

Aplicación de un test colorimétrico al estudio del rendimiento y vida útil en fritura de alimentos precocinados y frescos de aceite de oliva, aceite de girasol y su mezcla

Por Sara Bastida¹, Francisco J Sánchez-Muniz^{1*} y Gemma Trigueros²

¹Departamento de Nutrición. Facultad de Farmacia. Universidad Complutense de Madrid. 28040-Madrid.
Tel.: 34-913941828 / 34-913941810. Fax: 34-913941732. E-mail: frasan@farm.ucm.es

²EDOCUSA. C/ Milán, 38, 28043-Madrid

RESUMEN

Aplicación de un test colorimétrico al estudio del rendimiento y vida útil en fritura de alimentos precocinados y frescos de aceite de oliva, aceite de girasol y su mezcla.

Se compara la vida útil de aceite de oliva, aceite de girasol y una mezcla de ambos utilizados en 40 frituras repetidas de alimentos, la mayoría precocinados y congelados, mediante el test cualitativo colorimétrico "Fritest" y la determinación del color desarrollado por dicho test a 500 nm. (A_{500}) correlaciona muy significativamente ($p < 0.001$) con el material polar, contenido de oligómeros y otros parámetros de la alteración termoxidativa estudiados. El color para el cual debía eliminarse un aceite -3 cruces- se correspondió con una A_{500} de 0,35 y con 25% de material polar y con 12-15% de oligómeros. La vida útil de los aceites (< 3 cruces o $A_{500} < 0,35$) fue de 32 frituras para el aceite de oliva, 22 para el de girasol y 26 para la mezcla. El rendimiento de los aceites se valoró en términos de merma ponderal de alimento, gasto de aceite y cantidad de alimento que pudo ser frito por litro de aceite antes de ser desechado atendiendo $A_{500} < 0,35$ o $A_{500} < 0,4$. El aceite de oliva presentó un rendimiento superior (3,1 kg de alimento/L de aceite) al de girasol y mezcla de aceites (2,23 y 2,64 kg/L, respectivamente). Estos resultados señalan (i) la validez del "Fritest" para la evaluación rápida de la vida útil de aceites de fritura y (ii) el mayor rendimiento y vida útil del aceite de oliva respecto al de girasol o la mezcla de aceites de oliva y girasol en fritura de alimentos la mayoría precocinados y congelados.

PALABRAS-CLAVE: Aceite de girasol – Aceite de oliva – Alimentos prefritos congelados – Fritura – Termoxidación – Test de color.

SUMMARY

Colorimetric test application to the efficiency and shelf-life assessments of olive oil, sunflower oil and their blend used for frying frozen and fresh foods.

The frying-life of olive oil, sunflower oil and a their homogeneous blend used in 40 repeated and discontinuous frying of different food, mostly precooked and frozen foods, were comparatively determined by using the qualitative color test "Fritest" and color developed at 500 nm using this test (A_{500}). These measurements were significantly correlated ($p < 0.001$) to polar material, oligomer content and other thermaloxidation parameters. The color selected to discard the oil -3 crosses- corresponds to A_{500} of 0.35 and to 25% polar material and 10-15% of oligomers. The shelf life (< 3 crosses or $A_{500} < 0.35$) was 32 frying for olive oil, 22 fryings for sunflower oil, and 26 for their blend. The oil efficiency was assessed taking into account the weight decrease of foods, the oil loss, and the amount of food fried (kg food/L oil used) before oil discarding taking into account $A_{500} < 0,35$ o $A_{500} < 0,4$ cut-points. Olive oil presented a better efficiency

(3.1 kg/L) than the sunflower oil and the blend (2.23 and 2.64 kg/L, respectively). Results suggest (i) the validity of the "Fritest" for a rapid evaluation of the alterations of different oils; (ii) the better efficiency and the longer shelf-life of olive oil than sunflower oil and the blend when frying different foods mostly pre-cooked and frozen foods.

KEY-WORDS: Blend oil – Color test – Frozen food – Frying – Olive oil – Sunflower oil – Thermal oxidation.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas han ocurrido importantes cambios culturales y sociales en España y otros países del Area Mediterránea, los cuales han influido marcadamente en la tendencia actual de realizar comidas rápidas y sabrosas, de buscar nuevos alimentos y modificar los hábitos nutricionales ya establecidos. A su vez, el precio creciente de los aceites y particularmente el del aceite de oliva, ha implicado la utilización de otros más baratos, prácticamente desconocidos hace 30-40 años. Por otra parte, la técnica de fritura ha sufrido un considerable cambio en la sustitución progresiva de la clásica sartén por la freidora doméstica o industrial. El encarecimiento de los aceites ha condicionado además, que en bares y restaurantes el aceite se reponga escasamente o se añada aceite sin usar cuando el volumen del mismo disminuye en la freidora por debajo del nivel mínimo necesario para poder freír. Se cumple para fritura aquello que han señalado Trichopoulos y Lagiou (1997) sobre la cultura mediterránea, la cual parece ser el resultado de una conjunción dinámica de lo antiguo con lo nuevo.

En la fritura de alimentos tienen lugar procesos de índole termoxidativa e hidrolítica que llevan a la aparición en el aceite de diferentes compuestos distintos de los que se encuentran originalmente en el aceite de partida (Dobarganes y Márquez-Ruiz, 1998; Romero *et al.*, 1998; Cuesta y Sánchez-Muniz, 2001).

Algunos de estos componentes se han definido como potencialmente tóxicos (Cuesta *et al.*, 1988; López-Varela *et al.*, 1995; Márquez-Ruiz y Dobarganes, 1996), de ahí la importancia de su identificación y cuantificación. En la actualidad la Legislación vi-

gente señala que un aceite debe ser desechado para uso en fritura cuando su alteración supera el contenido del 25% (B.O.E. 1989). Otras legislaciones europeas marcan también como nivel de alteración para desechar un aceite la presencia en el mismo de un 10% de compuestos poliméricos (Firestone, 1996). En Holanda y en otros países la legislación es algo más permisiva y el nivel para eliminar un aceite se sitúa en un 16% de compuestos oligoméricos (Firestone, 1996). Recientemente hemos señalado (Bastida y Sánchez-Muniz, 2001 a) que aunque las concentraciones de Material Polar y de Oligómeros están muy bien correlacionadas, en muchos aceites un 25% de Material Polar se corresponde con una concentración >10% de oligómeros, siendo a nuestro entender esta última medida preferible y más objetiva que la del Material Polar, al menos en los aceites poliinsaturados.

Sin embargo la aplicación de las técnicas específicas para valorar la alteración de los aceites no es factible en los hogares, bares o cafeterías. Por ello, el empleo de test colorimétricos ha sido definido como útil en la determinación rápida de la alteración de aceites de fritura (Dobarganes y Márquez-Ruiz, 1998). Estos autores (Dobarganes y Márquez-Ruiz, 1998) encontraron un bajo número de falsos positivos y negativos en la valoración de aceites de fritura en la comunidad andaluza, utilizando los test de Pevalov, Veri-fry y Oxi-frit.

Dada la tendencia creciente a freír productos precocinados-congelados y el uso creciente para frituras de mezclas de aceites, este estudio pretende mediante un diseño modelo similar al empleado en las cocinas domésticas (i) comparar el rendimiento de dichos aceites basándose en la cantidad de aceite empleado, y alimento frito; (ii) valorar la vida útil mediante una técnica colorimétrica cualitativa rápida de los dos aceites más utilizados en los hogares españoles, aceite de oliva de 0,4° y aceite de girasol y de una mezcla de ellos a partes iguales; (iii) analizar la bondad de la determinación comparando los datos con los de material polar, alteración termoxidativa y compuestos oligoméricos.

2. MATERIAL Y METODOS

2.1. Alimentos y aceites

Con la finalidad que el estudio reflejara de manera bastante fidedigna los hábitos culinarios de fritura en los hogares españoles, se procedió a realizar una encuesta en más de 200 hogares (EDOCUSA SA., datos sin publicar), la cual se comparó con otra realizada por Romero *et al.* (2001) también en alimentos congelados. Se seleccionaron los siguientes productos precocinados de fabricación nacional y de gran consumo en nuestro país: Patatas congeladas y calamares romana (Hipermercados Pryca), croquetas

(La Cocinera, Madrid) empanadillas (Findus-Nestlé España, S.A.), rollitos primavera y filetes de ternera empanados (SánchezRomero, Huelva), barritas de merluza (Frudesa, l'Alcudia, Valencia) y salchichas (Gran Prix, Madrid). También se compraron en un mercado local patatas nuevas, boquerones, pimientos verdes, berenjenas y carne para albóndigas.

Se utilizaron dos de los aceites de mayor consumo en nuestro país, embotellados en recipientes de plástico de un litro: aceite de oliva 0,4° de acidez (Carbonell, Andújar, Jaén, España) y aceite de girasol refinado (Koipesol, Andújar, Jaén, España).

2.2. Condiciones de fritura

Dado que en el estudio de Romero *et al.* (2001) polar friendo alimentos congelados precocinados en diferentes aceites después de 20 frituras no se había superado el nivel del 20% de material se procedió a realizar un total de 40 frituras. Las frituras se realizaron en freidoras de acero inoxidable de 2,5 L de capacidad (Solac, Vitoria) fijando el termostato de la freidora a 180°C. La modalidad de fritura empleada fue la discontinua (una fritura por la mañana y otra fritura por la tarde, dejando enfriar el aceite a temperatura ambiente entre frituras). Cada 10 frituras se adicionó a las freidoras el aceite que había sido absorbido por los alimentos durante las frituras. Dichas frituras se realizaron durante 4 semanas, los días laborables a razón de 10 frituras semanales.

Las patatas crudas y congeladas y los rollitos primavera se frieron durante 6 min, las salchichas durante 2 min y el resto de alimentos durante 4 min. Durante la primera semana se frieron por este orden: Patatas crudas, patatas congeladas, croquetas, empanadillas, rollitos primavera, barritas de merluza, croquetas, salchichas, filetes de ternera empanados, patatas crudas. En la segunda semana: Patatas crudas, croquetas, boquerones, empanadillas, patatas congeladas, barritas de merluza, pimientos verdes enharinados, croquetas, calamares a la romana, berenjenas enharinadas. En la tercera semana: patatas congeladas, croquetas, empanadillas, filetes de ternera empanados, patatas congeladas, barritas de merluza, calamares a la romana, rollitos primavera, croquetas, boquerones. Por último durante la cuarta semana se frieron: Empanadillas, patatas congeladas, croquetas, patatas congeladas, patatas congeladas, barritas de merluza, berenjenas, barritas de merluza, calamares a la romana, albóndigas de carne.

Aunque se fijaron una serie de condiciones experimentales para disminuir el número de variables que influyen en la alteración y vida útil del aceite y poder realizar de forma fiable una comparación entre los aceites, se intentó también simular las condiciones de una cocina familiar donde las raciones no son exactamente pesadas, sino que se acude a lo que el

fabricante indica en el etiquetado o se emplean raciones que se consideran "adecuadas o suficientes" para cuatro personas de patatas, pescado, berenjenas, etc. Así en los alimentos frescos se prepararon y utilizaron las raciones medias señaladas en libros de cocina (patatas 330-500 g), boquerones limpios y rebozados (175-200 g), pimientos verdes rebozados (350-400 g) berenjenas rebozadas (310-380 g), albóndigas de carne (320-340 g).

2.3. Valoración rápida de la alteración

Se eligió el método "Fritest" (Merck). Dicho test cualitativo es sensible a la concentración de compuestos carbonilos (Von Zeddelmann, 1973). Su empleo es sencillo, barato y no requiere conocimientos técnicos especiales. Aproximadamente después de 1 minuto de mezclar en un tubo una medida indicada por el fabricante del reactivo de color con otra cantidad también establecida de aceite a 160-180°C se produce una coloración cuya intensidad depende del grado de alteración del aceite. El método discrimina mediante una escala de color 4 niveles de alteración: Bueno o una cruz (color amarillo claro), aún bueno o dos cruces (color amarillo-verdoso), reemplazar o tres cruces (anaranjado) y muy alterado o cuatro cruces (pardo-anaranjado).

Su comparación con los dos métodos anteriores: cuantificación del material polar y de oligómeros permitirá detectar la bondad de la medida por este método rápido colorimétrico así como la existencia de falsos positivos o falsos negativos.

A fin de hacer más objetiva la lectura obtenida mediante el "Fritest", una vez las muestras estaban a temperatura ambiente, se procedió después de quince minutos a leer espectrofotométricamente la absorbancia a 500 nm (A_{500}), longitud de onda a la cual presentaban las lecturas un máximo de absorbancia. Se tomaron muestras de los aceites en crudo y después de las frituras 5, 10, 20, 30 y 40.

2.4. Determinación de la alteración total.

La alteración total de los aceites se determinó mediante el método oficial (BOE, 1989) basado en el método de Waltham y Wessels (1981). Para ello se pesó 1 g de aceite (con la precisión del mg) y se transfirió a una columna cromatográfica de gel de sílice. La fracción no alterada se separó de la alterada mediante la elución de la primera fracción con una mezcla de hexano/eter dietílico (87:13) en los aceites no usados y 90:10 en los aceites usados (Dobarganes *et al.*, 1984).

La fracción alterada fue eluida posteriormente con eter dietílico. Los extractos se evaporaron a sequedad en rotavapor y atmósfera de nitrógeno hasta peso constante. La bondad de la separación se comprobó aplicando en capa fina alícuotas de ambas

fracciones diluidas en hexano/eter dietílico (peso/vol, 50:1). Las placas se desarrollaron con hexano/eter dietílico/ácido acético 80:20:1 durante 20 minutos y posteriormente se visualizaron las manchas con vapores de yodo. Se comprobó la falta de contaminación con compuestos polares en la fracción no polar mediante cromatografía de alta eficacia con separación por tamaño molecular (HPSEC) o mediante cromatografía en capa fina. Se tomaron muestras de los aceites en crudo y después de las frituras 5, 10, 20, 30 y 40.

Se tomaron muestras de los aceites en crudo y después de las frituras 5, 10, 20, 30 y 40.

2.5. Determinación de componentes específicos de la alteración en los aceites

La concentración de los distintos compuestos polares de la muestra: oligómeros (polímeros + dímeros de triglicéridos), triglicéridos oxidados, se calculó mediante una combinación de las técnicas de cromatografía en columna y HPSEC (Dobarganes *et al.*, 1988, Romero *et al.*, 1995 a). Para ello, la fracción polar aislada, tal como se ha comentado en el apartado anterior, se disolvió en tetrahidrofurano (~20 mg/mL). De esta disolución se inyectaron 20 μ L. La separación cromatográfica se realizó mediante el empleo de dos columnas de 100 y 500 Å conectadas en serie, cuya fase estacionaria son copolímeros de estireno y divinilbenceno. Como fase móvil se utilizó tetrahidrofurano desgasificado con gas helio en régimen isocrático con un flujo de 1 mL/min. La fase móvil y las muestras se filtraron a través de filtros de tamaño de poro 0,45 μ m. Se asumió un factor de respuesta similar para todos los compuestos, tal como fue señalado por Márquez-Ruiz (1989).

2.6. Rendimiento del proceso de fritura y vida útil de los aceites

El rendimiento de los tres aceites empleados en las frituras se evaluó teniendo en cuenta la merma de alimento en relación con su peso en crudo y la disminución del volumen de aceite en las freidoras. También para el cálculo del rendimiento se consideró como valor de referencia 100 al peso máximo total de alimento que pudo freírse con un aceite hasta alcanzar en curvas de regresión el valor crítico de 3 cruces o su equivalente A_{500} . A su vez se calculó la cantidad de alimento que podría freírse por litro de aceite antes de llegar a dicho nivel de alteración.

2.7. Método estadístico

Se estudiaron diferentes ajustes lineal, logarítmico, exponencial, polinómico, cúbico, etc. de las variaciones en el test de color con las variaciones

termoxidativas, de material polar y de oligómeros. Para determinar el punto teórico en el que los aceites debían ser descartados los resultados cualitativos y la lectura espectrofotométrica del "Fritest" se extrapolaron a las curvas de regresión obtenidas para la variación del material polar y de oligómeros. El estudio estadístico se realizó con el programa SPSS para ordenador personal (10ª edición).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis cualitativo de las muestras en crudo mediante "Fritest" correspondió en los tres aceites a muestras sin alterar y calificadas de buena calidad (Tabla I). Las lecturas espectrofotométricas del color desarrollado en los tres aceites fueron bajas y muy similares (Fig. 1). Dichas lecturas se correspondieron con un contenido de material polar próximo al 3,5% en los 3 aceites y correspondientes por tanto a aceites de buena calidad (Lumley, 1988; Arroyo *et al.*, 1992; Dobarganes *et al.*, 1993; Pozo-Diez, 1995; Romero *et al.*, 1998, Sánchez-Muniz *et al.*, 1993).

Los resultados del test cualitativo también detectan la formación creciente de compuestos carbonilos en los tres aceites con el número de frituras, con una mayor alteración del aceite de girasol entre las frituras 5 y 30 (Tabla I). En la fritura 30 los tres aceites fueron catalogados con tres cruces y por tanto, según las instrucciones del test, deberían ser desechados para su uso en fritura. En la fritura 40 el test de color señala que el aceite de girasol y la de la mezcla de aceites estaban muy alterados, mientras que el de oliva continuaba aún en la categoría de alterado (Tabla I). Las lecturas espectrofotométricas corroboran los resultados cualitativos con absorbancias mayores para el aceite de girasol que el de oliva a partir de la fritura 5. La mezcla de aceites como era previsible presentó valores intermedios (Figura 1). La comparación estadística de los ajustes lineales supuso la falta de solapamiento entre ellos, por lo que

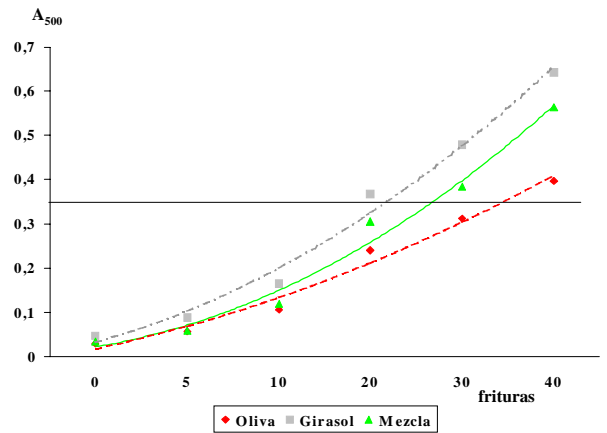


Figura 1
Ajustes logarítmicos de la modificación de la lectura espectrofotométrica a 500 nm (A₅₀₀) del color desarrollado en el test "Fritest" durante 40 frituras de alimentos mayoritariamente congelados, en aceite de oliva, girasol y una mezcla homogénea de ambos aceites. Se detalla el punto al que los aceites debían ser eliminados (A₅₀₀ ≥ 0,350). Para más detalles ver texto.

estadísticamente la evolución de la alteración para los tres aceites debe considerarse diferente significativamente, teniendo el aceite de oliva un comportamiento significativamente mejor en la fritura de alimentos prefritos congelados (Fig. 1, Tabla II). El peor comportamiento del aceite de girasol en comparación con aceite de oliva y otros aceites monoinsaturados ha sido constatado por diferentes autores (Pérez-Camino *et al.*, 1987; Dobarganes *et al.*, 1993; Pozo-Diez, 1995; Bastida y Sánchez-Muniz, 2001b) y se debe en parte a que el aceite de girasol presenta un mayor contenido de ácido linoleico, el cual, como es conocido se degrada a temperaturas de fritura mucho más rápidamente que el ácido oleico de los aceites monoinsaturados.

Durante las frituras de los diferentes alimentos, en su mayoría precocinados congelados, se produce un incremento lineal en los tres aceites tanto de la

Tabla I
Grado de alteración de los aceites de oliva, girasol y mezcla homogénea de ambos aceites utilizados en cuarenta fritura de alimentos, según la escala colorimétrica del "Fritest".

Fritura (número)	Aceite de Oliva	Aceite de Girasol	Mezcla de Aceites
0	+	+	+
5	+	+	+
10	+	++	+
20	++	+++ (++)	++
30	+++	+++	+++
40	+++	+++	+++

+ Color amarillo pálido: Bueno; ++ Color amarillo verdoso: Aún bueno; +++ Color naranja: Renovar; ++++ Color pardo-anaranjado: Muy alterado.

Tabla II
Correlaciones lineales encontradas entre los diferentes índices de alteración para el aceite de oliva, aceite de girasol y la mezcla de aceite de oliva y girasol utilizados en 40 frituras de alimentos

	Aceite de Oliva		Aceite de Girasol		Mezcla de aceites de oliva y girasol	
	"Fritest"	A ₅₀₀	"Fritest"	A ₅₀₀	"Fritest"	A ₅₀₀
Número de frituras	0.957**	0.995**	0.982**	0.996**	0.975**	0.992**
Material Polar	0.946**	0.989**	0.957**	0.948**	0.915**	0.961**
Oligómeros	0.913*	0.987**	0.965**	0.964**	0.923*	0.966**
TGO	0.960**	0.965**	0.903*	0.866*	0.883*	0.942**
Alteración termoxidativa	0.949**	0.991**	0.952**	0.942**	0.911*	0.959**
T/H	0.943**	0.989**	0.887*	0.824*	0.808	0.894*
"Fritest"		0.966**		0.983**		0.980**

*p<0.05; **p<0.01; TGO: Monómeros de triglicéridos oxidados; T/H: Alteración termoxidativa/alteración hidrolítica; A₅₀₀: Lectura espectrofotométrica a 500 nm del color desarrollado por el "Fritest".

lectura cualitativa (Fritest) como de la A₅₀₀ (Tabla II). La variación de la lectura cualitativa y de absorbancia a 500 nm correlacionó significativamente con la del material polar, oligómeros y otros parámetros marcadores de la alteración termoxidativa (Tabla II) en los 3 aceites.

Si se comparan los resultados del "Fritest" con los de la evolución del material polar (Fig. 2 y Tabla I), parece que 3 cruces se corresponden con un nivel aproximado del 25% de compuestos polares y 4 cruces con 30%. Por su parte 2 cruces definirían aproximadamente la alteración de un aceite entre el 12 y el 22% de material polar. En ningún caso se detectaron

falsos positivos y sólo la lectura de la fritura 20 para el aceite de girasol podría considerarse de falso negativo con lo que creemos que el test puede ser útil como herramienta doméstica para orientar sobre cuando debe desecharse un aceite. Según Dobarganes y Márquez-Ruiz (1998) se obtuvieron un alto porcentaje de lecturas correctas utilizando test de color en muestras muy alteradas y para aquellas con material polar menor del 20%.

La comparación del test cualitativo colorimétrico con la evolución de los compuestos oligoméricos (Fig. 3 y Tabla I) es más compleja, aunque de ella puede deducirse que aceites con aproximadamente

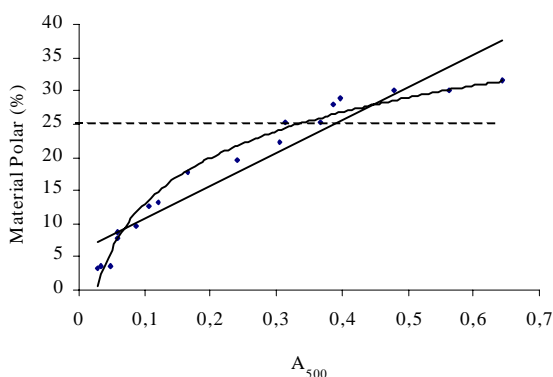


Figura 2

Ajuste lineal (Pendiente lineal) y logarítmica (Pendiente curvilínea) entre la variación de la lectura espectrofotométrica a 500 nm (A₅₀₀) del color desarrollado en el "Fritest" y la variación del material polar durante 40 frituras de alimentos mayoritariamente congelados, en aceite de oliva, girasol y una mezcla homogénea de ambos aceites. La línea discontinua horizontal señala el nivel de 25% de material polar en el cual debe desecharse el aceite.

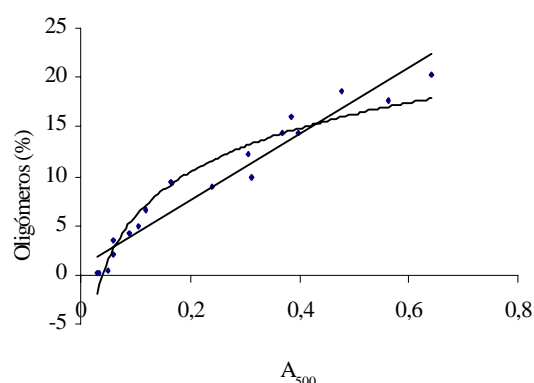


Figura 3

Ajuste lineal (Pendiente lineal) y logarítmica (Pendiente curvilínea) entre la variación de la lectura espectrofotométrica a 500 nm (A₅₀₀) del color desarrollado en el "Fritest" y la variación de los componentes oligoméricos durante 40 frituras de alimentos mayoritariamente congelados, en aceite de oliva, girasol y una mezcla homogénea de ambos aceites. Las líneas discontinuas horizontales señalan los niveles de oligómeros (10% y 16%) en los cuales debe desecharse el aceite.

Tabla III

Ajustes lineales y correlaciones logarítmicas encontrados para la lectura espectrofotométrica del color desarrollado ("Fritest") a 500 nm (A_{500}) con otros índices de alteración en todas las muestras analizadasAjustes lineales ($A_{500} = a + b \cdot X$)

	R	R ²	a	b
Material Polar	0,951	0,904***	-0,081 (-0,145 a -0,017)	0,018 (0,015 a 0,021)
Oligómeros	0,969	0,939***	-0,012 (-0,054 a 0,031)	0,028 (0,024 a 0,032)
TGO	0,850	0,722***	-0,044 (-0,153 a 0,065)	0,046 (0,031 a 0,061)
Alteración Termoxidativa	0,953	0,908***	-0,040 (-0,097 a 0,016)	0,019 (0,015 a 0,022)
T/H	0,822	0,676***	0,016 (-0,085 a 0,118)	0,035 (0,022 a 0,048)
"Fritest"	0,970	0,942***	-0,107 (-0,161 a -0,054)	0,172 (0,149 a 0,196)

*** $p < 0.001$; R: regresión lineal; R²: Regresión lineal al cuadrado; a: intercepción; b: pendiente; TGO: Monómeros de triglicéridos oxidados; T/H: Alteración termoxidativa/alteración hidrolítica. Entre paréntesis intervalo de confianza al 95%.

Correlaciones logarítmicas

	R	R ²
Material Polar	0,988	0,977***
Oligomers	0,969	0,938***
TGO	0,948	0,899***
Alteración Termoxidativa	0,988	0,977***
T/H	0,856	0,732***
"Fritest"	0,909	0,826***

*** $p < 0.001$; R: Ajuste; R²: Ajuste al cuadrado; TGO: Monómeros de triglicéridos oxidados; T/H: Alteración termoxidativa/alteración hidrolítica.

3 cruces presentan un contenido de compuestos oligoméricos superior o similar a 15 mg/100 mg de aceite. Puede afirmarse atendiendo a los datos obtenidos que $A_{500} > 0,350$ corresponderían a aceites alterados y por tanto con más de 25% de material polar (Fig. 2) y lecturas mayores a 0,4 se corresponderían con un contenido de compuestos oligoméricos superior al 15% de compuestos oligoméricos. En la Fig. 1 vemos que la lectura 0,350 se conseguiría aproximadamente en la fritura 32 para el aceite de oliva, 22 para el aceite de girasol y 26 para la mezcla de aceites.

La tabla III presenta los ajustes lineales y logarítmicos encontrados entre A_{500} y los otros índices seleccionados para valorar la alteración termoxidativa cuando se estudiaron juntos los resultados obtenidos en los tres aceites. En todos los casos se encontró una correlación significativa ($p < 0.001$). Lo que sugiere la utilidad del fritest para la valoración rápida de la degradación de los aceites. Croon *et al.*, (1986), Litovsky *et al.*, (1991) han encontrado buenas correlaciones entre tests rápidos de color y los métodos estándar para la determinación de compuestos polares. Sin embargo según Dobarganes y Márquez-Ruiz (1998), en el control de la calidad de los aceites de fritura lo importante no es obtener buenas correlaciones entre métodos sino en seleccionar aquellos métodos que sean capaces de definir si un aceite está o no alterado.

3.1. Rendimiento del proceso de fritura con los tres aceites

Los resultados señalan que la cantidad total de alimento frito y las mermas acontecidas fueron muy similares para los tres aceites (Tabla IV). La disminución del volumen de aceite fue similar en los tres aceites, con algo más de absorción de aceite de girasol por los alimentos congelados en las primeras frituras y más de aceite de oliva en las 20 últimas (Tabla V). Estos datos contrastan con otros obtenidos previamente en fritura de sardinas donde el aceite de girasol engrasaba en mayor cuantía al alimento aportando menores pérdidas de peso (Sánchez-Muniz *et al.*, 1990). Teniendo en cuenta la adición de aceite realizada y el volumen final de las freidoras, la cantidad media absorbida por los alimentos en cada fritura fue de 35-39 g. Cantidades mayores, del orden de 50 g de aceite/fritura, fueron encontradas por Romero (1998) en 20 frituras de congelados. No obstante ese autor tomó para análisis mayores cantidades de muestras de aceite y con mayor frecuencia que en el presente estudio.

La mayor absorción de aceite por los alimentos durante las frituras 20-40 que durante las primeras 20 frituras, es consecuencia de la degradación creciente del aceite, aspecto constatado por nuestro equipo en frituras de patatas (Sánchez-Muniz *et al.*, 1989; Garrido-Polonio *et al.*, 1994) y en fritura de

Tabla IV
Rendimiento del proceso de fritura con aceite de oliva, aceite de girasol y una mezcla homogénea de ambos aceites. Peso de los alimentos antes (inicial) y después (final) de ser sometidos a fritura

	Número de alimentos	Peso inicial (g)	Peso final (g)	% Merma
Aceite de Oliva	40	317,30 ± 68,41	254,36 ± 64,16	20,46 ± 21,77
Aceite de Girasol	40	316,33 ± 68,56	252,08 ± 64,41	21,68 ± 20,12
Mezcla de aceites	40	318,70 ± 65,88	250,08 ± 60,77	23,21 ± 19,02

Los valores son la media ± desviación estándar de los 40 alimentos fritos con cada aceite. No se encontraron diferencias significativas entre aceites.

Tabla V
Rendimiento del proceso de fritura con aceite de oliva, aceite de girasol y mezcla homogénea de ambos aceites. Aceite añadido en las frituras 10, 20, 30 y 40 y gasto de aceite por freidoras entre las frituras 1-20, 20-40 y 1-40

	Aceite añadido (mL)						
	Fritura 10	Fritura 20	Fritura 30	Fritura 40 *	Aceite/1-20 Frituras **	Aceite/20-40 Frituras **	Aceite/ 1-40 Frituras **
Aceite de Oliva	250	400	150	720	32,5	43,5	38
Aceite de Girasol	250	450	150	700	35	42,5	38,8
Mezcla de aceites	250	400	150	600	32,5	37,5	35

* Volumen de aceite que habría que añadir hasta 2,5 L en el supuesto de seguir friendo

** Los valores de estas columnas corresponden al valor medio de aceite añadido por fritura para completar el volumen de la freidora a 2,5 L.

sardinias (Sánchez-Muniz *et al.*, 1990). En casi todos los alimentos, con la excepción de rollitos primavera y empanadillas se produjo una pérdida de peso, es decir la entrada de aceite no compensó las pérdidas de humedad que se producen durante la fritura. Los alimentos que mayores pérdidas tuvieron fueron las patatas (datos no mostrados).

Dado que se frieron en el mismo orden los mismos alimentos y en cantidades prácticamente equivalentes, puede afirmarse que antes de que los aceites alcancen la A_{500} de 0,35 (3 cruces) se podrían freír 10,2 kg de alimentos, la mayoría congelados, con aceite de oliva, aproximadamente 7,1 kg con aceite de girasol y prácticamente 8,3 kg con la mezcla de aceites: estos datos suponen que considerando un rendimiento del 100% para el aceite de oliva, el aceite de girasol y la mezcla tendrían rendimientos del 69,8% y del 81,5% respectivamente (Tabla VI).

Sin embargo los rendimientos son menores para el aceite de girasol y la mezcla cuando se considera el nivel de compuestos oligoméricos, ya que para A_{500} de 0,4 se podría freír 39 veces con aceite de oliva (12,6 kg de alimentos), 30 veces con la mezcla (9,5 kg de alimentos) y 25 veces con el de girasol

(8,0 kg de alimentos) (Tabla VI). Puede calcularse teniendo en cuenta la cantidad de aceite añadido y el número máximo teórico de frituras (antes de llegar a 0,35 o 3 cruces) que por litro de aceite de girasol pueden freírse 2,2 kg de alimentos. Por su lado, el aceite de oliva tendría un rendimiento de 3,1 kg/L. La mezcla se comportó de forma intermedia con un rendimiento de 2,64 kg/L. Por tanto puede deducirse que el mayor rendimiento y menor polimerización en fritura del aceite de oliva contrarrestan en gran medida su precio más caro.

En resumen, la utilización del "Fritest" para estudiar la alteración de tres aceites dio resultados muy aceptables, correlacionando bien la escala de color y la A_{500} con la concentración de material polar, de oligómeros y la alteración termooxidativa en el aceite. El rendimiento del aceite de oliva fue superior al de girasol al considerar la determinación cualitativa y superior al aceite de girasol y la mezcla cuando se realizó la lectura a 500 nm.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido subvencionado por EDOCU-SA, (Artículo 11 UCM, Proyecto número 5280719).

Tabla VI
Rendimiento del proceso de fritura con aceite de oliva, aceite de girasol y mezcla de aceites. Cantidades (g) de alimentos que se han frito hasta llegar al número máximo de frituras teóricamente permitido

	Cantidad absoluta (g)	Rendimiento (% respecto a oliva)	kg alimento/ litros de aceite	Rendimiento (% respecto a oliva)
Aceite de Oliva+	10227	100	3,10	100
Aceite de Oliva *	12621	100	2,23	100
Aceite de Girasol+	7138	69,8	2,64	71,9
Aceite de Girasol *	8028	63,6	3,66	68,6
Mezcla de aceites de Oliva y Girasol+	8331	81,5	2,51	85,2
Mezcla de aceites de Oliva y Girasol*	9487	75,2	2,87	78,4

+Según límite de $A_{500} < 0,35$ (fritura 32 para aceite de oliva, 22 para aceite de girasol y 26 para la mezcla de aceites). * $A_{500} < 0,4$. (fritura 39 para aceite de oliva, 25 para aceite de girasol y 30 para la mezcla de aceites).

BIBLIOGRAFIA

- Arroyo, R., Cuesta, C., Garrido-Polonio, C., López-Varela, S., Sánchez-Muniz, F.J. (1992). High-performance size-exclusion chromatographic studies on polar compounds formed in sunflower oil used for frying. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **69**, 557-563.
- Bastida, S. y Sánchez-Muniz, F.J. (2001). Polar content vs. Oligomer content determination in discarding of edible oils used for frying. *Ann. Nutr. Metab.* **45 Suppl 1**, 387 A.
- Bastida S., Sánchez-Muniz, F.J. (2001 b). Thermal oxidation of olive oil, sunflower oil and a mix of both oils in forty fryings of different foods. *Food Sci. Technol. Int.* **7**, 15-21.
- B.O.É. (1989). Norma de calidad para los aceites y grasas calentados. Número 26, 31 de Enero.
- Croon, L.B., Rogstad, A., Leth, T., Kiutamo, T (1986). A comparative study of analytical methods for quality evaluation of frying fats. *Fette Seifen Anstrichm.* **88**, 87-91.
- Cuesta, C., Sánchez-Muniz, F.J. y Varela G. (1988). Nutritive value of frying fats. En *Frying of Food. Principles, Changes, New Approaches*. Varela, G, Bender, A.E. y Morton, I.D. eds. Ellis Horwood, Chichester, UK, 112-128.
- Cuesta, C., Sánchez-Muniz, F.J. (2001). La fritura de los alimentos. Fritura en aceite de oliva y aceite de oliva virgen extra. En *Aceite de Oliva Virgen: Nuestro Patrimonio Alimentario*. Mataix, J. ed., Universidad de Granada, Puleva Food, Granada, 173-209.
- Dobarganes M.C., Márquez-Ruiz, G. (1998). Regulation of used frying fats and validity of quick tests for discarding the fats. *Grasas y Aceites* **49**, 331-335.
- Dobarganes, M.C., Pérez-Camino, M.C., Gutiérrez González-Quijano, R. (1984). Métodos analíticos de aplicación en grasas calentadas. I. Determinación de ésteres metílicos no alterados. *Grasas y Aceites* **35**, 172-177.
- Dobarganes, M.C., Pérez-Camino, M.C., Márquez-Ruiz (1988). High performance size exclusion chromatography of polar compounds in heated and non-heated fats. *Fat. Sci. Technol.* **90**, 308-311.
- Dobarganes, M.C., Márquez-Ruiz, G., Pérez-Camino, M.C. (1993). Thermal stability and frying performance of genetically modified sunflower seed (*Helianthus annuus* L.) oils. *J. Agric. Food Chem.* **41**, 678-681.
- Firestone, D. (1996). Regulation on frying fat and oil. En *Deep Frying. Chemistry, Nutrition, and Practical Applications*. Perkins, E.G., Rickson, M.D., eds., AOCS Press, Champaign, Illinois, 323-334.
- Garrido-Polonio, M.C., Sánchez-Muniz, F.J., Arroyo, R., Cuesta, C. (1994). Small-scale frying of potatoes in sunflower oil: Thermoxidative alteration of the fat content in the fried product. *Z. Ernährungswiss.* **33**, 267-272.
- Litovsky, J., Korbela, T., Blumenthal, M.M. (1991). Pruebas rápidas para obtener frituras de buena calidad. *Alimentaria* **225**, 97-104.
- Lumley, I.D. (1988). Polar compounds in heated oils. En *Frying of Food. Principles, Changes, New Approaches*. Varela, G., Bender, A.E., Morton, I.D., eds. Ellis Horwoods, Chichester, UK, 166-173.
- Márquez Ruiz, G. (1989). *Evaluación Analítica y Nutricional de Grasas Comestibles Termoxidadas* Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- Pérez-Camino, M.C., Márquez-Ruiz, M.C., Dobarganes, M.C. (1987). Alteración en grasas usadas en fritura. I. Comportamiento de aceites de oliva y girasol en freidoras domésticas. *Grasas y Aceites* **38**, 307-312.
- Pozo-Diez, R.M. (1995). *Estudio del Proceso de Fritura de Alimentos Frescos y Congelados Prefritos. Comportamiento del Aceite de Semilla de Girasol de Alto Contenido en Acido Oleico*. Tesis Doctoral. Universidad de Alcalá de Henares.
- Romero, A. (1998). *Fritura de Patatas y de Alimentos Congelados: Influencia del Tipo de Aceite y de la Modalidad de Fritura en la Formación de Compuestos de Termoxidación y Monómeros Cíclicos*. Universidad Complutense de Madrid.
- Romero, A., Sánchez-Muniz, F.J., Tulasne, C., Cuesta, C. (1995). High-performance size-exclusion chromatographic studies on a high-oleic acid sunflower oil during potato frying. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **72**, 1513-1517.
- Romero, A., Cuesta, C., Sánchez-Muniz, F.J. (1998). Effect of replenishment during deep-fat frying of frozen foods in a sunflower oil and high-oleic acid sunflower oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75**, 161-167.
- Romero, A., Cuesta, C., Sánchez-Muniz, F.J. (2001). Utilización de freidora doméstica entre universitarios madrileños. Aceptación de alimentos congelados fritos en aceite de oliva virgen extra, girasol y girasol alto oleico. *Grasas y Aceites* **52**, 38-44.

- Sánchez-Muniz, F.J., Hernández, I., Cuesta, C. (1989). Estudio de la calidad del aceite extraído de las patatas fritas en aceite de oliva. *Grasas y Aceites* **40**, 399-405.
- Sánchez-Muniz, F.J., Medina, R., Higón, E., Viejo, J.M. (1990). Aceite de oliva y girasol y manteca de cerdo en frituras repetidas de sardinas. Valoración del rendimiento y grado de alteración. *Grasas y Aceites* **41**, 256-262.
- Sánchez-Muniz, F.J., Cuesta, C., Garrido-Polonio, M.C. (1993). Sunflower oil used for frying. Combination of column, gas and high-performance size-exclusion chromatography for its evaluation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **70**, 235-240.
- Trichopoulou, A., Ligiou, P. (1997). Healthy traditional Mediterranean diet: An expression of culture, history and lifestyle. *Nutr. Rev.* **55**, 383-389.
- Von Zeddelmann, H.V. (1973). Probleme Bei der Beurteilung von Ierfetten. *D. Lebensmittel-Rundsch.* **69**, 81-86.
- Walting A.E., Wessels, H.J. (1981). Chromatographic separation of polar and non polar components on frying fats. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **64**, 1329-1330.

Recibido: Enero 2002
Aceptado: Septiembre 2002