d

a-d: Lettere diverse indicano differenze significative tra le ore di trattamento termico nell'ambito dello stesso olio.

- Limite di rilevanza (<0,01%)

ha raggiunto la massima concentrazione dopo 32 h di trattamento termico.

Al fine di valutare se il C8:0 sarebbe potuto essere un buon indicatore dello stato di ossidazione degli oli di frittura, è stato correlato ai CPT, fino ad ora unici indicatori di trattamento termico degli oli previsti dalla legislazione vigente.

La correlazione tra questi due parametri ha restituito dei valori elevati del coefficiente di linearità per l'olio di palma bi-frazionato termossidato ($R^2=0.92$), di frittura ($R^2=0.905$) (Fig. 1) ed estratto da patate ($R^2=0.937$).

Nell'olio di oliva fresco, il C8:0 non è stato rinvenuto, ma è comparso già dalla 8° ora di trattamento termico nei campioni termossidato e fritto. Nell'olio di oliva termossidato, l'acido ottanoico ha evidenziato un andamento tendenzialmente crescente, fino a rag-

giungere una concentrazione dello 0.43% al termine del trattamento. Nell'olio di frittura ed in quello estratto dalle patate, è stato riscontrato un andamento variabile imputabile all'interazione olio-alimento. Alla 48ª ora di frittura il C8:0 nell'olio di oliva ha raggiunto una concentrazione pari allo 0.62%, circa 4 volte superiore rispetto alla massima concentrazione che è stata riscontrata in OP di frittura (0,15%).

Eccetto che per OO termossidato, per il quale il valore dell'indice di correlazione del C8:0 con i CPT è stato di $R^2=0,89$, i campioni di olio fritto ed estratto da patate non sono risultati essere correlabili. L'acido ottanoico non è stato rilevato nei campioni di olio termossidato. Nell'olio di frittura ed in quello estratto da patate il C8:0 ha assunto un andamento crescente nel tempo; nell'olio di frittura la percentuale è variata da

0,09% a 0,22% da 8h a 48h di trattamento, rispettivamente. In quello estratto da patate da 0,0% a 48% da 8h a 48h di trattamento, rispettivamente.

Così come osservato per OO termossidato, il C8:0 è risultato correlabile ai CPT per l'olio di girasole di frittura ($R^2=0,9502$) (Fig. 1).

Anche il rapporto C18:2 n6 cis-9, cis-12/C16:0, decrescente col progredire della severità del trattamento termico, potrebbe essere usato per valutare il grado della degradazione ossidativa di un olio in frittura (11).

È stata evidenziata una buona correlazione tra i CPT ed il rapporto acido linoleico/acido palmitico per OO ($R^2=0,950$) e OP termossidato ($R^2=0,956$). Nell'olio di girasole di frittura è stata individuata una correlazione prossima all'unità in quanto il rapporto tra i CPT ed il C18:2/C16:0 è stato pari a $R^2=0,988$ (Fig. 2).

Figura 1 - Correlazione tra C8:0 e CPT negli oli di palma bi-frazionato e di girasole fritti.

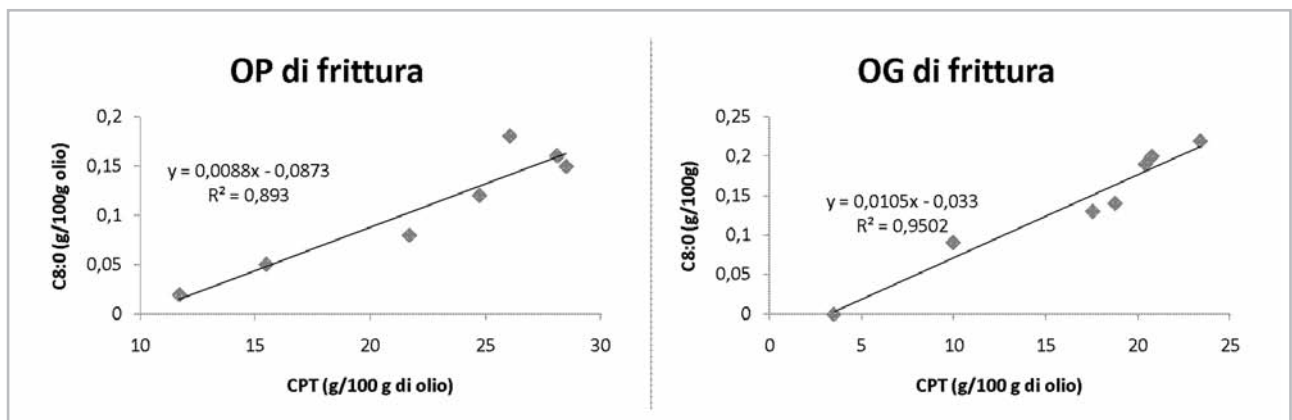
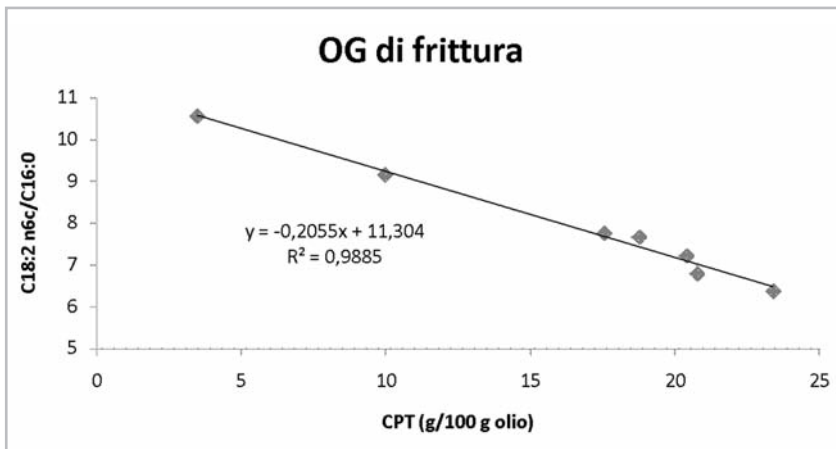


Figura 2 - Correlazione tra C18:2, cis-12 e CPT nell'olio di girasole di frittura.



Tra i diversi rapporti proposti va annoverato quello UFA/SFA come possibile indicatore di trattamento termico per l'olio di oliva fritto e termossidato, dove i valori di R² riscontrato sono stati di 0,925 e 0,905 rispettivamente (Fig. 3).

Inoltre, anche per l'olio di girasole di frittura, il rapporto UFA/SFA ben si è correlato con i CPT (R²=0,939) (Fig. 3).

Negli oli impiegati nella sperimentazione, gli acidi grassi trans identificati e quantificati sono stati due: il C18:1 n9 trans, C18:2 n6

trans-9, trans-12. La presenza di acidi grassi trans negli alimenti è dovuta essenzialmente al processo di rettificazione degli oli edibili dove si può verificare l'isomerizzazione cis-trans di alcuni doppi legami.

Nell'olio di oliva fresco, così come nell'olio estratto dalle patate a tempo zero, gli acidi grassi trans erano presenti al di sotto del limite di rilevazione, mentre l'olio di palma fresco ne ha contenuti una ridottissima percentuale (0.06%).

Per l'olio di palma bi-frazionato, la

sommatoria degli AG trans è risultata crescente all'aumentare del tempo di trattamento termico, fino al raggiungimento del valore massimo nell'olio termo-ossidato, pari a 0,57%; 0,43% nell'olio fritto e 0,36% nell'estratto patate.

In OO termossidato, di frittura ed estratto dalle patate il contenuto totale di acidi grassi trans è rimasto quasi invariato nel corso del trattamento termico e pari a 0,11%.

Nell'olio di girasole gli AG trans erano già presenti al tempo zero in quantità pari allo 0,32%. Essi hanno mostrato un andamento irregolare col progredire del trattamento termico in tutte e tre le serie di campioni. In particolare, sono state evidenziate buone correlazioni per i campioni di olio di palma bi-frazionato tra la sommatoria degli AG trans ed i CPT (R²=0,942; R²=0,949; R²=0,936 rispettivamente per gli oli termo-ossidato, di frittura ed estratto da patate) (Fig. 4).

Figura 3 - Correlazione tra UFA/SFA e CPT negli oli di oliva e di girasole fritti.

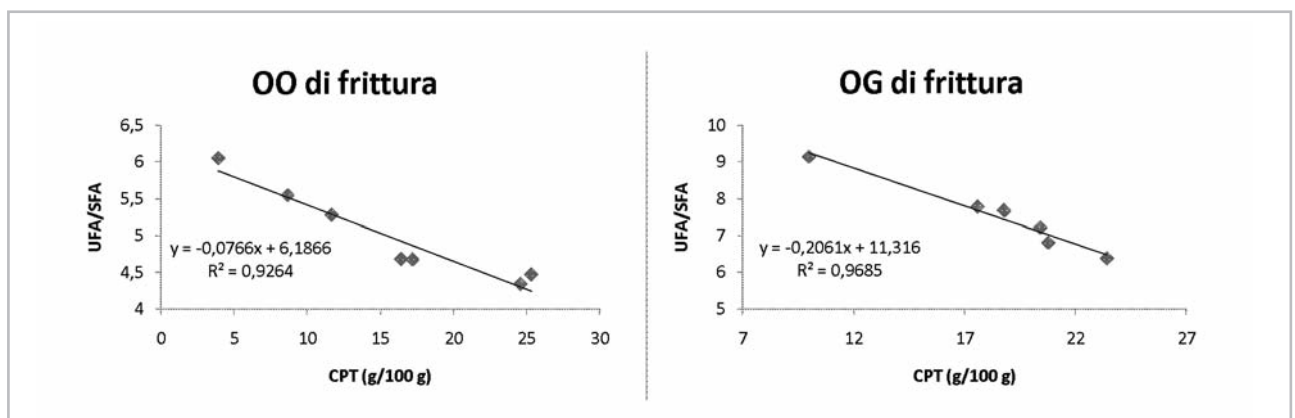
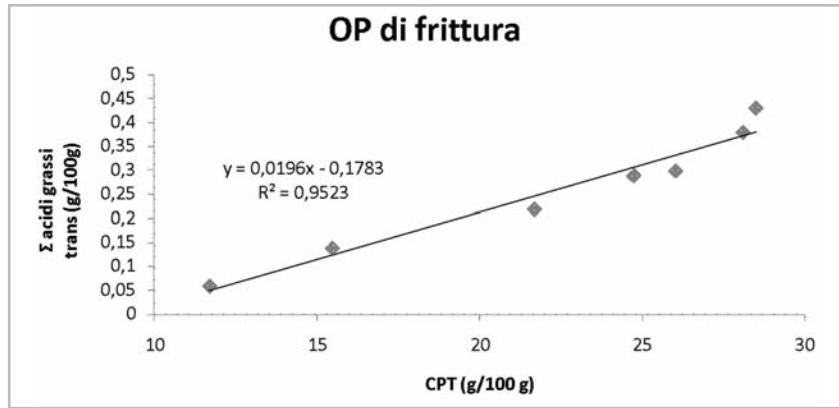


Figura 4 - Correlazione tra Σ acidi grassi trans e CPT nell'olio di palma bi-frazionato di frittura



Composti organici volatili (COV)

I composti volatili identificati negli oli di frittura si formano attraverso tre diversi meccanismi:

- decomposizione degli idroperossidi degli acidi grassi;
- ulteriore decomposizioni delle aldeidi polinsature;
- reazioni tra i componenti dell'alimento fritto ed i grassi (Reazione di Maillard e degradazione di Strecker).

Nelle condizioni sperimentali considerate, i COV identificati negli oli in esame hanno compreso i principali prodotti di decomposizione degli idroperossidi degli acidi oleico e linoleico.

Sono state evidenziate elevate concentrazioni di ottanale e non-

anale (n-alcenali); 2-decenale e 2-undecenale (2-alcenali), ottano ed eptano (n-alcani); derivanti dalla decomposizione dei quattro idroperossidi dell'acido oleico.

Considerando poi che il principale acido grasso polinsaturo in tutti gli oli, è l'acido linoleico, l'analisi dei COV ha evidenziato anche la presenza di esanale, 2-eptenale e 2,4-decadienale.

Nell'olio estratto dalle patatine, inoltre, sono stati identificati gli alchilbenzeni e, nel caso dell'OO, alcuni idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

Esistono 2 possibili meccanismi di formazione per tali classi di composti: il primo a partire dagli idroperossidi, il secondo a partire da prodotti contenenti doppi legami

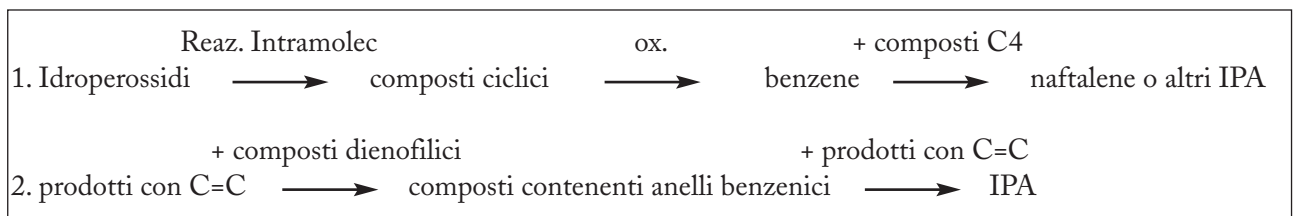
coniugati attraverso una doppia reazione di Diels-Alder (Box).

Oltre ad alchilbenzeni ed IPA è stata rilevata anche la presenza di pirazine nel grasso estratto dalle patate. Queste molecole si formano a seguito della reazione di Maillard tra gli zuccheri ed il gruppo amminico dell'asparagina e della glutammina, amminoacidi dei quali sono ricche le patate. Nei 3 oli oggetto di studio, è stata identificata la 2,5-dimetil pirazina mentre metil e etil pirazina sono state identificate in OG.

Inoltre, nel grasso estratto dalle patate fritte, è stato identificato l'o-xilene (1,2-dimetilbenzene); e in OO sono stati identificati altri due derivati del benzene: l'etilbenzene ed il naftalene.

Tra le diverse molecole nei tre oli di frittura è stata evidenziata anche la presenza di alchilfurani: 2-pentilfurano comune ai tre oli, mentre nell'olio di girasole di frittura anche il 2-butil furano ed il 5-pentil-3-furanone.

Nel grasso estratto dalle patate fritte in OP è stata rilevata la presenza, a partire dall'ottava ora, del 2-metilbutanoato, il corrispettivo acido dell'aldeide 2-metilbutanale



derivante dalla degradazione di Strecker. Hoffman et al. (18), hanno mostrato che questi acidi si formano, sempre a seguito della degradazione di Strecker, ma in quantità inferiore rispetto alle corrispondenti aldeidi.

Nell'olio di oliva termo-ossidato la 2,4-E,E-decadienale, la 2,4-E,E-nonadienale e la sommatoria degli acidi (esanoico e ottanoico) hanno mostrato una discreta correlazione con i CPT (Tab. 5). Nel caso del grasso estratto dalle French fries fritte con OP riveste particolare importanza il ritrovamento dello stirene. Sebbene lo stirene sia stato già rinvenuto nel grasso estratto dalle patate a tempo 0, esso è stato identificato solo nei campioni di grasso estratto da patatine fritte in OP. Tale evidenza sperimentale ha fatto supporre che, sebbene sia noto che lo stirene derivi dal materiale di packaging, esista un possibile meccanismo di neo-formazione. In effetti, secondo Andrikopoulos et al. (19), la 2,4 decadie-

nale, a seguito di degradazione, porta alla formazione di 2,3 e 4,5 epossiderivati che, a loro volta, danno vita a miscele di 2-butenale e acetaldeide o di 2-ottene e gliossalale. Secondo Goldmann et al. (20), è proprio la metil gliossale che interagendo con la fenilalanina permette la conversione di quest'ultima in stirene attraverso la formazione di 2 intermedi, l'1-fenilettilaminopropan-2-one e la 2-fenilettilamina. Il primo caratteristico nei sistemi a più bassa umidità, il secondo di quelli a maggiore umidità.

Nel grasso estratto dalle French fries fritte in olio di girasole è da sottolineare la forte presenza degli alchilbenzeni come riportato anche da Uriarte & Guillen (21). È interessante rilevare che nell'olio di girasole termo-ossidato è comparso l'n-butil pyrrolo che, insieme alla 2E-nonenale, è sembrato avere una buona correlazione con i CPT (Tab. 5).

Conclusioni

La frittura è un metodo di cottura tradizionale, diffuso ormai da secoli. Durante le operazioni di cottura, sono diverse le reazioni che intervengono e che portano alla sintesi di composti volatili e non che possono avere effetti dannosi sulla salute umana. La sintesi di queste molecole, tra gli altri fattori, è strettamente correlata alla composizione acidica dell'olio utilizzato. Per cui è essenziale da parte degli operatori del settore scegliere degli oli o delle miscele di oli che consentano da una parte di ottenere alimenti fritti con le migliori caratteristiche sensoriali e dall'altra di ridurre la sintesi di questi composti.

Sulla base dei risultati ottenuti l'olio di palma bi-frazionato può rappresentare una valida alternativa all'utilizzo dell'olio di oliva e di girasole come mezzo di frittura. Anche se l'andamento di FFA e NP riscontrati in OP è stato simi-

Tabella 5 - Correlazione tra COV e CPT negli oli di oliva e di girasole termossidati.

Tempo (h)	8	16	24	32	40	48	R ²	
CPT	8.97	17.32	18.20	32.72	34.30	37.80		Olio di oliva termossidato
2,4 EE Decadienale	13.36	9.36	6.56	6.08	4.53	3.81	0.8345	
2,4 Nonadienale	0.70	0.63	0.49	0.41	0.30	0.28	0.9161	
ACIDI	6.01	5.22	3.88	2.96	1.56	-	0.8893	
CPT	17.80	21.98	24.91	31.15	33.41	37.41		Olio di girasole termossidato
N-BUTIL Pirrolo	-	0.03	0,09	0.16	0.20	0.24	0.9905	
2E-Nonenale	0.99	1.54	1.79	2.10	2.35	3.48	0.8993	

le a quello di OO, è pur vero che l'incremento percentuale del valore dei CPT è stato minore nella oleina di palma rispetto all'olio di girasole e di oliva. Difatti, secondo la legge i CPT sono gli unici markers di ossidazione termica.

Oltre che valutare la stabilità termica di oli con un diverso rapporto UFA/SFA, altro obiettivo dello studio è stato quello di individuare degli indici di trattamento termico correlabili ai CPT in quanto la metodica per separare e quantificare questi ultimi presenta numerose problematiche.

Il C8:0 e Σ acidi grassi trans per l'olio di palma fritto; il C8:0, il rapporto C18:2 n6cis/C16:0 e il rapporto UFA/SFA per il girasole fritto e il rapporto UFA/SFA per l'oliva fritto; la 2,4-E,E-decadienale, la 2,4-E,E-nonadienale e acidi (esanoico e ottanico) per l'olio di oliva termo-ossidato e la 2E-nonenale e n-butil pirrolo per l'olio di girasole termo-ossidato hanno mostrato una buona correlazione con i CPT.

Bibliografia

- Blumenthal MM. Frying technology. In Hui YI eds: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. New York: Chichester, 1996: 429-82.
- Raoult-Wack AL, Vitrac O, Trystram G, Lucas T. Water mediated phenomena in some food processes. In 8th International Symposium on the Properties of Water, ISOPOW 2000, 16-21 September 2000, Israël, 16-22.
- Pedreshi F, Moyano P. Oil uptake and texture development in fried potato slices. *J Food Eng* 2005; 70: 557-63.
- Marquez R, Dobarganes MC, Nutritional and physiological effects of used frying fats. In: Perkins EG (Ed.), *Deep frying* (pp. 160-182) 1996. Champaign, IL: AOCS press
- Yang SC, Jjenq SN, Kang ZC, Lee H. Identification of Benzo[a]pirene 7,8-diol 9,10-epoxide N2-deoxyguanosine in human lung adenocarcinomacells exposed to cooking oil fumes from frying fish under domestic conditions. *Chem Res Tox* 2000; 13: 1046-50.
- Saguy IS, Dana D. Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. *J Food Eng* 2003; 56: 143-52.
- Circolare del Ministero della Sanità dell'11 gennaio 1991, n. 1 sugli Oli e grassi impiegati per friggere alimenti.
- Fitò M, de la Torre R, Covas MI. Olive oil and oxidative stress. *Mol Nutr Food Res* 2007; 51: 1215-24.
- Commission Regulation (EEC) No 1989/2003 of 6 November amending Regulation (EEC) No 2568/91 on the characteristics of olive oil and olivepomace oil and on the relevant methods of analysis.
- Dobarganes MC, Velasco J, Dieffenbacher A. Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols and diacylglycerols in oils and fats. *Pure Appl Chem* 2000; 72: 1563-75.
- Bansal G, Zhou W, Barlow PJ, Lo HL, Neo FL. Performance of palm olein in repeated deep frying and controller heating processes. *Food Chem* 2010; 121: 338-47.
- Berger KG. Good practice in frying. The use of palm oil in frying. Selangor, Malaysia: Malaysia Palm Oil Council 2005; 34.
- Sebedio JL, Kaitaranta J, Grandgirard A, Malkki Y. Quality assessment of industrial prefried French fries. *J Am Oil Chem Soc* 1991; 68: 299-301.
- Tabee E, Jagerstad M, Dutta PC. Frying quality characteristics of french fries prepared in refined olive oil and palm olein. *J Am Oil Chem Soc* 2009; 86: 885-93.
- Casal S, Malheiro R, Sendas A, Oliveira BPP, Pereira JA. Olive oil stability under deep-frying conditions. *Food Chem Toxicol* 2010; 48: 2972-9.
- Frankel EN. *Lipid oxidation*, 2nd ed. UK: The Oily Press, PJ Barnes & Associates, Bridgwater, 2005.
- Dobarganes MC, Rios JJ, Perez-Camino MC. Relaciones entre la composición de aceites vegetales y los componentes volátiles producidos durante su termoxidación. *Grasas Aceites* 1986; 37: 61-7.
- Hoffman T, Mnch P, Schieberle P. Quantitative model studies on the formation of aroma-active aldehydes and acids by Strecker-type reactions. *J Agric Food Chem* 2000; 48: 434-40.
- Andrikopoulos NK, Boskou G, Dedoussis GVZ, Chiou A, Tzamtzis VA, Papathanasiou A. Quality assessment of frying oils and fats from 63 restaurants in Athens, Greece. *Food Service Technology* 2003; 3: 49-59.
- Andrikopoulos NK, Boskou G, Dedoussis GVZ, Chiou A, Tzamtzis VA, Papathanasiou A. "Quality assessment of frying oils and fats from 63 restaurants in Athens, Greece. *Food Service Technology* 2003; 3: 49-59.
- Goldmann T, Davidek T, Gouezec E, Blank I, Bertholet MC, Stadler R. Formation of styrene during the Maillard reaction is negligible. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess* 2009; 26: 583-94.