

RAFFAELE ROMANO*, ANELLA GIORDANO, LAURA LE GROTTAGLIE, SIMONA VITIELLO, SALVATORE SPAGNA MUSSO

CARATTERIZZAZIONE DEI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI IN OLI DI FRITTURA SOTTOPOSTI A PROLUNGATO TRATTAMENTO TERMICO

Dipartimento di Scienza degli Alimenti, Università Federico II, Via Università 100, 80055 Portici, NA, Italia

*email: rafroman@unina.it

INTRODUZIONE

La frittura è un popolare metodo di preparazione alimentare che impartisce un desiderabile flavor di fritto che non si sviluppa durante altri metodi di riscaldamento come la cottura al forno.

Riuscire a capire come si sviluppa il flavor durante il processo di frittura è importante per capire come migliorare i flavor positivi e inibire quelli negativi. Il flavor si può sviluppare da uno o più dei seguenti processi: flavor naturalmente presenti (per esempio olio di oliva e olio di arachide); flavor derivanti dalle fasi di processo (idrogenazione); e flavor derivanti dalla degradazione degli acidi grassi alle alte temperature usate in frittura. Lo sviluppo dei flavor derivanti dalla decomposizione degli acidi grassi, durante la frittura, è il più significativo tra questi tre effetti. In particolare in letteratura diversi lavori riportano la formazione di idrocarburi lineari di varia natura (McGill *et al.*, 1993), di derivati di alchilbenzeni come toluene, benzene 1,2-dimetilbenzene, 1,4-dimetilbenzene e etilbenzene (Morchio *et al.*, 1994) e di idrocarburi policiclici aromatici (Guillén & Sopelana, 2004; Guillén *et al.*, 2004). Nella presente sperimentazione sono state usate come matrici oleose di frittura: olio di oliva, oleina di palma e olio di girasole. L'olio di palma è ampiamente usato a livello mondiale per la frittura delle patate (Berger, 2005). I prodotti che vengono fritti in questo olio hanno un flavor piacevole e un retrogusto gradevole. Purtroppo le industrie statunitensi degli snack fritti hanno abbandonato l'uso dell'olio di palma negli anni '80 dato il suo alto contenuto in acidi grassi saturi. Attualmente l'olio di palma è diffuso in Europa, America latina, Regno Unito, Canada, Messico, Africa e Asia come oli singolo, doppio o triplo frazionato al fine di ottenere frazioni liquidi che meglio si adattano alla preparazione di vari prodotti inclusi gli snack fritti. L'obiettivo della sperimentazione è stato quello di fornire informazioni aggiuntive circa i meccanismi di formazione dei composti organici volatili (COV) maggiormente caratterizzanti il flavor dei cibi fritti e di riuscire a proporre, tra i COV, nuovi possibili indicatori di trattamento termico correlabili con l'indicatore ufficiale di trattamento termico dei composti polari totali (CPT).

MATERIALI E METODI

2 L di ciascuno dei tre oli usati nella sperimentazione (oleina di palma, olio di girasole ed olio di oliva) sono stati sottoposti a trattamento termico discontinuo di $180^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ per 8 h al giorno per 6 giorni, per un tempo totale di 48 h. Ogni 25 minuti sono state fritte 200 g di patate surgelate prefritte per 5 minuti. Ogni giorno, prima di iniziare il processo di frittura, è stato aggiunto olio fresco in ragione tale da 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 termo-ossidato). Sono stati analizzati l'olio termo-ossidato, l'olio di frittura e il grasso estratto dalle patate fritte. I campioni sono stati prelevati ad intervalli di tempo di 0, 8, 16, 24, 32 e 48 h di trattamento termico discontinuo. Sono state condotte determinazioni analitiche di base come acidità libera (Regolamento CEE 2568/91), numero di Perossidi (NP) (Official Method AOCS Cd 8b-90), CPT (Dobarganes *et al.*, 2000) e valutazioni gascromatografiche ad alta risoluzione dei COV e degli acidi grassi.

I COV sono stati estratti mediante tecnica dello spazio di testa dinamico (DHS) direttamente dall'olio (termo-ossidato, di frittura, estratto dalle patate). Al campione di olio (2 mL) è stato aggiunto undecano come standard interno (SI) in quantità tale da avere una concentrazione finale di SI di 10 ppb. La sperimentazione è stata condotta per tre volte e i dati ottenuti rappresentano la media di tre determinazioni.

RISULTATI E DISCUSSIONE

L'acidità libera ha mostrato un andamento crescente in tutti i casi analizzati (oliva, oleina di palma e girasole olio estratto dalle French fries). Il NP ha mostrato un andamento variabile come era prevedibile considerando che è un indice dei prodotti primari di ossidazione che sono altamente instabili e vanno continuamente incontro a degradazione (Frankel, 2005).

I CPT raggiungono il valore massimo del 25% in corrispondenza della 40^a ora di trattamento termico nel caso dell'olio di oliva. Per l'oleina di palma già a partire dalla 24^a ora di frittura l'olio dovrebbe essere eliminato in quanto ha evidenziato valori di CPT superiori al 25%. Né l'olio di girasole né i grassi estratti dalle French fries hanno superato il limite dei CPT.

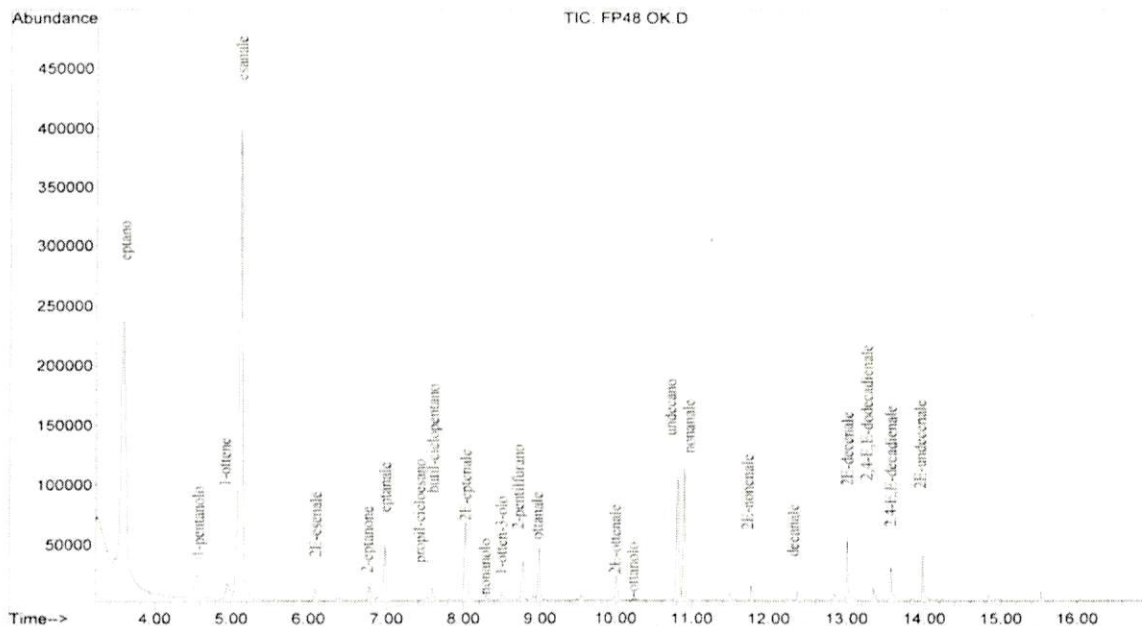
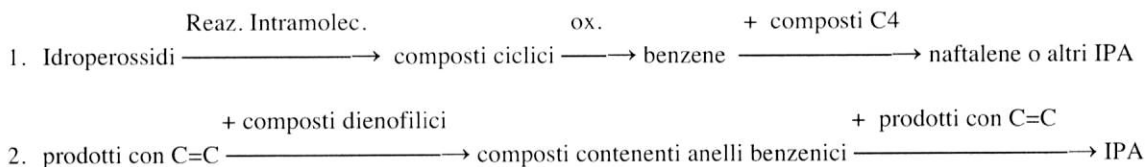


Fig. 1 - Tipico cromatogramma di COV dell'oleina di palma alla 48^o ora di frittura.

Dall'analisi dei COV, di cui sopra è riportato un tipico gas-cromatogramma (Fig. 1), è emersa la presenza, specie nei grassi estratti dalle French fries, di alchilbenzeni e, nel caso dell'olio

di oliva, di IPA (idrocarburi policiclici aromatici). Esistono 2 possibili meccanismi di formazione per tali classi di composti: il primo (1) a partire dagli idroperossidi, il secondo (2) a partire da prodotti contenenti doppi legami coniugati attraverso una doppia reazione di Diels-Alder.



Oltre ad alchilbenzeni ed IPA è stata rilevata anche la presenza di pirazine. Queste si formano a seguito della reazione di Maillard tra zuccheri e aminoacidi. A fornire il gruppo aminico intervengono soprattutto glutamina ed asparagina, attraverso un processo di deaminazione o deamidazione, quest'ultimo prevalente nei mezzi oleosi, con un maggior contributo da parte della glutamina piuttosto che dell'asparagina.

Nell'olio di oliva solo termo-ossidato la 2,4-E,E-decadienale, la 2,4-E,E-nonadienale e la sommatoria degli acidi (esanoico e ottanoico) hanno mostrato discreti indici di correlazione con i CPT (Tab. 1). Nel caso del grasso estratto dalle French fries fritte con oleina di palma riveste particolare importanza il ritrovamento dello stirene. Sebbene lo stirene sia già presente nel grasso estratto dalle patate al tempo 0, esso continua a comparire solo nei campioni di di French fries fritte in oleina di palma. Tale evidenza sperimentale fa supporre che, sebbene sia noto che lo stirene derivi dal materiale di packaging, esista probabilmente un suo possibile meccanismo di neo-formazione. In effetti, secondo Andrikopoulos *et al.* (2003), la 2,4 decadienale, a seguito di degradazione, porta alla formazione di 2,3 e 4,5 epossidi-derivati che, a loro volta, danno vita a miscele di 2-butenale e acetaldeide o di 2-ottene e gliossale. Secondo Goldmann *et al.* (2009), 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-feniletilaminopropan-2-one e la 2-feniletilamina, il primo di maggiore importanza nei sistemi a più bassa umidità, il secondo di maggiore importanza nei sistemi ad alta 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 (2010). È interessante rilevare che nell'olio di girasole termo-ossidato compare l'n-butil pyrrolo che, insieme alla 2E-nonenal, sembra avere una buona correlazione con i CPT (Tab. 1).

Tabella 1- Correlazione tra COV e CPT negli oli di oliva e di girasole termo-ossidati.

tempo (h)	8	16	24	32	40	48	R ²	
CPT	8,97	17,32	18,2	32,72	34,3	37,8		
2,4 EE DECADIENALE	13,36	9,36	6,56	6,08	4,53	3,81	0,8345	OLIO DI OLIVA
2,4 NONADIENALE	0,70	0,63	0,49	0,41	0,30	0,28	0,9161	TERMO-OSSIDATO
Σ ACIDI (esanoico+ottanico)	6,01	5,22	3,88	2,96	1,56	-	0,8893	
CPT	17,8	21,98	24,91	31,15	33,41	37,41		
N-BUTIL PIRROLO	-	0,03	0,09	0,16	0,20	0,24	0,9905	OLIO DI GIRASOLE
2E-NONENALE	0,99	1,54	1,79	2,10	2,35	3,48	0,8993	TERMO-OSSIDATO

CONCLUSIONI

In conclusione, il presente lavoro ha voluto fornire dei chiarimenti circa il meccanismo di formazione di alcuni dei composti organici volatili maggiormente caratterizzanti il flavor dei cibi fritti come stirene, alchilbenzeni e IPA. Inoltre è stata evidenziata la presenza di alcuni marker di trattamento termico ben correlati ai CPT quali 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 2E-nonenale e n-butil pirrolo per l'olio di girasole termo-ossidato.

BIBLIOGRAFIA

- A.S. McGill, C.F. Moffat, P.R. Mackie, P. Cruickshank, R.S. Torry "The composition and concentration of n-alkanes in retail samples of edible oils". *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 61, 357-362, 1993.
- E.N. Frankel "Lipid Oxidation", 2nd ed. UK: The Oily Press, PJ Barnes & Associates, Bridgwater, 2005.
- G. Morchio, J.C. Spadone, U. Bracco "Volatile aromatic hydrocarbons (VAHs) in edible vegetable oils with particular reference to virgin olive oil". *La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 71, 491-502, 1994.
- K.J. Berger "The use of palm oil in frying". Malaysian palm oil promotion council, Selangor 323 (Malaysia) 2005.
- M.C. Dobarganes, J. Velasco, A. Dieffenbacher "Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols and diacylglycerols in oils and fats". *Pure and Applied Chemistry*, 72, 1563-1575, 2000.
- M.D. Guillén, P. Sopelana, G. Palencia "Polycyclic aromatic hydrocarbons and olive pomace oil". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 2123-2132, 2004.
- M.D. Guillén, P. Sopelana "Load of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oils: Importance of alkylated derivatives". *Journal of Food Protection*, 67, 1904-1913, 2004.
- N.K. Andrikopoulos, G. Boskou, G.V.Z. Dedoussis, A. Chiou, V.A. Tzamtzis, A. Papathanasiou "Quality assessment of frying oils and fats from 63 restaurants in Athens, Greece". *Food Service Technology*, 3, 49-59, 2003.
- Official Method AOCS Cd 8b-90 (Peroxide value).
- P.S. Uriarte, M.D. Guillén "Formation of toxic alkylbenzenes in edible oils submitted to frying temperature. Influence of oil composition in main components and heating time". *Food Research International*, 43, 2161-2170, 2010.
- 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 ad essi attinenti (GU L 248 del 5.9.1991, pag. 1).
- T. Goldmann, T. Davidek, E. Gouezec, I. Blank, M.C. Bertholet, R. Stadler "Formation of styrene during the Maillard reaction is negligible". *Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 6, 583-594, 2009.

RIASSUNTO

Il processo di frittura comporta lo sviluppo di un pattern di composti aromatici e di off-flavour ampiamente studiati in letteratura. L'obiettivo della ricerca è stato quello di caratterizzare i composti organici volatili (COV) che si sviluppano durante il trattamento termico prolungato e discontinuo degli oli di oliva, girasole e palma frazionato. Nell'olio di oliva termo-ossidato la 2,4-E,E-decadienale, la 2,4-E,E-nonadienale e gli acidi hanno dimostrato discreta correlazione coi CPT come anche la 2E-nonenale e l'n-butil pirrolo nell'olio di girasole termo-ossidato. Nel grasso estratto dalle patate fritte con oleina di palma è stata rilevata la presenza dello stirene che sembra non derivare solo da un fenomeno di migrazione dal materiale di packaging ma da un vero e proprio 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.

SUMMARY

CHARACTERIZATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN FRYING OILS SUBJECTED TO PROLONGED HEAT TREATMENT

The frying process involves developing a pattern of aromatic compounds and off-flavor widely studied in the literature. The objective of this research was to better characterize the volatile organic compounds (VOCs) that develop during the heat treatment of olive oil, sunflower and palm fractionated. In thermo-oxidated 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-nonenal and n-butyl pyrrole in thermo-oxidated 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.