Determinare la rancidità di un prodotto da forno

Simone Bellassai Chimico - Enologo e esperto di analisi su alimenti e bevande presso CDR – **Lisa Mearelli** ricercatore del CDR Chemical Lab "Francesco Bonicolini"

Come è noto, i prodotti da forno sono spesso realizzati impiegando grandi quantità di sostanze grasse. La natura e la concentrazione dei lipidi di cui sono composti sono molto variabili a seconda della tipologia di prodotto e della ricetta. In generale, i grassi più utilizzati nella loro preparazione sono burro, margarine, oli vegetali idrogenati, strutto e olio di oliva.

Sia i prodotti da forno che gli oli e grassi tal quale, che vengono impiegati nella loro preparazione, sono soggetti all'irrancidimento cioè al deterioramento della loro componente lipidica. Questo fenomeno oltre a alterare le qualità nutrizionali della materia grassa, comporta la formazione di odori e sapori sgradevoli (off-flavours) che ne compromettono le qualità sensoriale.

L'irrancidimento dei grassi

L'irrancidimento consiste in una serie di reazioni chimiche che coinvolgono i grassi che hanno come prodotto la formazione di composti sgradevoli. A seconda del tipo di reazioni in gioco si distinguono due tipi di rancidità: idrolitica e ossidativa.

La rancidità idrolitica

La rancidità idrolitica è causata da reazioni di idrolisi, che come risultato finale, hanno la liberazione di **acidi grassi liberi (FFA).** Queste reazioni avvengono in presenza di acqua e sono catalizzate da vari fattori quali:

- enzimi (lipasi), già presenti nell'alimento o rilasciati da microorganismi;
- un ambiente acido o basico.

La rancidità idrolitica, detta anche più semplicemente acidità, è propria di quei prodotti da forno con un alto contenuto d'acqua soprattutto se conservati troppo a lungo ed in condizioni non adatte.

La rancidità ossidativa

La rancidità ossidativa può essere considerata come la conseguenza delle reazioni tra l'ossigeno atmosferico e la sostanza grassa, in particolare con gli acidi grassi che la compongono.

Questo tipo di ossidazione avviene in due fasi ben distinte caratterizzate dalla formazione di composti chimici diversi. I primi prodotti dell'ossidazione sono i **perossidi degli acidi grassi** denominati prodotti dell'ossidazione primaria di un lipide. Questi composti sono relativamente stabili e di per sé sono inodori, ma possono decomporsi facilmente dando origine a numerose molecole più piccole come aldeidi e chetoni, denominati prodotti dell'ossidazione secondaria, che sono i veri responsabili dell'aroma di rancido e che producono un incremento del valore della p-Anisidina.

La formazione dei perossidi e successivamente di aldeidi e chetoni, può avvenire attraverso più meccanismi:

- autossidazione;
- fotossidazione;
- reazioni enzimatiche.

L'autossidazione è una reazione di tipo radicalico il cui inizio è catalizzato dalla presenza di ioni metallici, perossidi, calore e radiazioni UV. La fotossidazione invece avviene con un meccanismo diverso in cui intervengono le radiazioni luminose.

Quindi per controllare lo stato di rancidità idrolitica e ossidativa dei prodotti da forno è di fondamentale importanza la determinazione della concentrazione di acidi grassi liberi (FFA), perossidi, aldeidi e chetoni (p-Anisidina) nel prodotto finito e nelle materie prime impiegate nella loro preparazione.

CDRFoodLab®

Il controllo analitico

Nel laboratorio di ricerca CDR ChemicalLab "Francesco Bonicolini" abbiamo cercato di mettere a punto un sistema semplice e veloce per determinare la shelf-life dei prodotti da forno che possa essere utilizzato facilmente dalle aziende alimentari anche sulla linea di produzione.

A questo scopo, impiegando il sistema di analisi **CDR FoodLab®**, è stato realizzato uno studio in cui si è valutata l'avanzamento dello stato di irrancidimento di una serie di prodotti da forno sottoposti a stress termico.

Lo studio

Lo studio è stato condotto su muffin, cornetti, due diverse tipologie di creme di nocciola spalmabili e su biscotti tipo "frollini"; per tutta la durata dello studio tutti questi prodotti sono stati sottoposti ad una temperatura di 50 ±2 °C all'interno di una stufa per accelerare il processo di irrancidimento. Di seguito si riportano i valori nutrizionali ed in particolare i grassi contenuti nei vari prodotti da forno selezionati per lo studio.

Valori medi	Per 100 g
Energia	2252 kJ 539 kcal
Grassi	30,9 g
di cui: acidi grassi saturi	10,6 g
Carboidrati	57,5 g
di cui: zuccheri	56,3 g
Proteine	6,3 g
Sale	0,107 g

Tabella 1. Valori nutrizionali crema spalmabile 1

Valori medi	Per 100 g
Energia	2210 kJ 529 kcal
Grassi	30 g
di cui: acidi grassi saturi	7,5 g
Carboidrati	55 g
di cui: zuccheri	55 g
Proteine	9,2 g
Sale	0,2 g

Tabella 2. Valori nutrizionali crema spalmabile 2

Valori medi	Per 100 g
Energia	2012 kJ 479 kcal
Grassi	19 g
di cui: acidi grassi saturi	4,6 g
Carboidrati	68 g
di cui: zuccheri	22 g
Fibre	2,6 g
Proteine	7,2 g
Sale	0,66 g

Tabella 3. Valori nutrizionali frollini

Valori medi	Per 100 g
Energia	1825 kJ 437 kcal
Grassi	23 g
di cui: acidi grassi saturi	5,1 g
Carboidrati	51 g
di cui: zuccheri	30 g
Fibre	1,5 g
Proteine	5,7 g
Sale	0,75 g

Tabella 4. Valori nutrizionali muffin

Valori medi	Per 100 g
Energia	1727 kJ 414 kcal
Grassi	23 g
di cui: acidi grassi saturi	12,6 g
Carboidrati	40,1 g
di cui: zuccheri	11,5 g
Fibre	4,1 g
Proteine	9,5 g
Sale	0,600 g

Tabella 5. Valori nutrizionali cornetti

Tipo di prodotto	Tipologia di olio o grasso	Percentuale totale di grassi
Crema spalmabile 1	*Olio di palma*	30,9%
Crema spalmabile 2	*Burro di latte anidro* *Burro di cacao*	30%
Frollini	*Olio di girasole* *Burro*	19%
Cornetti	*Margarina vegetale* *Burro* *Olio di girasole*	23%
Muffin	*Olio di girasole* *Olio di cocco* *Burro di cacao*	23%

Tabella 6. Percentuale e tipologia di grassi di ogni prodotto

Un campione di ogni prodotto da forno è stato prelevato dalla stufa ad intervalli regolari e trattato con la metodica di estrazione dei grassi messa a punto nei laboratori CDR per questa tipo di alimenti.

La metodica CDR per l'estrazione del campione è semplice, non comporta alcun rischio per l'operatore e l'impatto ambientale è minimizzato poiché non richiede solventi tossici, costosi smaltimenti di rifiuti o cappe aspiranti.

La metodica di estrazione dei grassi prevede:

- pesare 10g di prodotto (previa triturazione con apposito frullatore, se necessario)
- aggiungere 5 mL EXTRAFLUID (cod. *300133)
- agitare bene
- scaldare con il microonde il composto per favorire lo sciogliersi dei grassi
- centrifugare per circa 3 minuti a almeno 5000rpm

Il surnatante ottenuto (Fig.1) dalla centrifugazione del prodotto trattato, viene utilizzato per effettuare le analisi di Acidità (per gli acidi grassi liberi), Perossidi (per i prodotti dell'ossidazione primaria) e p-Anisidina (per i prodotti dell'ossidazione secondaria) .

Figura 1. Estrazione sostanza grassa con il sistema CDR FoodLab®

Queste analisi sono state effettuate in modo semplice e veloce con il sistema CDR FoodLab® che permette di determinare i parametri in questione sia sugli oli e sui grassi utilizzati come ingredienti, sia sulla materia grassa estratta dai prodotti finiti, come merendine, biscotti, creme spalmabili e prodotti da forno secchi.

Rispetto alle metodiche classiche CDR FoodLab® permette di analizzare micro-quantità di campione. Questa caratteristica fa sì che, per effettuare le analisi, sia sufficiente estrarre una minima quantità (1-2 g) di materia grassa dal prodotto da forno di cui si vuole conoscere lo stato di irrancidimento.

L'utilizzo delle metodiche classiche per l'esecuzione delle stesse analisi sarebbe impensabile, data l'elevata quantità di sostanza grassa che dovrebbe essere estratta per fare l'analisi.

Di seguito si riportano i risultati delle analisi effettuate nel corso del tempo dello studio

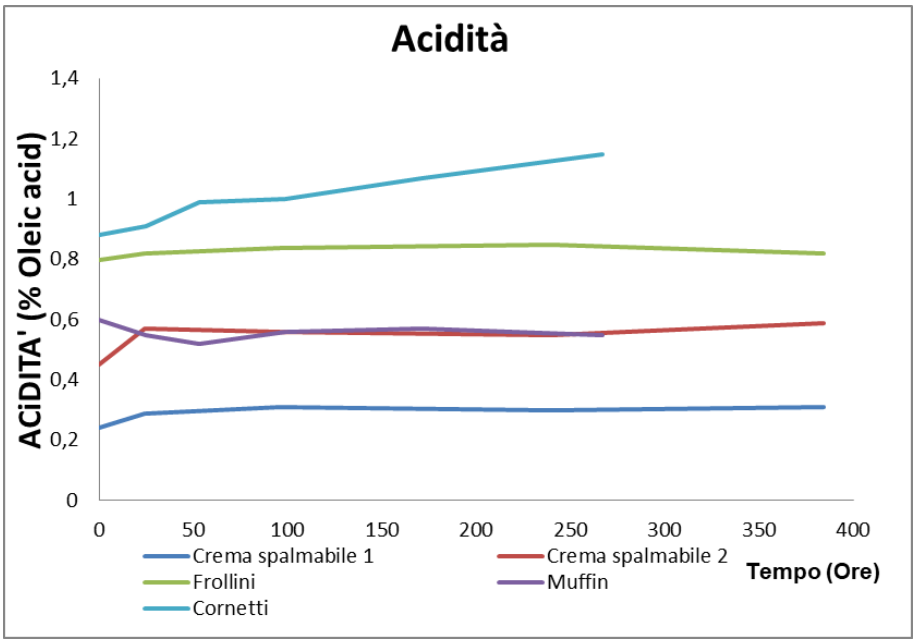

Grafico 1. Analisi dell'acidità nel tempo su crema spalmabile 1, crema spalmabile 2, frollini, cornetti e muffin

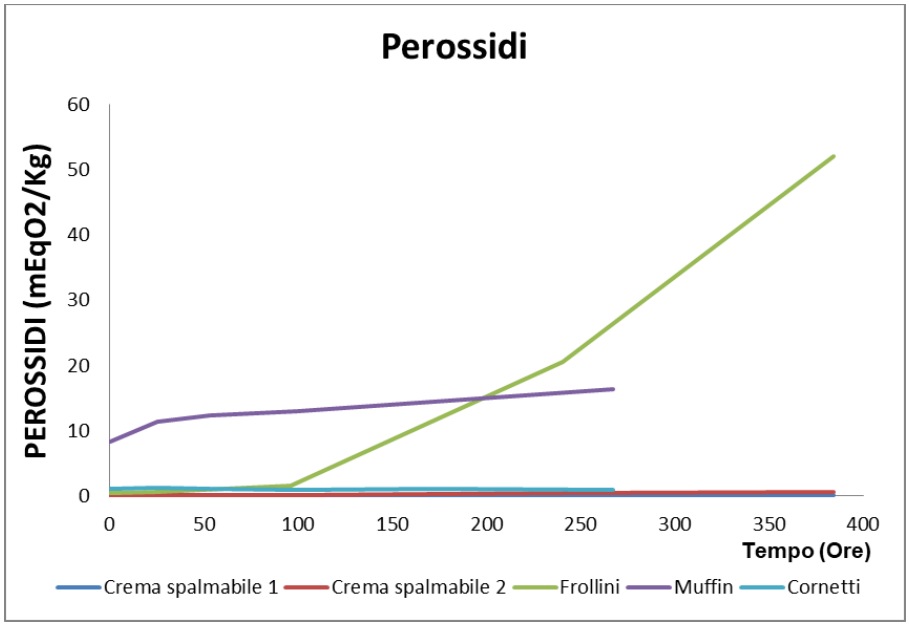

Grafico 2. Analisi dei Perossidi nel tempo su crema spalmabile 1, crema spalmabile 2, frollini, cornetti e muffin

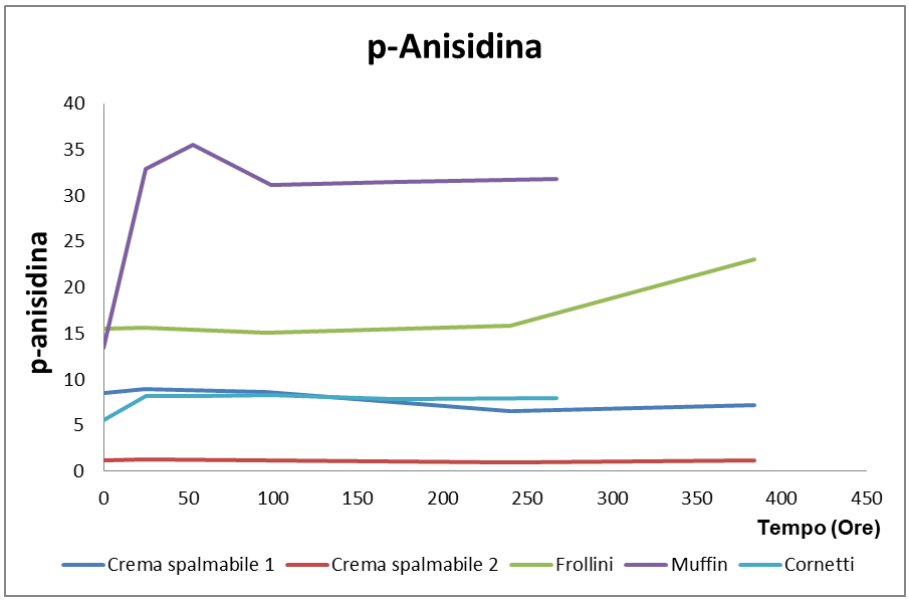

Grafico 3. Analisi della p-Anisidina nel tempo su crema spalmabile 1, crema spalmabile 2, frollini, cornetti e muffin

Analisi dei dati

Come si può notare dai grafici, i campionamenti e quindi le analisi sulle creme spalmabili e sui frollini, rispetto agli altri prodotti, si sono protratte più a lungo, aumentando il tempo tra un prelievo e l'altro. Questo perché si è notato che questi tre prodotti erano particolarmente più stabili degli altri.

Per quanto riguarda l'acidità si è notata una certa stabilità di tutti i prodotti, tranne nel caso dei cornetti, per i quali si è verificato un aumento dovuto probabilmente alla maggior percentuale di umidità del prodotto rispetto agli altri. Le oscillazioni dei valori acidità che si possono vedere nel grafico, attorno a un valore costante, sono da attribuire al fatto che ogni analisi è stata fatta su un campione diverso, visto che è necessario analizzare il prodotto subito dopo l'apertura della confezione e ogni prodotto è confezionato singolarmente.

Analizzando invece i risultati dell'analisi dei perossidi si può notare l'estrema stabilità di entrambe le creme spalmabili e dei cornetti, mentre si nota un leggero aumento dei perossidi sui muffin e una crescita esponenziale sui frollini.

Esaminando i dati della p-Anisidina nel caso delle due creme spalmabili si nota una differenza di valore di questo parametro. La crema spalmabile 2 parte da un valore di p-Anisidina più basso e si mantiene costante nel tempo della prova. La crema spalmabile 1 invece parte invece da un valore di p-Anisidina più elevato per poi diminuire leggermente nella fase finale. Questa diminuzione può essere spiegata da una perdita per volatilità dei prodotti della ossidazione secondaria oppure per reazione chimica degli stessi durante la prova di stress.

Nel caso dei cornetti si nota un aumento del dato della p-Anisidina che, dopo poco tempo, si assesta a un valore costante. Nel caso dei frollini il valore rimane costante fino a circa 200 ore per poi iniziare una salita lineare. I Muffin subiscono un'ossidazione secondaria repentina nella fase iniziale di stress con il dato della p-Anisidina praticamente quasi triplicato in circa 50 ore di stress del prodotto. Tale valore scende di qualche unità nel proseguo della prova di stress. Anche in questo caso, come la crema spalmabile 1, si può ipotizzare una riduzione dovuta a reazione chimica dei composti volatili formatisi.

Conclusioni

Lo stato di irrancidimento di un prodotto finito può essere determinato analizzando acidità, perossidi e p-Anisidina nella materia grassa che lo compone.

Eseguire questo pannello di analisi permette quindi di intraprendere ricerche su come migliorare le qualità e la stabilità nel tempo del proprio prodotto per aumentarne la sua shelf-life.

Estraendo una minima quantità di materia grassa con il sistema messo a punto nei laboratori di ricerca CDR, è possibile determinare la shelf-life di un prodotto finito in modo semplice e veloce con il sistema di analisi CDR FoodLab®. Questo sistema permette di determinare in pochi minuti e in modo semplice i parametri in questione sia sugli oli e sui grassi utilizzati come ingredienti, che su prodotti finiti come merendine, biscotti, creme spalmabili e prodotti da forno secchi con un semplice metodo fotometrico.

Il sistema di estrazione messo a punto da CDR permette di effettuare l'estrazione del campione da analizzare in modo semplice e veloce evitando rischi per l'operatore e l'ambiente.

Con CDR FoodLab® è possibile analizzare anche il lattosio per i prodotti "lactose free", il grado alcolico sul prodotto finito e sulle soluzioni alcoliche, le cosiddette "bagne", utilizzate per la sua conservazione fornendo un pannello completo di analisi utili al controllo di qualità dei prodotti da forno e creme spalmabili. Le analisi si eseguono in maniera semplice e veloce anche sulla linea di produzione senza l'aiuto di personale con esperienza in tecniche di laboratorio.

A differenza delle metodiche classiche o di riferimento non sono previste titolazioni e tempi lunghi di analisi, vetreria, calibrazioni e manutenzioni dello strumento. I risultati sono correlati a quelli dei metodi di riferimento. Con CDR FoodLab® in soli 5 minuti possono essere eseguite le analisi di acidità, perossidi e p-Anisidina sull'olio o grasso come materia prima o su quello estratto dal prodotto finito.

Il sistema di analisi CDR FoodLab® è un valido aiuto per le aziende di tutte le dimensioni che fabbricano prodotti da forno perché rende semplice e veloce il controllo di qualità dalle materie prime al prodotto finito e facilita la ricerca nel miglioramento della shelf-life di questo tipo di prodotto talvolta molto complesso.