

INDICATORI DI TRATTAMENTO TERMICO NELLA FRITTURA INTERMITTENTE DI PATATE PREFRITTE SURGELATE

Università degli Studi di Napoli Federico II, Dipartimento di Scienza degli Alimenti, Via
Università 100, 80055 Portici (NA)
raffaele.romano@unina.it

INTRODUZIONE

La frittura è una delle pratiche culinarie più diffuse in quanto impartisce all'alimento delle caratteristiche organolettiche molto desiderate dal consumatore. Nonostante la sua popolarità, l'uso e il ri-uso di oli e di grassi da frittura può portare alla sintesi di costituenti indesiderati che compromettono la qualità della matrice alimentare. Durante il processo di deep fat frying un gran numero di cambiamenti accadono nella matrice lipidica come conseguenza dell'incorporazione dell'ossigeno nella struttura trigliceridica tra cui la generazione di specie altamente reattive, causate dalla rottura delle catene di acidi grassi con produzione di composti organici volatili (COV) e semi-volatili di diversa natura, così come le reazioni tra diverse catene di acidi grassi per dare oligomeri e polimeri (Dobarganes and Marquez-Ruiz, 1996).

Infatti, gli oli ed i grassi edibili sottoposti ripetutamente ad alte temperature (180°-200°C) per diverse ore ed in presenza di aria presentano una serie di reazioni chimiche alterative come idrolisi, ossidazione e polimerizzazione. I prodotti di decomposizione di neoformazione possono essere volatili o non volatili con effetti talvolta tossici per la salute umana (Takeoka *et al.*, 1996).

La determinazione dei composti polari totali (CPT) è affermata come il metodo più efficace per valutare lo stato di degradazione di un olio da frittura (Blumenthal, 1991). Con la circolare n.1 del 1° Gennaio 1991, il Ministero della Sanità ha sancito che il limite massimo di CPT è pari al 25% negli oli e nei grassi da frittura.

L'obiettivo della sperimentazione è stato quello di sviluppare un metodo rapido, semplice e a ridotta manipolazione del campione che permetta di valutare lo stato di termossidazione dell'olio attraverso la determinazione dei COV e proporre indicatori di trattamento termico correlati con i CPT.

A tal proposito i COV sono stati estratti mediante tecnica dello spazio di testa dinamico (Purge and Trap) e determinati mediante gascromatografia ad alta risoluzione accoppiata al rivelatore FID e Spettrometro di Massa.

MATERIALI E METODI

3 L di olio (mix di olio di palma frazionato, olio di girasole ed olio di soia 40:30:30) sono stati sottoposti a trattamento termico discontinuo di $180^{\circ}\pm 5^{\circ}\text{C}$ per 4 h al giorno per 10 giorni, per un tempo totale di 40h. Ogni 25 minuti sono state fritte 200 g di patate surgelate prefritte per 5 minuti. Ogni giorno, prima di iniziare il processo di frittura, sono stati aggiunti 100 mL di olio fresco per sopperire alla riduzione del livello di olio che veniva assorbito dalle patate.

Contemporaneamente e nelle stesse condizioni è stato trattato termicamente lo stesso olio senza operazione di frittura delle patate (controllo termossidato). Sono stati analizzati l'olio termo-ossidato (OT), l'olio di frittura (OF) e il grasso estratto dalle patate fritte (OP). I campioni sono stati prelevati ad intervalli di tempo di 0, 4, 16, 28 e 40 h di trattamento termico discontinuo. Sono stati determinati i composti polari totali (CPT) secondo il metodo AOAC (2002) gli acidi grassi previa transesterificazione con KOH 2N in MeOH, in accordo con Reg. CE 796/2002, e i composti organici volatili (COV). La sperimentazione è stata condotta per tre volte e i dati ottenuti rappresentano la media di tre determinazioni.

I COV sono stati estratti mediante tecnica dello spazio di testa dinamico (DHS) direttamente dall'olio (termossidato e di frittura) e dalle patate fritte. È stato impiegato un sistema Velocity XPT™ “Accelerated Purge and Trap Sample Concentrator” (Teledyne Tekmar Instrument, Manchester, UK) equipaggiato con trappola Tenax®.

Al campione di olio (2mL) sono stati aggiunti 60 μL di soluzione di olio deodorato contenente 200 ppm di isobutyl acetato come standard interno (SI). Per il campione di patate fritte (1.5g), opportunamente omogeneizzato, si è proceduto con le stesse quantità di SI.

I COV sono stati separati usando un gas-cromatografo Agilent 6890N equipaggiato con colonna capillare 5%-fenil-metilpolisilossano (30 m x 0,25 mm id x 0,25 μm) HP-5 MS (Agilent J&W, Santa Clara, CA, USA) e spettrometro di massa Agilent 5973N.

Le condizioni operative impiegate sono state le seguenti: gas carrier elio (1,2 mL/min), iniettore split a 250°C ; camera: 45°C per 3 min., $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 240°C sosta per 1 min.; $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 270°C sosta per 1 minuto. Gli spettri di massa sono stati generati a 70 eV nell'intervallo tra 35-400 UMA. L'identificazione dei COV è stata realizzata mediante il confronto del tempo di ritenzione e degli spettri di massa con quelli di standard puri e con librerie di sistema (NIST 02 e WILEY 275).

RISULTATI E DISCUSSIONI

La determinazione dei composti polari totali (CPT) – rappresentati prevalentemente da trigliceridi ossidati, digliceridi, monogliceridi e acidi grassi liberi (R. Arroyo *et al.*, 1992) – attraverso colonna cromatografia preparativa è un metodo approvato dall'AOAC e dal Ministero della Salute utilizzato per misurare lo stato di alterazione degli oli di frittura.

Nel corso della sperimentazione è emerso che all'aumentare del tempo di trattamento termico intermittente, la concentrazione dei CPT evidenzia un andamento crescente nei diversi casi analizzati (Fig. 1). In particolare, si può osservare come a 40 ore i CPT raggiungono un valore medio pari al 19,45% nell'OF e del 22,50% nell'OP, mentre nell' OT il valore medio riscontrato è stato del 24,92% prossimo al limite massimo consentito per legge (25%). A questo punto, a nostro avviso, è importante fare una considerazione. L'olio di frittura dopo 40 ore di trattamento termico può essere ancora ri-utilizzato superando i dieci giorni di frittura

discontinua e ciò porta inevitabilmente ad avere delle patate fritte con una conseguente concentrazione di CPT oltre i limiti.

Gli acidi grassi a corta catena, data la loro stabilità, possono essere considerati dei buoni markers per valutare lo stato di termo-ossidazione degli oli da frittura (Dobarganes *et al.*, 1986). L'acido ottanico (C8:0) è un prodotto significativo dell'ossidazione del 9-idroperossido dell'acido oleico e dell'acido linolenico (Frankel 1982, 1985). Il metil ottanoato compare nell'OF e nell'OT solo alla 28^a ora di trattamento termico facendo registrare un valore più elevato nell'OT (Tab. 1). Nell'olio estratto dalle patate il C8:0 compare già alla 16^a ora di trattamento termico.

In ragione dei risultati dell'identificazione dei COV, l'attenzione è stata rivolta verso le aldeidi (*E,E*)-2,4-decadienale e la (*E*)-2-undecenale. Gli analiti selezionati, infatti, hanno evidenziato un trend regolare e crescente nel corso della sperimentazione. In Fig.2 sono state correlate le concentrazioni della (*E,E*)-2,4-decadienale e della (*E*)-2-undecenale con i CPT. Si può osservare come sia stata ottenuta una buona correlazione lineare (0.995 e 0.983 rispettivamente), che permette di affiancare questi due nuovi indicatori al riferimento ufficiale dei CPT.

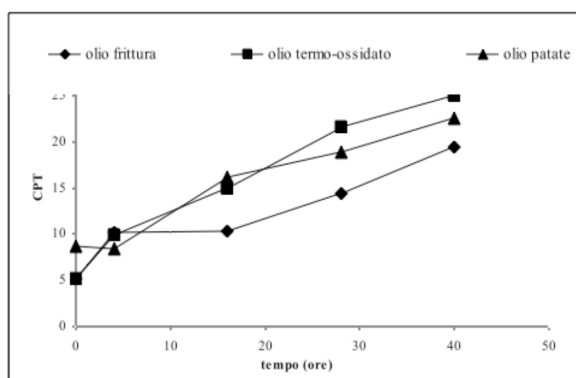


Fig. 1 - Evoluzione dei CPT nell'olio di frittura, nell'olio termo-ossidato e nell'olio estratto da patate.

Tabella 1 - Evoluzione dell'acido ottanico nei tre oli.

Tempo (h)	olio frittura	olio termo-ossidato	olio patate
C8:0 (%)			
0	-	-	-
4	-	-	-
16	-	-	0.02
28	0.02	0.04	0.04
40	0.05	0.1	0.05

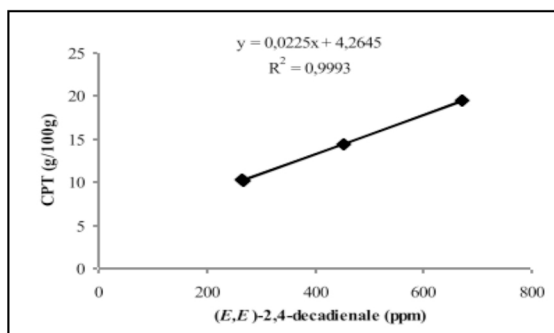


Fig. 2 - Correlazione tra la (*E,E*)-2,4-decadienale e la (*E*)-2-undecenale e i CPT.

CONCLUSIONI

Dallo studio è emerso che l'acido ottanico e la (*E,E*)-2,4-decadienale con la (*E*)-2-undecenale potrebbero essere degli indici da affiancare ai composti polari totali, per indicare lo stato di termo-ossidazione di oli da frittura. È stato proposto lo stirene come possibile indicatore per le patate pre-fritte surgelate anche se non ha mostrato una buona correlazione con la

concentrazione dei CPT. I risultati ottenuti mediante DHS-GC/MS, che ricordiamo essere una tecnica rapida, semplice e che non prevede particolari fasi preparatorie del campione, aprono la possibilità di valutare questi indicatori su altri oli e matrici alimentari.

BIBLIOGRAFIA

- Arroyo R., Cuesta C., Garrido-Polonio C., Lopez-Varela S., and Sanchez-Muniz F. J. High-performance size-exclusion chromatographic studies on polar components formed in sunflower oil used for frying. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69:557 (1992)
- Blumental M.M.; "A new look at the chemistry and physics of deep-fat frying". *Food Technol.*, 45, 68-71, 1991.
- Dobarganes M.C., Rios J. J., Perez-Camino M.C. "Relaciones entre la composicibn de aceites vegetales y 10s componentes volatiles producidos durante su termoxidacion". *Grasas y Aceites*, 37, 61-67, 1986.
- Dobarganes C., Marquez-Ruiz G. "Dimeric and higher oligomeric triglycerides". *Deep-frying: Chemistry, Nutrition and Practical Application*, eds. E.G. Perkins and M.D. Erickson, AOCS, Press, Champaign, IL, pp.89-1009, (1996).
- Frankel E. N.; "Volatile lipid oxidation products". *Prog. Lipid Res.*, 22, 1-33, 1982.
- Frankel E. N.; "Chemistry of autoxidation: mechanism, products and flavor significance". In: *Flavor Chemistry of Fats and Oils*, ed Min D B & Smouse T H. American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, USA, pp 1-37, 1985.
- Takeoka G., Perrino C., Buttery R.; "Volatile constituent of used frying oils". *J Agric Food Chem.*, 44 (3), 654-660, 1996.
- Reg. CE 796/2002 (2002). Off. J Eur Communities 2002, L 128/8.

RIASSUNTO

L'innalzamento termico (160-180°C) al quale viene sottoposto l'olio ri-utilizzato per la frittura determina la degradazione dell'olio stesso e lo sviluppo della componente organica volatile. Allo scopo di individuare possibili indicatori da affiancare e/o sostituire i composti polari totali (CPT max 25%), una miscela di oli è stata usata per friggere patate surgelate. Il trattamento termico discontinuo è stata condotto per 4 ore al giorno per 10 giorni. I campioni di olio sono stati sottoposti alla determinazione dei CPT, degli acidi grassi e dei composti organici volatili (COV) mediante purge and trap-GC/MS. La 2E, 4E-decadienale e la (E)-2-undecenal hanno evidenziato una buona correlazione con i CPT. L'acido ottanico (C8:0) è stato evidenziato dalla 16^a ora di trattamento nell'olio di frittura e delle patate.

SUMMARY

THERMAL TREATMENT MARKERS DURING INTERMITTENT FRYING OF FROZEN FRENCH FRIES

The rising heat (160°-180°C) which is subjected the oil re-used for frying determines the degradation of oil and the development of volatile organic compounds. In order to identify possible indicators to be helpful and/or replace the total polar compounds (max 25% CPT), a blend of oils has been used for frying potatoes frozen. The heat treatment batch was conducted for 4 hours a day for 10 days. Samples of oil were subjected to the determination of CPT, fatty acid (FA) and volatile organic compounds (VOCs) by purge and trap-GC/MS. The (E,E)-2,4-decadienal and (E)-2-undecenal shown a good correlation with TPC values and could be proposed as valid alternative to monitor the thermal degradation of frying oils. The methyl octanoate (8:0) appear the first time at 16 hours of treatment in frying oil and in potatoes oil.