

# Effetto catalitico di Cu (II) e di Fe (III) sulla cinetica di ossidazione dell'olio di soia

R. ROMANO<sup>1</sup>, F. RICCIO<sup>1</sup>,  
I. BORRIELLO<sup>1</sup>, G. TORALDO<sup>2</sup>

<sup>1</sup> UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI  
FEDERICO II - DIPARTIMENTO DI SCIENZA  
DEGLI ALIMENTI - PORTICI - NAPOLI

<sup>2</sup> UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI  
FEDERICO II - DIPARTIMENTO DI  
INGEGNERIA AGRARIA E AGRONOMIA DEL  
TERRITORIO - PORTICI - NAPOLI

L'AUTOSSIDAZIONE È UNA DELLE PRINCIPALI CAUSE DI DETERIORAMENTO DELLE SOSTANZE GRASSE DOVUTA A DIVERSI FATTORI TRA I QUALI LA PRESENZA DI METALLI IN TRACCE.

IN QUESTO LAVORO È STATO VALUTATO L'EFFETTO CATALITICO DEL RAME (Cu II) E DEL FERRO (Fe III) SULLA CINETICA DI OSSIDAZIONE DELL'OLIO DI SOIA IN DIVERSE CONDIZIONI DI CONSERVAZIONE (ARIA/LUCE; ARIA/BUIO; AZOTO/LUCE; AZOTO/BUIO). L'OSSIDAZIONE È STATA SEGUITA MEDIANTE LA DETERMINAZIONE DEI PRODOTTI PRIMARI DI OSSIDAZIONE, DELL'OSSIGENO, DELLA FORMAZIONE DELL'ESANALE (PRODOTTO SECONDARIO DI OSSIDAZIONE) E DELLA CONCENTRAZIONE DEI TOCOFEROLI DURANTE LA CONSERVAZIONE.

È STATO REALIZZATO UN MODELLO MATEMATICO DELLA CINETICA DI OSSIDAZIONE ATTRAVERSO LA MISURA DEL NUMERO DI PEROSSIDI NEL TEMPO UTILIZZANDO IL MODELLO DI MORGAN-MERCIER-FLODIN.

L'INSIEME DEI DATI OTTENUTI MOSTRA CHE L'EFFETTO CATALITICO DEL Cu (II) SULLA CINETICA DI OSSIDAZIONE DELL'OLIO DI SOIA, IN TUTTE LE CONDIZIONI SPERIMENTALI DI CONSERVAZIONE, È RISULTATO MAGGIORE DI QUELLO DEL Fe (III).

PAROLE CHIAVE: OLIO DI SOIA, METALLI, OSSIDAZIONE, OSSIGENO, MODELLO MATEMATICO.

## CATALYTIC EFFECT OF CU (II) AND FE (III) ON KINETIC OXIDATION OF FATTY SUBSTANCES: THE SOYBEAN OIL CASE

OXIDATION IS ONE OF THE MAIN CAUSES OF DETERIORATION OF THE FAT SUBSTANCES DUE TO VARIOUS FACTORS BETWEEN WHICH THE PRESENCE OF METALS IN TRACES.

IN THIS WORK IT WAS ESTIMATED THE CATALYTIC EFFECT OF COPPER (Cu II) AND IRON (Fe III) ON THE KINETIC OXIDATION OF THE SOYBEAN OIL (MODEL SYSTEM) IN VARIOUS CONDITIONS OF EXPERIMENTATION (AIR/LUX; AIR/DARK; NITROGEN/LUX; NITROGEN/DARK). THE EXTENT OF OXIDATION WAS FOLLOWED BOTH BY THE DETERMINATION OF THE PEROXIDE VALUE AND OXYGEN IN THE TIME AND BY THE MEASUREMENT OF EXANAL (SECONDARY OXIDATION PRODUCTS) AND PHENOLIC COMPOUNDS DURING THE CONSERVATION.

MOREOVER, IT WAS REALIZED A MATHEMATICAL MODEL OF THE KINETIC OXIDATION THROUGH THE MEASURE OF THE PEROXIDE VALUE IN THE TIME AND THE USE OF THE MODEL OF MORGAN-MERCIER-FLODIN. THE DATA OBTAINED SHOW THAT THE CATALYTIC EFFECT OF Cu (II) ON THE KINETIC EFFECT OF OXIDATION OF SOIA OIL, IN ALL THE EXPERIENCED CONDITIONS OF CONSERVATION, RESULTED GREATER THAN FOR Fe (III).

KEY WORDS: SOYBEAN OIL, METALS, OIL SHELF-LIFE, OXYGEN, MATHEMATICAL MODEL.

CORRISPONDENZA: DR. RAFFAELE ROMANO, DIPARTIMENTO  
DI SCIENZA DEGLI ALIMENTI, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI  
NAPOLI FEDERICO II, Via UNIVERSITÀ 100,  
80055 PORTICI (NA), E-MAIL: rafroman@unina.it

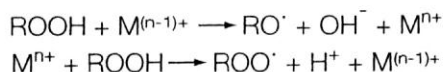
## INTRODUZIONE

Gli oli vanno incontro ad una molteplicità di meccanismi di alterazione che possono avere inizio a partire dai semi o dalle drupe sino all'ultima fase di condizionamento e conservazione [1-3].

L'autossidazione è una delle principali cause del deterioramento delle sostanze grasse dovuta a diversi fattori: grado di insaturazione dell'olio, presenza di antiossidanti, quantità di ossigeno disciolta nell'olio, superficie dell'olio a contatto con l'ossigeno dell'aria, attività enzimatica, esposizione alla luce, temperatura, presenza di metalli in tracce.

L'ossidazione lipidica, che procede attraverso la formazione di radicali liberi mediante una reazione a catena [4, 5], viene suddivisa in tre fasi principali: iniziazione, propagazione e terminazione [6-9].

I fattori proossidanti più importanti che scatenano l'inizio di queste reazioni, caratterizzate da un'elevata energia di attivazione (da 35 a 65 kcal/mole), sono la luce ultravioletta, in quanto ha un'energia sufficiente per scatenare la formazione del radicale, e la presenza in tracce di metalli, compresi quelli della clorofilla e della mioglobina [10-15]. Particolarmente importanti sono i metalli capaci di presentare più di una valenza (ferro e rame), in quanto partecipano alla formazione dei radicali perossi (ROO.) agendo da catalizzatori, attraverso complessi meccanismi di trasporto di cariche [16, 17]:



I metalli prevalenti negli oli sono il ferro e il rame provenienti da diverse fonti: contenitori di stoccaggio non conformi, trattamenti antiparassitari, superfici metalliche ossidate [16-20].

In letteratura ridotte sono le informazioni circa la valutazione dell'effetto catalitico del rame (Cu II) e del ferro (Fe III) sulla cinetica di ossidazione dell'olio di soia. A tal proposito lo studio è stato effettuato sull'olio mantenuto in diverse condizioni di conservazione: aria/luce; aria/buio; azoto/luce; azoto/buio, al fine di individuare un modello matematico della cinetica di ossidazione nel tempo.

La sperimentazione è stata condotta su oli di soia che presentavano un basso contenuto in microcomponenti polari (fenoli) e una concentrazione alta in acidi grassi insaturi (circa 85%) e tocoferoli [21,22].

## MATERIALI E METODI

I campioni di oli di soia sono stati addizionati separatamente di 0,8 e 1,2 ppm di Cu II e di Fe III. Le concentrazioni scelte erano circa il doppio e il triplo della quantità di metallo già naturalmente presente nell'olio. Le caratteristiche chimico-fisiche medie degli oli utilizzati sono state riportate in Tabella I.

**Tabella I** - Caratteristiche chimico-fisiche dell'olio di soia (valori medi di tre repliche)

Parametro	Valore
Acidità (%)	0,12
N. P. (mEq. O <sub>2</sub> /kg olio)	4,47
$\Delta K$	0,17
K <sub>232</sub>	3,404
K <sub>270</sub>	1,919
Ceneri (%)	0,17
O <sub>2</sub> mg/L	5,24
Fe (ppb)	470,7
Cu (ppb)	308,1
C18:1 (%)	21,0
C18:2 (%)	57,26
Totale acidi grassi saturi (%)	16,74
Totale acidi grassi insaturi (%)	85,41
$\alpha$ -tocoferolo (mg/kg)	115
$\beta$ - $\gamma$ tocoferolo (mg/kg)	577
$\delta$ -tocoferolo (mg/kg)	249

### Preparazione della soluzione di Cu II

1,0000 grammo di rame metallico (C. Erba Strumentazioni, Rodano, Milano) è stato disciolto in 20 ml di acido nitrico superpuro (C. Erba Reagenti, Rodano, Milano) e portato a volume in un matraccio da 100 ml con acqua deionizzata ultra pura. La soluzione ottenuta (10000 ppm) è stata diluita in acetone (HPLC, LAB-SCAN Analytical Sciences, Dublino, Irlanda) fino ad ottenere una soluzione di Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 100 ppm. Un opportuno volume di quest'ultima soluzione è stato aggiunto all'olio in modo da ottenere una concentrazione finale di metallo di 0,8 e 1,2 ppm.

### Preparazione della soluzione di Fe III

È stata eseguita la stessa procedura di preparazione della soluzione di rame.

### Condizioni sperimentali di conservazione

I campioni di olio tal quale e con aggiunta di Cu II e di Fe III sono stati conservati a temperatura ambiente per 205 giorni, alla luce (350 lux per circa 10 ore al giorno) e al buio, in contenitori con spazio di testa in aria e azoto ottenendo quattro tipologie di confezionamento:

1. aria/luce O<sub>2</sub>L
2. aria/buio O<sub>2</sub>B
3. azoto/luce N<sub>2</sub>L
4. azoto/buio N<sub>2</sub>B

### Confezionamento

L'olio è stato confezionato in triplice in beute da 200 ml per ogni tipologia e per ogni aggiunta di metallo. Nel caso della conservazione in azoto è stato utilizzato gas grado 5 fino ad abbassare la concentrazione dell'ossigeno, nello spazio di testa, a 0,2 mg/l mediante tappi a doppia valvola.

Ad intervalli di tempo regolari sono stati determinati i seguenti parametri: metalli, numero di perossidi, ossigeno disciolto nell'olio, esanale, tocoferoli, per ogni tipologia di conservazione e per ogni concentrazione.

### Dosaggio dei metalli

5 grammi di olio sono stati inceneriti in muffola a 500 °C. Le ceneri, recuperate con 2 ml di acido nitrico superpuro, sono state diluite opportunamente per essere analizzate mediante spettrofotometria ad assorbimento atomico. La strumentazione adoperata era Perkin Elmer modello HGA-700, dotato di autocampionatore automatico AS-70 programmabile.

### Determinazione del numero di perossidi

La determinazione dei prodotti primari di ossidazione è stata effettuata secondo titolazione iodometrica come previsto dal Reg.CE 2568/91 aggiornato dal Reg.796/02. Tale parametro è stato valutato ad intervalli di tempo di 15 giorni.

### Determinazione dell'ossigeno disciolto nell'olio

La quantità di ossigeno (mg/l) disciolta nell'olio è stata misurata mediante un ossimetro mod. OX 22 Aqualytic (Langen, Germania), dotato di compensazione automatica della temperatura. I valori della concentrazione di ossigeno sono stati letti dopo 3 minuti di immersione della sonda nell'olio. La valutazione è stata effettuata ogni 15 giorni.

### Determinazione dell'esanale

L'esanale è stato determinato mediante spazio di testa statico. La strumentazione adoperata era un gascromatografo-spettrometro di massa GC-MS Agilent 6890-5973, dotato di autocampionatore Agilent-7694 Headspace Sampler. Le condizioni operative utilizzate sono state:

- colonna 5% difenil: 30 m, 0,25 mm, 0,25 µm;
- programma autocampionatore vials: isoterma 70°C, temperatura del loop 100°C; transfer line 100°C; tempo di equilibrio della vials: 3 min; tempo di equilibrio del loop: 40 sec.; tempo di iniezione: 30 sec.;
- programma PTV: 40°C per 6 sec., incremento di 500°C/min fino a 250°C, tempo di sosta: 5 min;
- programma camera: 40°C per 6 min, incremento di 7°C fino a 150°C per 1 min, incremento di 15°C/min. fino a 250°C, sosta: 5 min.

La determinazione dell'esanale è stata effettuata sull'olio tal quale (t=0) e a fine sperimentazione (205 gg).

### Determinazione dei tocoferoli

A 0,20 g di olio sono stati aggiunti 200 µl di una soluzione standard di vitamina E-acetato (corrispondente a 0,20 mg di standard) e 3 ml di etile acetato [23].

I tocoferoli sono stati determinati via HPLC mediante rivelatore diode array (Shimadzu, Mod.Spd-M10 Avp).

Le condizioni cromatografiche sono state:

- colonna a fase inversa (Spherisorb S5 ODS3 250 x 4,6 mm i.d.);
- eluente: metanolo/acqua /acetonitrile (73,2: 1,8: 25 v/v), flusso di 1 ml/min. L'analisi è stata condotta in isocratica.

I risultati sono stati espressi come α-tocoferolo (mg/kg di olio).

### Modello matematico

I dati relativi alla concentrazione in metalli, al tempo di conservazione dell'olio (x) e alla variazione del N.P. nel tempo (y), sono stati elaborati mediante il modello matematico di Morgan-Mercier-Flodin (programma curve expert 1,3) al fine di trovare una relazione funzionale fra le variabili x e y.

L'operazione di fitting dei dati (X,Y) è consistita nella determinazione dei parametri del modello tipo:

$$y = m(x, p)$$

che rendono minima la quantità:

$$S(p) = \sum_{i=1}^n (y_i - m(x_i, p))^2$$

dove  $x$  e  $y$  sono dei vettori  $n$ -dimensionali, di coordinate rispettivamente  $x_i$  e  $y_i$  e  $p$  è il vettore dei parametri.

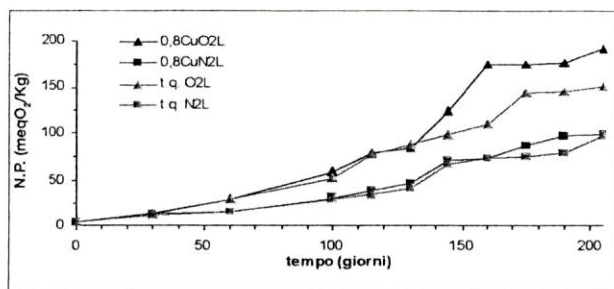
Si tratta di minimizzare una funzione di  $p$  che rappresenta la somma degli scarti fra quantità misurate e quantità calcolate dal modello (stima dei parametri).

## RISULTATI E DISCUSSIONE

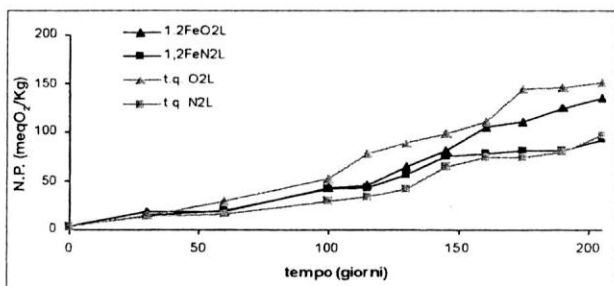
### Effetto catalitico del rame

L'olio aggiunto di 0,8 ppm di Cu (II) ha mostrato, in tutte le condizioni sperimentali, tranne che nella tipologia N<sub>2</sub>B, una velocità di formazione degli idroperossidi paragonabile a quella dell'olio aggiunto di 1,2 ppm di Cu (II). Nei grafici successivi viene mostrato l'andamento del numero di perossidi in funzione del tempo. Per visualizzare meglio i risultati, sono state riportate le curve relative ad una sola concentrazione.

In Figura 1 viene mostrato l'andamento del N.P. dell'olio con e senza Cu (II) conservato in N<sub>2</sub>L e in O<sub>2</sub>L. Si denota che l'olio con aggiunta di rame presenta una velocità di formazione degli idroperossidi simile all'olio tal quale nelle medesime condizioni sperimentali. Solo nella modalità di conservazione O<sub>2</sub>L, dopo 130 giorni di conservazione, l'olio arricchito



**Figura 1** - Andamento del N.P. dell'olio con 0,8 ppm di Cu (II) conservato in N<sub>2</sub>L e in O<sub>2</sub>L



**Figura 3** - Andamento del N.P. dell'olio con 1,2 ppm di Fe (III) conservato in N<sub>2</sub>L e in O<sub>2</sub>L

chito in Cu II mostrava un aumento del N.P. rispetto al controllo, fino al termine della sperimentazione.

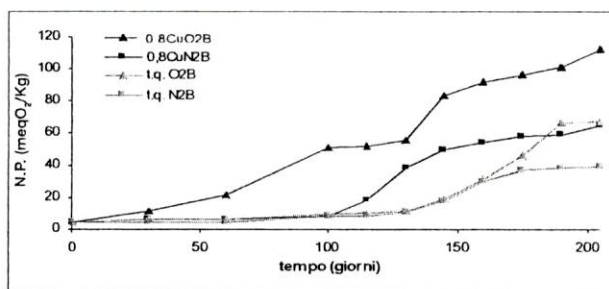
In Figura 2 è stato riportato l'andamento del N.P. dell'olio con e senza Cu (II) conservato in N<sub>2</sub>B e in O<sub>2</sub>B.

In assenza di luce l'effetto catalitico del rame risulta più evidente. Infatti, l'olio addizionato di Cu (II) in condizioni O<sub>2</sub>B ha mostrato una velocità di formazione degli idroperossidi più rapida rispetto all'olio tal quale. Nella tipologia di conservazione (N<sub>2</sub>B) all'aumentare della concentrazione di rame aggiunto si denota un aumento del N.P. dopo 100 giorni dal confezionamento. Ciò trova una spiegazione dal fatto che, in assenza di altri fattori proossidanti (ossigeno e luce), il rame è il fattore maggiormente responsabile dell'alterazione del grasso.

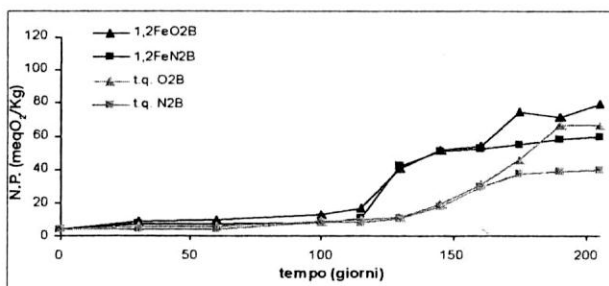
### Effetto catalitico del ferro

Per semplicità, sono state riportate solo le curve relative all'olio addizionato di 1,2 ppm di Fe (III) in quanto la velocità di formazione degli idroperossidi è risultata simile all'olio addizionato di 0,8 ppm tranne che nella tipologia N<sub>2</sub>B.

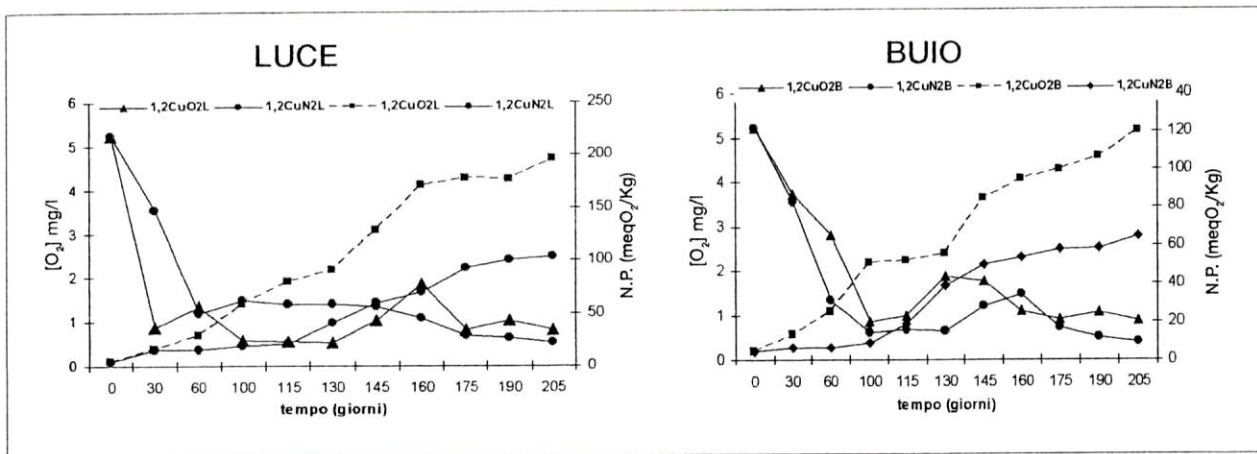
In Figura 3 viene mostrato l'andamento del N.P. dell'olio con e senza aggiunta di Fe (III) conservato in N<sub>2</sub>L e in O<sub>2</sub>L. In presenza di luce, l'olio addiziona-



**Figura 2** - Andamento del N.P. dell'olio con 0,8 ppm Cu (II) conservato in N<sub>2</sub>B e in O<sub>2</sub>B



**Figura 4** - Andamento del N.P. dell'olio con 1,2 ppm di Fe (III) conservato in N<sub>2</sub>B e in O<sub>2</sub>B



**Figura 5** - Variazione del N.P. e dell' $O_2$  dell'olio addizionato di 1,2 ppm di Cu(II) conservato alla luce e al buio (media di tre repliche)

to di 1,2 ppm di Fe (III) conservato in aria presenta la stessa velocità di formazione degli idroperossidi dell'olio addizionato di 1,2 ppm di Fe (III) confezionato in azoto, fino a 115 giorni di conservazione. La curva relativa alla formazione degli idroperossidi dell'olio con aggiunta di Fe (III) in presenza di aria risulta più bassa di quella relativa all'olio senza aggiunta di Fe (III) nelle medesime condizioni di conservazione. Tale fenomeno è probabilmente legato al fatto che il Fe (III) è in grado di formare complessi con l'ossigeno rendendolo meno disponibile alla reazione di ossidazione, che in queste condizioni avrebbe dovuto essere più spinta [24].

In assenza di luce è evidente l'effetto catalitico del ferro sia in presenza di aria che in presenza di azoto come mostrato in Figura 4.

#### Andamento dell'ossigeno disciolto nell'olio

Nelle diverse condizioni sperimentali di confezionamento si è avuta una rapida diminuzione della concentrazione di ossigeno disciolto. Come riscontrato per la formazione degli idroperossidi, anche per quanto riguarda il consumo di ossigeno, non sono state evidenziate particolari differenze tra l'olio aggiunto di 0,8 e 1,2 ppm di Cu (II) tranne che in condizioni ideali di conservazione ( $N_2B$ ). Pertanto nei grafici sono state mostrate solo le curve relative all'olio addizionato di 1,2 ppm di Cu.

In Figura 5 è stato riportato l'andamento del N.P. e dell'ossigeno dell'olio addizionato di 1,2 ppm di Cu (II) conservato sia alla luce che al buio. In presenza di luce e aria, l'olio addizionato di rame dopo 30 giorni raggiunge una concentrazione di ossigeno pari a 1 ppm che si mantiene costante fino al termine della conservazione. In azoto tale valore viene raggiunto dopo 60 giorni di conservazione. Al buio, l'olio con-

servato in aria, presenta una concentrazione di ossigeno di 1 ppm dopo 100 giorni di conservazione.

In azoto, l'olio addizionato di 0,8 ppm di Cu, raggiungeva il valore 1 ppm di  $O_2$  dopo 165 giorni, mentre quello addizionato di 1,2 ppm si porta a tale valore dopo 100 giorni di conservazione.

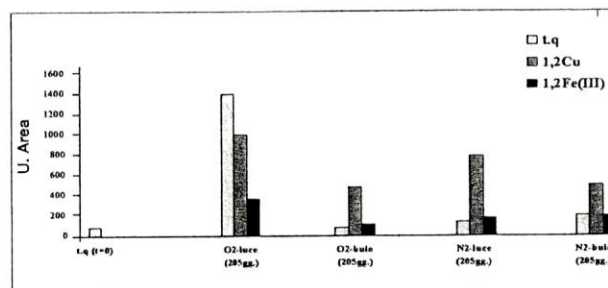
Il diverso consumo di ossigeno è giustificato dalla variazione della velocità di formazione degli idroperossidi.

#### Prodotti secondari di ossidazione: esanale

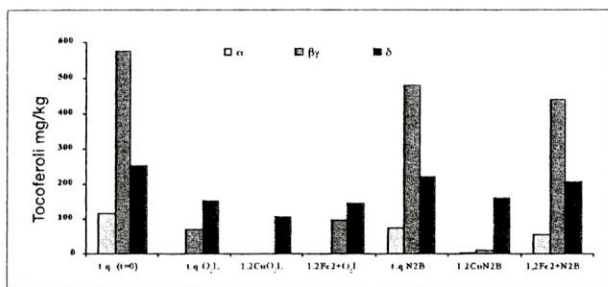
Nell'istogramma di Figura 6 è possibile osservare come, nelle diverse condizioni sperimentali di conservazione, l'olio addizionato di Cu (II) presenta una concentrazione di esanale maggiore rispetto all'olio tal quale, mentre l'olio addizionato di ferro presenta una concentrazione di esanale paragonabile a quella del controllo. Tali risultati sono in accordo con i dati relativi alla cinetica di formazione dei perossidi.

#### Variazione della concentrazione di tocoferoli

Nel corso della conservazione, la concentrazione di  $\delta$ -tocoferolo, valutata come valore medio di tre campioni, mostrava un andamento tendenzialmente



**Figura 6** - Variazione della concentrazione di esanale nelle diverse condizioni sperimentali (media di tre repliche)



**Figura 7** - Confronto tra la concentrazione media di tocoferolo dell'olio con/e senza aggiunta di metalli dopo 205 giorni di conservazione

costante sia nell'olio tal quale che nell'olio addizionato di metallo nelle diverse condizioni sperimentali.

Gli oli addizionati di 1,2 ppm di Cu (II) in O<sub>2</sub>L presentavano la completa scomparsa dell'α e del β+γ-tocoferolo, mentre gli oli addizionati di 1,2 ppm di Fe (III) mostravano un comportamento analogo all'olio tal quale.

Dopo 205 giorni di conservazione gli oli aggiunti di Cu (II) e Fe (III) evidenziavano la scomparsa dell'α-tocoferolo e una diminuzione del β+γ-tocoferolo fino a 96 e 71 mg/kg rispettivamente.

L'olio non arricchito di metalli conservato in azoto e al buio, al contrario, non presentava una elevata riduzione di β+γ-tocoferolo (480 mg/kg) e di α-tocoferolo (75 mg/kg). Stesso risultato si riscontrava per gli oli addizionati con 1,2 ppm di Fe (III): l'α-tocoferolo mostrava una concentrazione di 56 mg/kg e il β+γ-tocoferolo si trovava a concentrazione inferiore dell'8,5% circa dell'olio tal quale (439 contro 480 mg/kg).

Gli oli addizionati di 1,2 ppm di Cu (II) mostravano una riduzione del 92% dell'α-tocoferolo e del 97% del β+γ-tocoferolo rispetto all'olio tal quale (Fig. 7). Dai dati ottenuti si evince che i tocoferoli intervengono durante la fotossidazione, reagendo con l'ossigeno singoletto e mostrando la loro attività antiossidante durante lo stoccaggio in presenza di luce [25].

### Modello matematico descrittivo della cinetica di formazione degli idroperossidi

È stato prescelto il modello di Morgan Mercier Flodin (MMF):

$$Y(x) = \frac{(a * b + s * x^c)}{(b + x^c)}$$

Il modello dipende da 4 parametri positivi: a, b, c e s (valore soglia). Le curve sigmoidali, rappresentate dai grafici di MMF prevedono un punto di flesso per x:

$$x = \sqrt[c]{\frac{b(c-1)}{(c+1)}}$$

Il modello prescelto ha mostrato una buona aderenza ai dati sperimentali, fornendo un valore di R<sup>2</sup> in tutti i casi intorno a 0,99.

Le curve sigmoidali ottenute (Fig. 8) confermano i risultati già precedentemente osservati. Infatti, gli oli con l'aggiunta di 0,8 e di 1,2 ppm di Cu in O<sub>2</sub>L presentavano una cinetica di ossidazione paragonabile: il tempo di raggiungimento del flesso è risultato paragonabile (125 giorni).

Gli oli con aggiunta di Fe (0,8 e 1,2 ppm) conservati in aria e alla luce mostravano una cinetica di ossidazione molto simile presentando un punto di flesso intorno a 132 giorni, posticipato rispetto al rame. Ciò conferma ulteriormente che il rame, alle concentrazioni considerate, mostra un effetto catalitico maggiore rispetto al ferro.

Gli oli con 0,8 ppm di ferro in O<sub>2</sub>B mostravano un punto di flesso più alto (140 giorni) rispetto a quello con 1,2 ppm (131 giorni). Tali condizioni dimostravano che all'aumentare della concentrazione di metallo si aveva un aumento della cinetica di ossidazione.

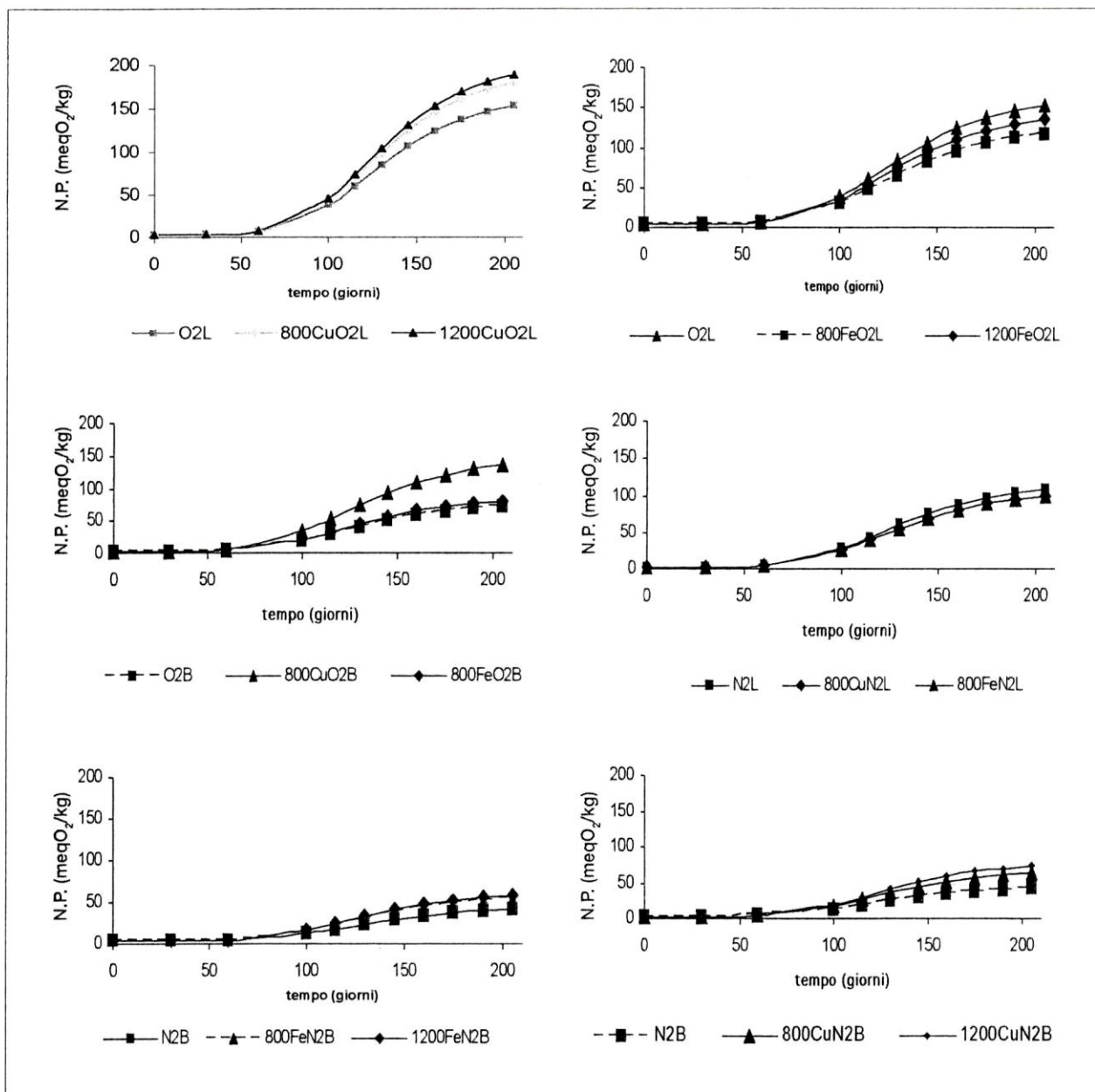
## CONCLUSIONI

L'olio di soia addizionato di Cu (II) (0,8 e 1,2 ppm), conservato alla luce e in aria, ha mostrato una cinetica di ossidazione più veloce sia rispetto all'olio tal quale che all'olio addizionato con Fe (III) conservato nelle stesse condizioni.

L'olio con aggiunta di ferro, conservato in aria e alla luce ha evidenziato una cinetica di ossidazione più lenta del controllo.

L'effetto catalitico dei metalli è visibile al buio in quanto la luce contribuisce in maniera preponderante alla formazione degli idroperossidi. In condizioni ideali di conservazione (N<sub>2</sub>B) è stato messo in evidenza che i prodotti primari di ossidazione nel tempo aumentano all'aumentare della concentrazione di metallo aggiunto; tale proporzionalità non si riesce ad apprezzare nelle altre condizioni sperimentali.

L'effetto catalitico del Cu (II) sulla cinetica di ossidazione dell'olio di soia, nelle diverse condizioni sperimentali di conservazione, è risultato maggiore di quello del Fe (III). Le condizioni ottimali di conservazione, come atteso, sono quelle che prevedono confezionamento con azoto nello spazio di testa e conservazione al buio.



**Figura 8** - Curve MMF della cinetica di formazione degli idroperossidi

In tutte le condizioni sperimentali, tranne che in O<sub>2</sub>L, l'olio aggiunto di rame ha determinato una maggiore produzione di esanale.

La presenza del rame riduce la concentrazione di  $\alpha$  e  $\beta$  tocoferolo. Al contrario la presenza del ferro non contribuisce in maniera sostanziale alla variazione di concentrazione dei tocoferoli.

La cinetica di formazione dei prodotti primari di ossidazione segue nel tempo un andamento di tipo sigmoidale. Le curve, ottenute mediante il modello matematico MMF, hanno mostrato una buona aderenza ai dati sperimentali fornendo un valore di R<sup>2</sup> frequentemente maggiore di 0,99.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] V. SCIANCALEPORE, G. DE STEFANO, Influenza delle tecniche di confezionamento sulla qualità dell'olio di oliva. Relazione presentata al convegno sulla qualità dell'olio, Lecce 1991, Pag. 642-644
- [2] M. AMBROSINO, D. DELLA MEDAGLIA, A. PADUANO, R. SACCHI, Ottimizzazione della conservazione e shelf-life dell'olio di oliva. Programma DIT terza fase (2000)
- [3] S. MISTRY BEHROZE, D. B. MIN, Effects of fatty acids on the oxidative stability of soybean oil. J. of Food Sci. 52, 831-832 (1987)

- [4] S. OZILGEN, M. OZILGEN, Kinetic model of lipid oxidation in foods. *J.Food Sci.* 55 (2) 498-501 (1990)
- [5] J.V. DUGAN, R.L. DANILOWICZ, R.D. ETTERS, Ground state properties of solid and liquid spin-aligned atomic hydrogen. *J. Chem. Phys.* 65, 499 (1976)
- [6] G. LERCKER, P. CAPELLA, La chimica dei lipidi: cinetica dell'autossidazione. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 69, 409-413 (1992)
- [7] P. CAPELLA, G. LERCKER, L.S. CONTE, Problemi di conservazione delle sostanze grasse. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 58, 119-125 (1981)
- [8] P. ROVELLINI, N. CORTESI, E. FEDELI, Ossidazione dei lipidi. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 74 (5) 181-189 (1997)
- [9] D. SWERN, Autoxidation and antioxidants, Vol.1, Cap.1, W. O. Lundberg, Ed. New York, Interscience, 1961
- [10] T.P. LABUZA, W. M. BREENE, An introduction to active packaging for foods. *Food Technology* 4, 68-71 (1996)
- [11] K. ANDERSSON, H. LINGNERT, Influence of oxygen concentration and light on the oxidative stability of cream powder. *SIK* 169-176, (1997)
- [12] J. RIAHI, B. MARZOUK, Effect de la lumière sur la qualité et la stabilité de quelques huiles végétales. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 67, 25-30 (2000)
- [13] I. PAZ, M. MOLERO, Catalytic effect of solid metals of thermal stability of olive oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77, 127-130 (2000)
- [14] M. BACCHIOCCA, E. BIAGIOTTI, P. NINFALI, Oxidation of olive oils kept under controlled atmosphere. *Industrie Alimentari* 40, 1321-1325 (2001)
- [15] A. DE LEONARDIS, V. MACCIOLA, Catalytic effect of the Cu (II) and Fe (III)-cyclohexanbutyrate on olive oil oxidation measured by Rancimat. *Eur. J. Lipid Sci.Technol.* 104, 156-160 (2002)
- [16] A. DE LEONARDIS, V. MACCIOLA, M. DE FELICE, Determinazione del ferro e del rame negli oli molisani e valutazione della loro influenza sui processi ossidativi. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 74, 291-297 (1997)
- [17] E. FEDELI, P. CAPELLA, G. BONAGA, G. LERCKER, Manuale degli oli e dei grassi. Ed. Tecniche Nuove, 1997
- [18] A. DE LEONARDIS, V. MACCIOLA, M. DE FELICE: "La determinazione del ferro e del rame negli oli vergini di oliva mediante spettrofotometria ad assorbimento atomico". *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 74, 149-152 (1997)
- [19] E. FEDELI, La conservazione degli oli vegetali. *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 62, 449-454 (1985)
- [20] M.D. GARRIDO, C. FRÍAS DIAZ, A. HARDISSON, Concentrations of metals in vegetable edible oils. *Food Chem.* 50, 237-243 (1994)
- [21] C.D. EVANS, G.R. LIST, L.T. BLACK, Charashing of glyceride oils preliminary to the atomic absorption determination of their copper and iron contents. *J. of AOAC* 48, 840-842 (1971)
- [22] A.C. SNYDER, L.L. DVORAK, JB ROEPKE, Influence of dietary iron source on measures of iron status among female runners. *Med. Sci. Sports Exerc.* 21 (1) 7-10 (1989)
- [23] G. TONOLO, S. MARZO, *Riv. Ital. Sostanze Grasse* 66, 3 (1989)
- [24] J. VELASCO, C. DOBARGANES, Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci.Technol.* 104, 661-676 (2002)
- [25] R. YAMAUCHI, S. MATSUSHITA, Quenching effect of tocopherols on methyl linoleate photoxidation and their oxidation products. *Agric. Biol. Chem.* 41, 1425-1430 (1977)

### Catalytic effect of Cu II and Fe III on kinetic oxidation of fatty substances: the soybean oil case

R. ROMANO, F. RICCIO, I. BORRIELLO, G. TORALDO

Oxidation is one of the main causes of deterioration of fatty substances due to various factors even the presence of metals in traces. In this work it was estimated the catalytic effect of copper (0.8-1.2 ppm Cu II) and iron (0.8-1.2 ppm Fe III) on the kinetic oxidation of soybean oil (model system Tab. I) in different conditions of experimentation (air/lux; air/dark; nitrogen/lux; nitrogen/dark) (Fig. 1, 2, 3, 4.).

The extent of oxidation was followed both by the determination of peroxide value and oxygen during storage and also by measurement of exanal (secondary oxidation products) and phenolic compounds which had a higher value in every stored samples than in the oil itself (Fig. 6, 7). Moreover, it was realized a mathematical model of the oxidation kinetic through the measurement of the peroxide value during the time of storage, using the model of Morgan-Mercier-Flodin (Program curves expert 1.3) (Fig. 8). The data obtained show that the catalytic effect of Cu (II) on the oxidation kinetic of the soybean oil, in every conditions of storage, is higher than for Fe (III).

Ricevuto 25 ottobre 2006, accettato 25 gennaio 2007