

Spett.le Oleificio Zucchi Spa

Dott.ssa Alissa Mattei

Responsabile per le attività oggetto del contratto

RELAZIONE SCIENTIFICA

Convenzione di ricerca stipulata con il Dipartimento di Scienze del Suolo, della Pianta e degli Alimenti riguardante la “Caratterizzazione di oli sottoposti a processo di frittura”

1. INTRODUZIONE, PRESENTAZIONE CAMPIONI

In data 1° dicembre 2022 sono stati consegnati a mezzo corriere presso il laboratorio di Scienze e Tecnologie Alimentari del Dipartimento di Scienze del Suolo, della Pianta e degli Alimenti dell'Università degli Studi di Bari Aldo Moro n. 3 serie di oli di frittura (codificati con le lettere “G”, “M”, “F”) per un totale di n. 33 campioni.

In particolare, per ciascuna serie di olio di frittura sono stati consegnati 11 campioni di olio (un campione controllo, tempo 0 e n. 10 campioni durante 5 giorni consecutivi di frittura (due campioni al giorno, a metà e fine giornata) per un totale di 40 ore di frittura multiple utilizzando patatine surgelate. Nella tabella 1 che segue sono riportati i codici dei campioni di frittura ricevuti mentre nella figura 1 è possibile osservare come apparivano i campioni.

Tabella 1. Codici campioni oggetto di analisi.

Serie G	Serie M	Serie F
G0	M0	F0
G1-1	M1-1	F1-1
G1-2	M1-2	F1-2
G2-1	M2-1	F2-1
G2-2	M2-2	F2-2
G3-1	M3-1	F3-1
G3-2	M3-2	F3-2
G4-1	M4-1	F4-1
G4-2	M4-2	F4-2
G5-1	M5-1	F5-1
G5-2	M5-2	F5-2

Il primo numero dopo la lettera indica il giorno di frittura, mentre il secondo numero è indicativo del momento del giorno in cui è stato prelevato il campione di olio di frittura.

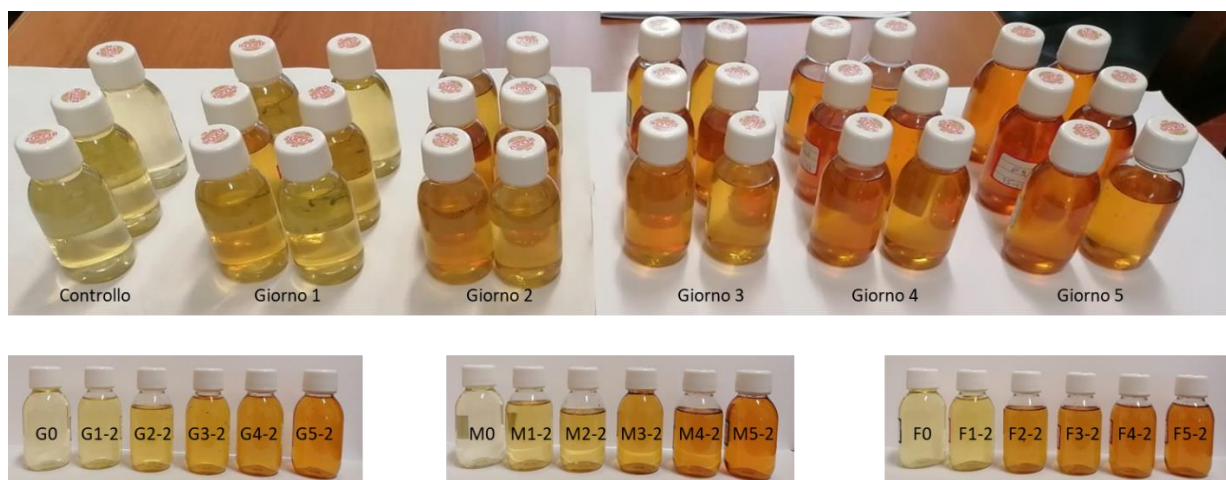


Figura 1. Rappresentazione dei campioni.

Successivamente in data 11 e 13 gennaio 2023 è stata consegnata un'altra serie di campioni di frittura (figura 2), sempre a mezzo corriere, etichettata con "T" ed utilizzando il medesimo protocollo.



Figura 2. Rappresentazione dei campioni.

Tutti i campioni sono stati sottoposti alle analisi di seguito riportate:

- Determinazione degli acidi grassi liberi;
- Determinazione del numero di perossidi;
- Determinazione delle costanti di assorbimento nell'ultravioletto (K_{232} , K_{268} e ΔK);
- Determinazione dei composti polari totali;
- Determinazione HPSEC degli oligopolimeri di trigliceridi;
- Determinazione HPSEC dei trigliceridi ossidati;
- Determinazione HPSEC dei digliceridi;
- test con Rapidoxy.

2. RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati delle indagini analitiche eseguite presso l'Università degli Studi di Bari Aldo Moro, Dipartimento di Scienze del Suolo, della Pianta e degli Alimenti (già presentati nella precedente relazione tecnica) sono riportati nella successiva Tabella 2, mentre nelle successive Tabelle 3 e 4 sono rispettivamente riportati i risultati ottenuti e certificati da Chemiservice srl e Osmotech srl.

Tabella 2. Caratteristiche analitiche dei campioni di olio di frittura.

Campione	AGL	NP	K ₂₃₂	K ₂₆₈	ΔK	PC	PTG	TG-ox	DG	Rapidoxy
G0	0.05	2.96	1.47	0.38	0.05	2.38	0.12	0.39	1.49	79.75
G1-1	0.08	6.62	2.08	0.79	0.09	4.21	0.89	1.27	1.63	63.43
G1-2	0.11	8.51	5.98	2.04	0.20	6.50	2.05	2.21	1.71	54.01
G2-1	0.27	7.52	5.79	2.04	0.21	6.91	2.44	2.18	1.61	47.60
G2-2	0.24	9.68	8.68	2.37	0.18	9.44	3.87	3.14	1.75	38.06
G3-1	0.31	8.68	7.35	2.04	0.17	11.47	5.04	3.89	1.79	32.91
G3-2	0.35	9.48	9.52	2.22	0.11	14.56	6.77	4.91	2.06	29.53
G4-1	0.43	9.16	8.04	2.02	0.13	15.36	7.23	4.91	2.27	28.36
G4-2	0.48	9.06	7.05	2.18	0.10	16.07	7.52	5.09	2.41	27.81
G5-1	0.61	9.70	7.86	2.12	0.09	16.63	8.08	5.01	2.38	27.06
G5-2	0.67	8.85	9.64	2.31	0.08	20.87	10.25	6.42	2.93	26.41
M0	0.06	3.99	1.49	0.36	0.05	2.35	0.12	0.35	1.52	94.93
M1-1	0.10	4.84	2.45	0.79	0.09	3.11	0.37	0.69	1.58	87.76
M1-2	0.10	6.98	3.85	1.37	0.14	5.00	1.44	1.40	1.64	75.95
M2-1	0.19	5.86	5.08	1.77	0.18	5.34	1.51	1.53	1.67	62.91
M2-2	0.21	5.92	6.17	2.13	0.20	8.28	3.11	2.59	1.88	59.00
M3-1	0.29	6.77	6.85	2.17	0.20	10.70	4.62	3.25	2.04	56.71
M3-2	0.34	6.96	8.52	2.59	0.21	12.24	5.48	3.77	2.14	48.36
M4-1	0.38	6.66	8.56	2.40	0.21	12.54	5.66	3.73	2.23	45.55
M4-2	0.47	10.80	9.29	2.78	0.22	14.60	6.69	4.32	2.50	38.46
M5-1	0.59	7.56	9.27	2.70	0.20	16.69	7.92	4.88	2.70	38.11
M5-2	0.59	6.73	10.00	2.79	0.17	18.99	9.30	5.61	2.87	33.33
F0	0.05	1.99	1.72	0.63	0.09	2.58	0.19	0.44	1.59	98.32
F1-1	0.13	9.62	3.57	1.37	0.16	4.57	1.05	1.31	1.76	77.26
F1-2	0.14	9.50	5.34	2.07	0.22	7.82	2.86	2.56	1.88	64.18
F2-1	0.28	9.62	6.96	2.20	0.20	9.40	3.74	3.05	1.94	52.96
F2-2	0.31	9.61	7.31	2.37	0.21	13.62	6.14	4.36	2.33	41.68
F3-1	0.43	9.52	9.11	2.20	0.15	16.48	7.97	5.19	2.43	37.50
F3-2	0.49	9.87	9.36	2.27	0.13	18.96	9.53	5.81	2.64	33.36
F4-1	0.61	9.44	8.58	2.09	0.11	19.35	9.76	5.74	2.75	31.86
F4-2	0.69	9.81	9.46	2.12	0.12	20.96	10.52	6.24	2.96	28.76
F5-1	0.72	9.38	9.17	2.25	0.12	22.66	11.17	7.07	3.13	28.06
F5-2	0.71	9.77	9.09	2.15	0.09	26.61	13.77	8.04	3.48	26.50

T0	0.11	4.95	1.42	0.47	0.06	2.72	0.20	0.56	1.50	70.86
T1-1	0.11	6.90	3.58	1.25	0.13	4.98	1.46	1.56	1.53	54.81
T1-2	0.11	8.62	6.22	2.07	0.19	9.38	4.09	3.13	1.69	48.05
T2-1	0.16	8.85	7.81	2.30	0.20	11.61	5.37	3.90	1.80	39.56
T2-2	0.27	8.89	8.73	2.37	0.19	14.41	6.89	4.87	1.95	36.68
T3-1	0.29	9.66	10.12	2.57	0.17	15.02	7.62	5.04	1.69	30.38
T3-2	0.32	9.61	9.64	2.40	0.15	17.09	8.51	5.79	2.06	27.68
T4-1	0.39	9.63	10.11	2.29	0.11	21.95	11.50	7.33	2.28	24.48
T4-2	0.50	10.59	10.63	2.32	0.10	22.12	11.54	7.35	2.27	23.36
T5-1	0.57	11.67	9.58	2.35	0.09	25.43	13.45	8.36	2.56	22.16
T5-2	0.65	13.74	10.20	2.32	0.08	26.79	14.23	8.78	2.69	19.88

AGL, acidi grassi liberi (%); NP, numero di perossidi (meq O₂/kg); K₂₃₂, assorbimento specifico a 232 nm; K₂₆₈, assorbimento specifico a 268 nm; PC, composti polari (%); PTG, oligopolimeri di trigliceridi (%); TG-ox, trigliceridi ossidati (%); DG, digliceridi (%); Rapidoxy (min).

Tabella 3. Risultati delle indagini analitiche eseguite da Chemiservice srl.

Parametro	G0	M0	F0	T0	G5-2	M5-2	F5-2	T5-2
Trigliceridi polimerizzati (%)	0.3	0.2	0.3	0.2	13.9	12.8	17.2	17.3
Rancimat (h a 120°C)	11.03	13.47	14.01	8.92	0.96	2.07	0.99	0.49
Componenti polari totali (%)	4.73	4.96	5.61	2.34	20.73	18.5	31.21	23.4
Punto di fumo (°C)	224	223	220	225	175	178	172	173
Viscosità (cPs)	156	135	148	136	194	182	218	216

Tabella 4. Risultati delle indagini analitiche eseguite da Osmotech srl.

Campione	C_{od} (OU_E/m³)	SOV (mg/m³)
G0-bis	1100	5.615
M0	610	1.240
F0	645	2.121
T0	920	0.809
G5-2	9600	65.830
M5-2	5000	17.106
F5-2	7250	17.214
T5-2	32000	50.600

Per quel che concerne i risultati ottenuti da DiSSPA-UniBA sui campioni di olio di frittura forniti, risulta chiaro come, al progredire del numero di frittore, e quindi delle ore di frittura cui l'olio è stato sottoposto, tutti i prodotti abbiano subito un progressivo deterioramento. Ciò era naturalmente da aspettarsi ed in accordo con il progressivo stress termico applicato. Sebbene quindi la tendenza generale fosse quella di una progressiva degradazione, i diversi campioni (F, G, M, T) hanno

presentato degli specifici trend, evidenziando differenze tra di essi. Al fine di studiare e stimare queste differenze, è stata modellata matematicamente la cinetica di degradazione degli oli, con riferimento ad alcuni parametri qualitativi chiave, quali: acidità libera (FFA), oligopolimeri dei trigliceridi (PTG), composti polari totali (PC) e resistenza all'ossidazione forzata mediante metodo Rapidoxy (IT), ed i risultati sono presentati nella successiva figura 3.

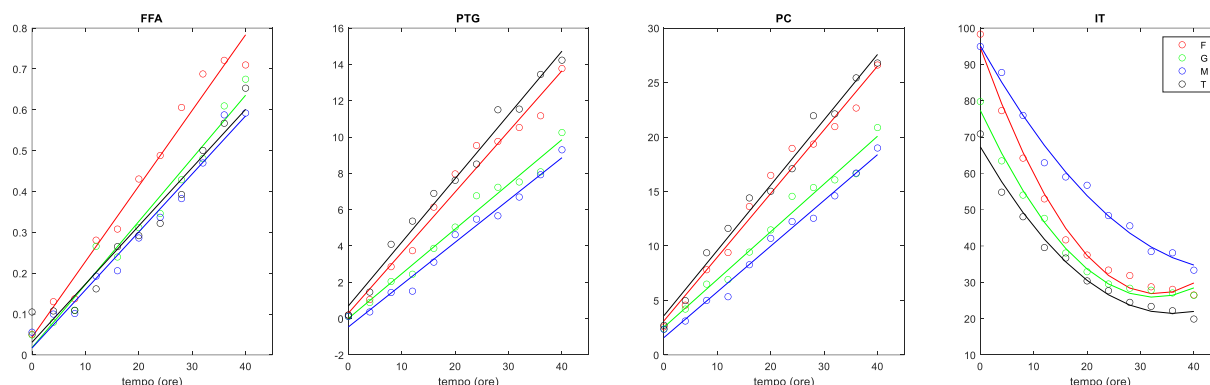


Figura 3. Cinetiche dei parametri considerati in funzione del tempo di frittura.

Come si evince dalla figura 3, l'acidità libera, gli oligopolimeri dei trigliceridi ed i composti polari totali seguivano una cinetica di incremento lineare, ben rappresentata quindi da un modello lineare con elevati valori del coefficiente di determinazione (R^2 , indicante la bontà di adattamento dei dati al modello lineare). Per quel che concerne l'IT invece, l'andamento era parabolico, ben rappresentato quindi da una funzione quadratica e non lineare.

Il confronto fra le cinetiche permette di stimare la stabilità relativa dei diversi prodotti e valutarne le performance rispetto alla degradazione. In particolare, risulta importante rilevare come la pendenza delle curve fornisca indicazione dell'incremento - o decremento nel caso dell'IT - del parametro considerato per unità di tempo. Il valore della pendenza stimato dal modello, per i diversi parametri ed i diversi prodotti, è riportato nella successiva figura 4.

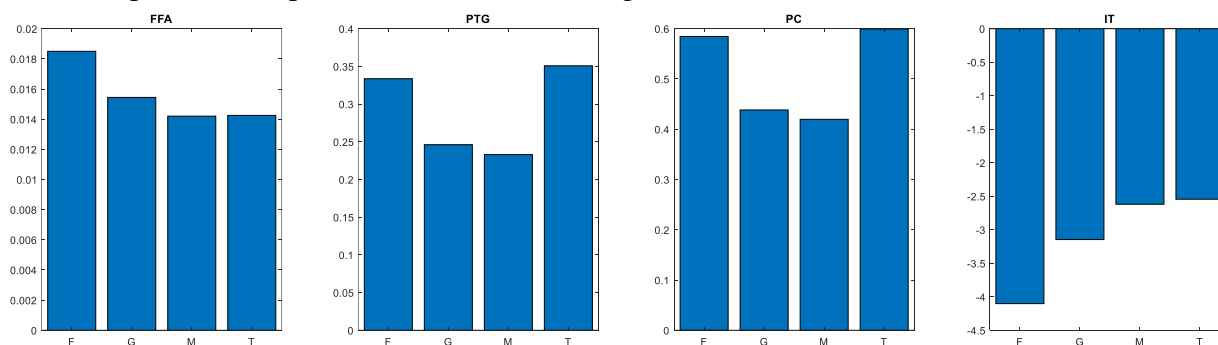


Figura 4. Valori della pendenza delle curve dei parametri considerati per i diversi prodotti.

Come si può quindi osservare congiuntamente dalle figure 3 e 4, per quel che concerne gli acidi grassi liberi, e quindi il fenomeno idrolitico, le peggiori performance si sono registrate per i prodotti F e G seguiti, con cinetiche estremamente simili, da T ed M. Per quel che concerne la degradazione ossidativa, gli andamenti dei PTG e dei PC restituiscono il medesimo scenario. Anche in questo caso, i prodotti F e T presentano le peggiori performance, seguiti da G ed infine M che risulta essere il

migliore. Dalla figura 4 si evidenzia come, mentre per T ed F l'incremento percentuale di PC per unità di tempo era di circa 0,6, per M questo si abbassava a circa 0,4. L'applicazione di un idoneo test statistico ha permesso di concludere che le differenze nella pendenza delle curve per i campioni M ed F sono statisticamente significative, come riportato nella successiva tabella 5.

Tabella 5. Risultati del test statistico di confronto tra le pendenze delle rette dei campioni M e F.

Errore standard	0.032
Statistica t	-5.129
Gradi di libertà	18
<i>p</i> -value*	7.03E-05

* Un *p*-value inferiore a 0,05 indica una differenza statisticamente significativa ad un livello di fiducia del 95%.

In termini pratici, ciò si riflette nel fatto che entrambi i primi oli raggiungevano e superavano, dopo 40 ore di frittura, il limite legale del 25% di PC (Tabella 2, figura 3) mentre, M e G, dopo le stesse ore, raggiungevano circa il 20%. È possibile stimare per estrapolazione il tempo al quale questo olio, secondo l'andamento osservato sperimentalmente, raggiungano il limite del 25% di PC e, prendendo ad esempio il prodotto M, questo corrisponderebbe a circa 56 ore di frittura nelle condizioni adottate. È comunque importante sottolineare come i) questo rappresenti un valore predetto affetto da una sua incertezza e che ii) le estrapolazioni vadano trattate con molta cautela in quanto non è dato sapere, non avendolo verificato sperimentalmente, se l'andamento registrato si confermi anche oltre il tempo massimo considerato (40 ore). Per quel che riguarda l'IT, ancora una volta il prodotto F ha le peggiori performance, con una riduzione del tempo di induzione molto più rapida rispetto agli altri, seguito da G, M e T (figura 4). Va comunque osservato come già al tempo 0, i prodotti presentassero importanti differenze in termini di IT (figura 3).

Al fine di ottenere una visione d'insieme di tutti i risultati generati, il dataset è stato sottoposto ad analisi multivariata e, precisamente, ad una analisi delle componenti principali (PCA), i cui risultati sono riportati nella successiva figura 5.

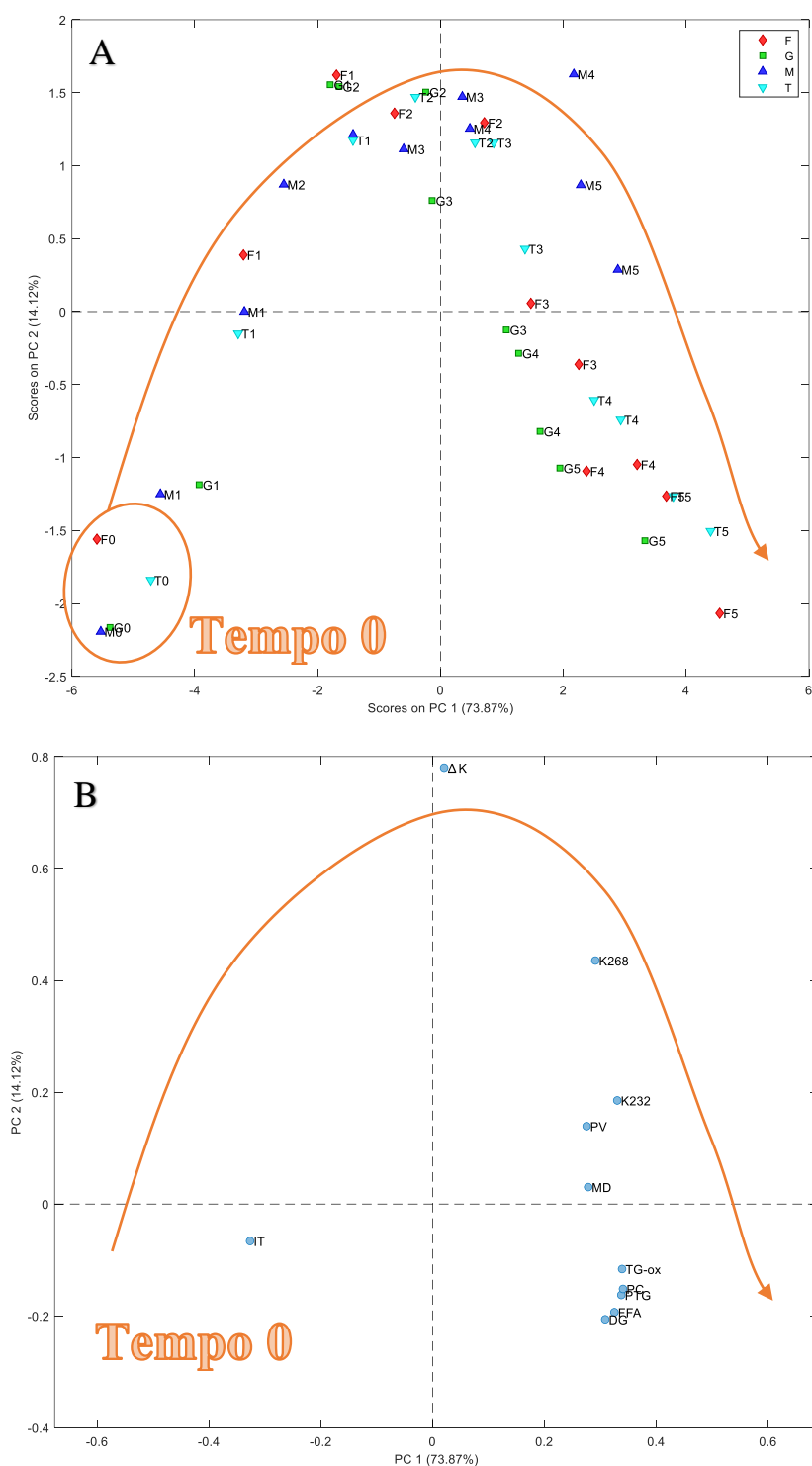


Figura 5. Analisi delle componenti principali. A) Score plot, B) loading plot.

La PCA è una semplice e potente tecnica di esplorazione multivariata che consente di valutare pattern caratteristici in dati complessi, descritti appunto da numerose variabili. Lo score plot (figura 5A)

presenta la distribuzione dei campioni nello spazio delle prime due componenti principali (PC1 vs PC2) ed esso va interpretato unitamente al loading plot (figura 5B) che fornisce informazioni rispetto alle variabili responsabili della specifica distribuzione dei campioni nello score plot. Partendo da queste considerazioni, si può notare come lo score plot evidenzia chiaramente l'evoluzione della degradazione dei prodotti durante la frittura, come ulteriormente evidenziato dalla linea aggiunta al plot. È chiaro come partendo dagli oli freschi (clusterizzati in basso a sinistra), caratterizzati mediamente da un IT più elevato rispetto agli altri prodotti, si procede con un progressivo peggioramento che sembrerebbe dapprima particolarmente legato ad un aumento relativo degli assorbimenti nell'ultravioletto e, successivamente, di tutti gli altri parametri di degradazione. I campioni M sembrano avere una migliore resistenza alla degradazione avendo caratteristiche, al quinto giorno di frittura, simili a quelle che gli altri campioni hanno al 3/4 giorno. In sintesi, quindi, l'analisi delle componenti principali conferma quanto già osservato per alcune specifiche variabili.

I risultati ottenuti da Chemiservice srl confermano sostanzialmente quanto già mostrato e commentato, sebbene gli oli non siano stati campionati ogni giorno ma sia possibile solo effettuare un confronto tra tempo 0 e tempo 5. Le successive figure 6 e 7 riportano rispettivamente le caratteristiche degli oli al termine delle prove di frittura (tempo 5-2) e la variazione percentuale osservata tra tempo 0 e tempo 5-2, per le analisi considerate. Come si può osservare dalla figura 6, gli oli F e T raggiungono a 40 ore di frittura i più alti valori di trigliceridi polimerizzati, seguiti da G ed infine M. Lo stesso trend, sebbene con una più marcata differenza tra F e T, a favore del secondo, è osservato per i composti polari totali e per la viscosità, suggerendo inoltre l'esistenza di una correlazione tra queste variabili. In accordo con la minore intensità di degradazione, il tempo di induzione del prodotto M risultata il maggiore. Infine, i valori di punto di fumo erano grossomodo comparabili tra tutti i prodotti.

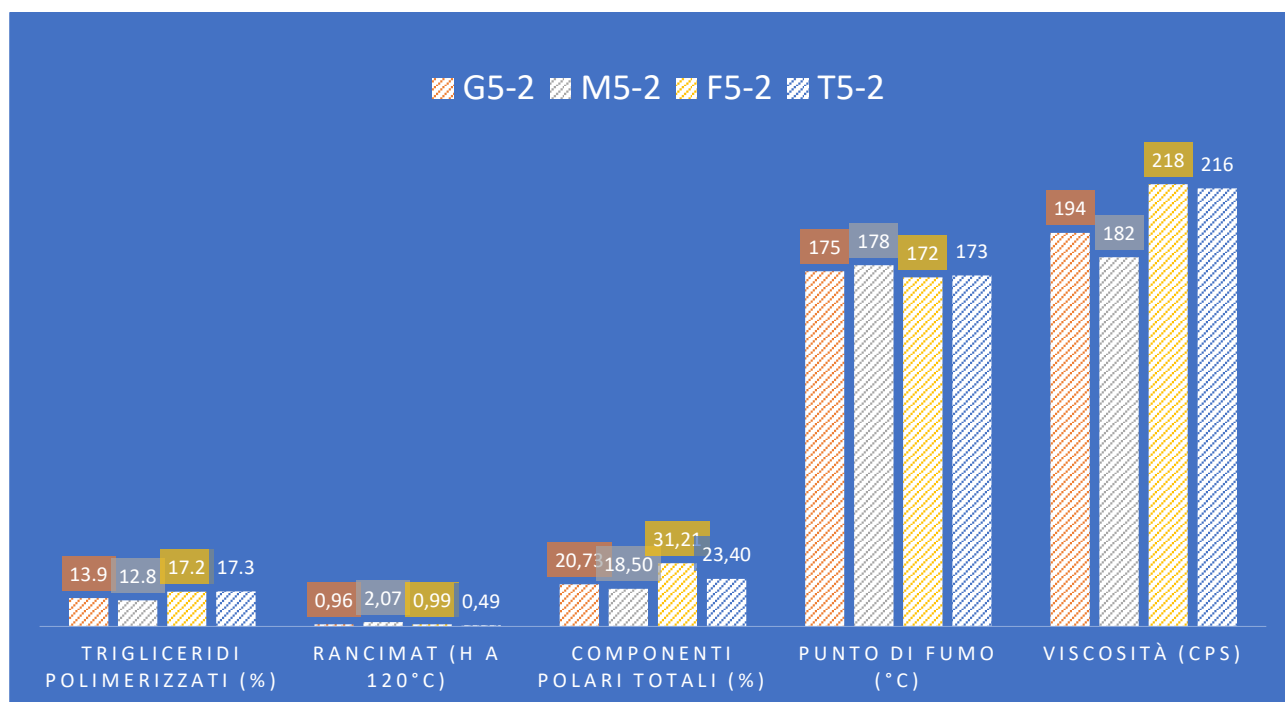


Figura 6. Rappresentazione grafica dei risultati ottenuti da Chemiservice srl.

Per quel che concerne le variazioni percentuali tra tempo 0 e 5-2, la figura 7 mostra come il campione T avesse le peggiori performance con una maggiore variazione percentuale per tutti i parametri. Il campione F è stato complessivamente il secondo meno performante, seguito da G ed infine M. È da sottolineare come le variazioni percentuali siano indici relativi della stabilità e che vadano sempre tenuti a mente i valori assoluti come riportati in Tabella 3 e figura 6. Infine, si può nuovamente osservare come tanto il tempo di induzione quanto il punto di fumo abbiano subito le minori variazioni percentuali, grossomodo paragonabili tra tutti i campioni.

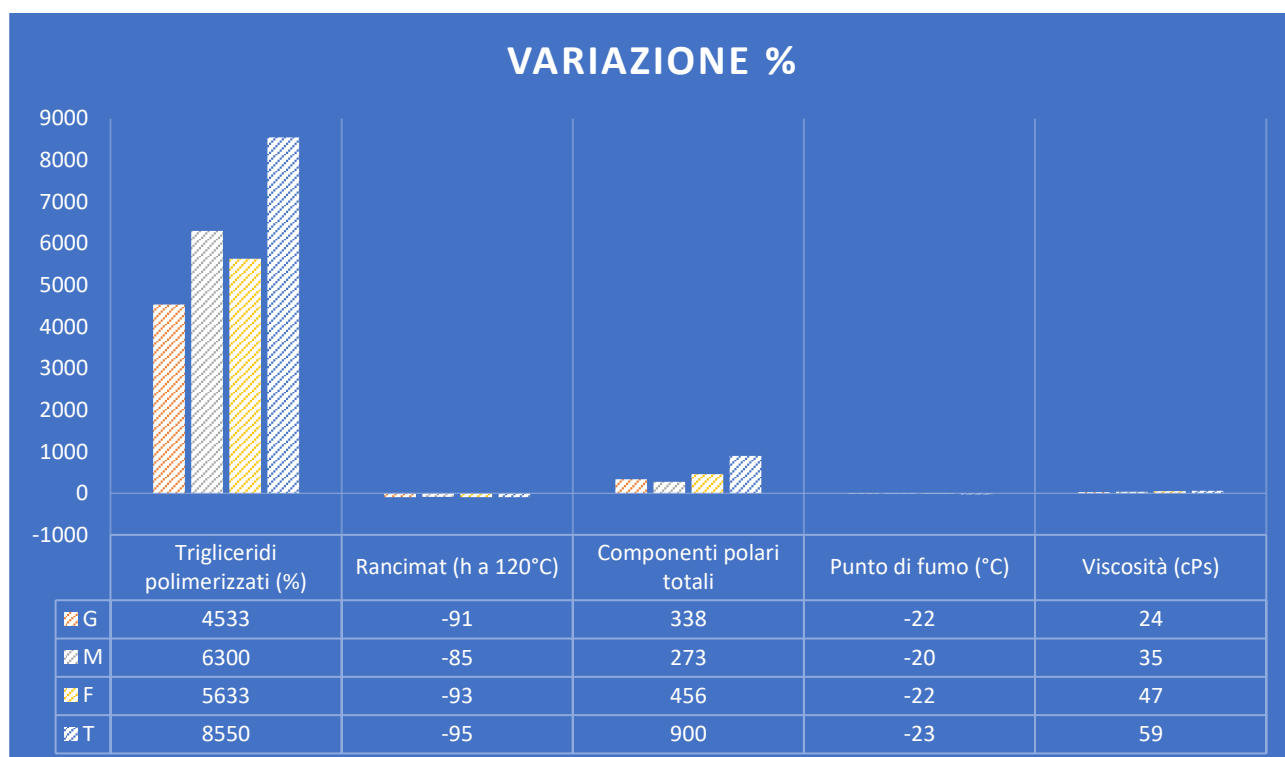


Figura 7. Variazione percentuale registrata tra i campioni a tempo 0 e tempo 5-2 per i parametri analitici investigati da Chemiservice srl.

Le successive figure 8 e 9 riportano rispettivamente la concentrazione odorosa, misurata da Osmotech srl, degli oli al termine delle prove di frittura (tempo 5-2) e la variazione percentuale osservata tra tempo 0 e tempo 5-2. L'olio T ha mostrato al termine delle prove di frittura una concentrazione odorosa straordinariamente maggiore rispetto agli altri prodotti, seguito con concentrazioni odorose di almeno 3,5 volte più basse, da G, F ed infine M. Lo stesso quadro è restituito analizzando le variazioni percentuali in figura 9, con l'olio T che ha presentato i maggiori incrementi percentuali dopo cinque giorni di frittura, seguito però in questo caso dal campione F e quindi da G ed M che, in termini di incremento relativo presentavano prestazioni molto simili.

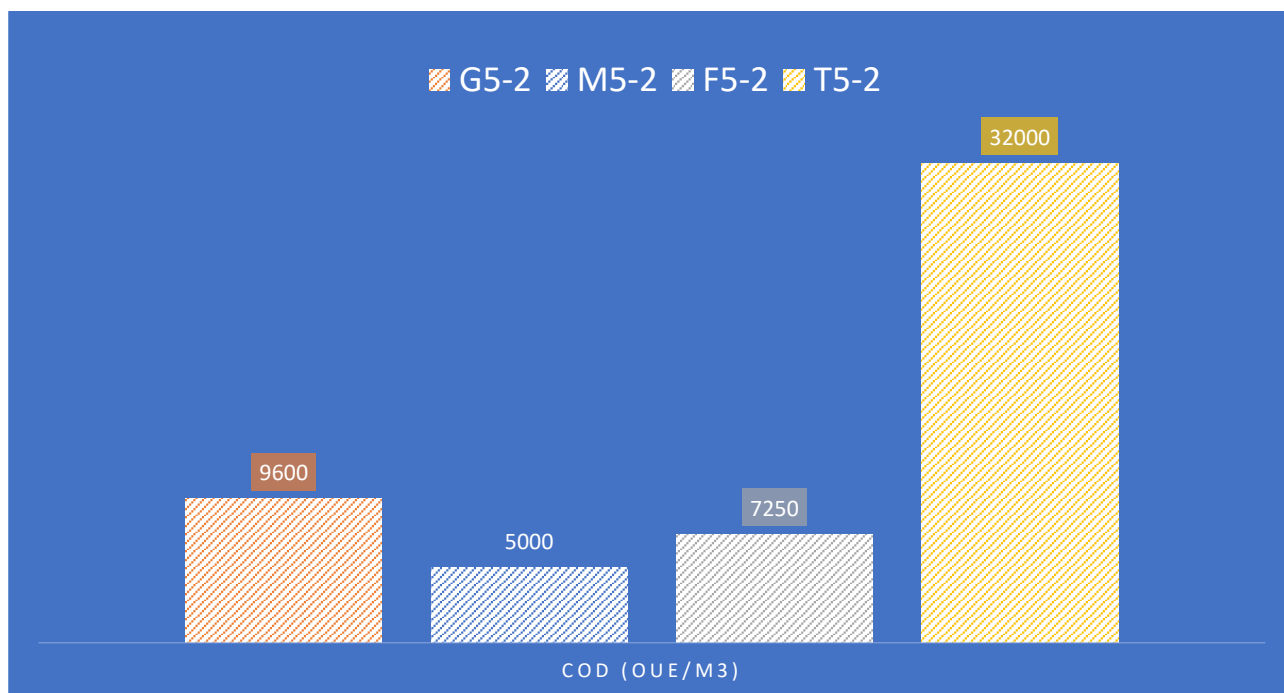


Figura 8. Rappresentazione grafica dei risultati ottenuti da Osmotech srl.

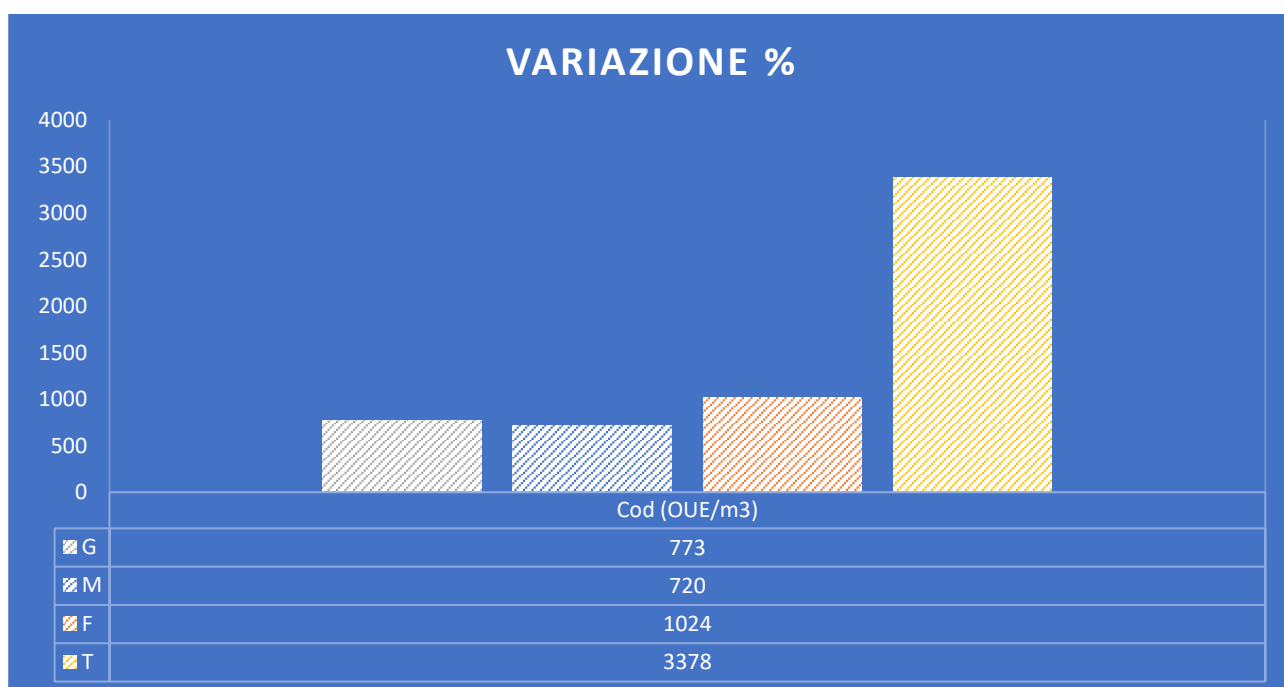


Figura 9. Variazione percentuale registrata tra i campioni a tempo 0 e tempo 5-2 per la concentrazione odorosa misurata da Osmotech srl.

Bari, 6 marzo 2023

In fede