

## Control de calidad de las grasas de fritura. Validez de los métodos de ensayos rápidos en sustitución de la determinación de compuestos polares.

Por M.C. Dobarganes y G. Márquez-Ruíz

Instituto de la Grasa. Avda. Padre García Tejero, 4. 41012-SEVILLA

### RESUMEN

**Control de calidad de las grasas de fritura. Validez de los ensayos rápidos en sustitución de la determinación de compuestos polares.**

Se estudia la validez de métodos de ensayo rápido para sustituir la determinación de compuestos polares establecida en la Norma de Calidad de aceites y grasas calentados.

Dos pruebas comercializadas (VERI-FRY y OXIFRIT) y dos pruebas rápidas de laboratorio (PEREVALOV y Solubilidad en Acetona-Metanol 90:10) fueron aplicadas a un elevado número de muestras. Comparando los resultados obtenidos, con el contenido en compuestos polares, el ensayo denominado OXIFRIT dio el menor número de errores aunque la aplicación de cualquiera de las dos pruebas comercializadas contribuiría a mejorar la calidad de las grasas de fritura.

**PALABRAS-CLAVE:** *Compuestos polares — Control de calidad — Ensayos rápidos — Grasa de fritura.*

### SUMMARY

**Quality control of used frying fats. Validity of quick tests to substitute polar compound determination.**

In this paper, substitution of polar compound quantitation by quick tests for discarding used frying fats according to official regulation, is evaluated.

Two commercialized tests (VERI-FRY and OXIFRIT) as well as two laboratory tests (PEREVALOV and Solubility in acetone:methanol 90:10) have been applied. Comparison of the results with those obtained for polar compounds indicated that OXIFRIT was the best quick tests as it gave the minimum percentage of errors. Given the present situation, the application of any of the two commercialized tests would contribute to improve frying fat quality.

**KEY-WORDS:** *Polar compounds — Quality control — Quick tests — Used frying fat.*

## 1. INTRODUCCION

La evaluación de la calidad de las grasas de fritura en el sector de productos fritos de consumo inmediato, muestra la conveniencia de establecer medidas para disminuir el grado de degradación de los aceites y grasas (Dobarganes y Márquez-Ruíz, 1995).

La determinación de compuestos polares establecida en la Norma de Calidad (BOE, 1989) tiene características muy positivas en cuanto a su exactitud y reproducibilidad (Waltking y Wessels, 1981), aunque tiene que ser desarrollada en laboratorios especializados y requiere un período de tiempo de unas 2 horas para conocer el resultado. Su realización es, por tanto, incompatible con las caracterís-

ticas de la fritura en el sector de restauración, que necesita pruebas rápidas para evaluar la calidad de un determinado aceite en uso.

Existe un elevado número de métodos analíticos que pueden sustituir a la cuantificación de compuestos polares y que permiten conocer la calidad de la grasa con mayor rapidez (Stevenson et al, 1984, Melton et al, 1994). Así, por ejemplo, la amplia utilización en laboratorios industriales de la acidez libre o la medida del color de la grasa está bien justificada cuando se ha realizado previamente un estudio para definir la relación entre el método más simple y la determinación de compuestos polares, que permite garantizar el cumplimiento de la Norma de Calidad. Sin embargo, en el sector de preparación de productos inmediatos, incompatible con las mínimas facilidades existentes en un laboratorio, se utilizan métodos subjetivos cuya fiabilidad depende de la habilidad del usuario de la freidora. Los resultados obtenidos en 143 establecimientos demuestran que los criterios normalmente establecidos para desechar la grasa de fritura -color, formación de espuma, presencia de humo, tiempo de uso o mal aspecto del producto frito- no son suficientes, en un elevado número de casos, para mantener la grasa en niveles de calidad aceptables.

Por otra parte, es lógico que la dificultad de controlar la alteración por el usuario, pueda crear ciertos recelos frente a la actuación de los Servicios de Inspección, situación ante la que es necesario aportar soluciones prácticas. En este sentido, la posibilidad que proporcionan las pruebas rápidas comercializadas, que pueden ser realizadas "in situ" por personal no especializado debe ser estudiada en detalle. Su utilización de forma regular por el usuario permitiría utilizar un criterio de mayor objetividad para decidir el momento en que es necesario reemplazar el aceite.

En este trabajo, junto a dos métodos de ensayos rápidos de laboratorio, se estudia la validez de las dos pruebas comercializadas de mayor interés por su rapidez y facilidad de aplicación.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Muestras

Se han utilizado 174 muestras recogidas por los Servicios de Inspección, cuyas características se detallaron en un trabajo previo (Dobarganes y Márquez-Ruíz, 1995).

## 2.2. Determinaciones analíticas

### A) Cuantificación de compuestos polares (%C.P.).-

Se utiliza el método detallado en la Norma de Calidad para aceites y grasas calentadas (BOE, 1989).

### B) Ensayos rápidos para determinar la calidad del aceite de fritura. Se han seleccionado los siguientes ensayos:

1.- *Ensayo de Peralov*. Es la prueba rápida clásica realizada en los laboratorios como método de discriminación entre muestras con alto y bajo nivel de alteración (Meyer, 1979). Su desarrollo práctico se resume a continuación: 1,5 ml de grasa se disuelven en 3,5 ml de una mezcla al 2% de NaOH en alcohol bencílico y n-propanol (1:3), agitando ligeramente la mezcla. Se añaden, a continuación, 0,11 ml de una solución al 0,1% de azul de bromotimol en dioxano, que contiene un 1% de cantidades equimolares de trietanolamina y ácido acético glacial. Después de agitar la mezcla, se valora la coloración que aparece en los primeros 2 minutos. La evolución del color está directamente relacionada con el estado de oxidación de la grasa y permite tener una impresión rápida del nivel de alteración de la muestra. La base de este ensayo, que es la modificación del color de un indicador redox cuando aumenta la cantidad de compuestos de oxidación, es similar a la de los que se describen a continuación como VERI-FRY y OXIFRIT-TEST.

2.- *Ensayo VERI-FRY*. Comercializado por los laboratorios Libra (Libra Lab. INC, New Jersey, USA), consiste en un tubo de plástico conteniendo un gel de color azul al que se añade una cantidad de aceite hasta alcanzar la marca indicada en el tubo. Es el de más sencilla ejecución ya que sólo es necesario adicionar el aceite, agitar y comparar el color obtenido con una escala de colores que indica, a su vez, la alteración de la grasa y, en su caso, la necesidad de reemplazarla.

3.- *Ensayo OXIFRIT*. Comercializado por los laboratorios Merck (Merck S.A., Darmstad, Germany), consta de 2 reactivos que deben mezclarse en un tubo antes de la adición del aceite. Después de la agitación de la mezcla, el color obtenido se compara con una escala de colores que indica el nivel de alteración de la grasa y, en su caso, la necesidad de reemplazarla. La Tabla I resume los cambios de color característicos de las tres pruebas utilizadas, con indicación de los valores en los que se debe desechar la grasa.

4.- *Ensayo de solubilidad en Acetona-Metanol (90:10)*. Se trata de un ensayo simple basado en la insolubilización de los compuestos de polimerización en la mezcla 90% de Acetona y 10% de Metanol a temperatura baja (Tasioula et al, 1990). Su realización práctica se resume a continuación:

Tabla I  
Escala para la evaluación del color  
en los ensayos colorimétricos

PEREVALOV	VERI-FRY	OXIFRIT-TEST
1 - AZUL	1 - AZUL	1 - AZUL
2 - AZUL-VERDE	2 - AZUL-VERDE	2 - AZUL-VERDE
3 - VERDE-AZUL	3 - VERDE CLARO	3 - VERDE*
4 - VERDE*	4 - VERDE	4 - VERDE-OLIVA
5 - VERDE-OLIVA	5 - VERDE-OLIVA*	
6 - OLIVA		
7 - OLIVA-MARRON		
8 - MARRON-ROJIZO		

\* Valor para el que debe desecharse la grasa.

1 g de grasa se disuelve en 20 ml de la citada mezcla y se deja enfriar en frigorífico (4-6°C) durante 12 horas. La aparición de precipitado amarillento, correspondiente a los compuestos de polimerización, indica la necesidad de desechar la grasa.

La prueba es de muy rápida realización, aunque necesita un período de tiempo largo para conocer el resultado. No obstante, es muy compatible con las características del sector de restauración ya que puede aplicarse de forma rutinaria al final del día y obtener el resultado a la mañana siguiente. Por otra parte, es muy útil para aceites, ya que existe muy buena correlación entre la cantidad de polímeros y los compuestos polares, aunque presenta inconveniente en el caso de grasas que contengan triglicéridos sólidos que precipiten a la temperatura del ensayo.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

Las tablas II a IX resumen los resultados obtenidos para las cuatro pruebas rápidas aplicadas. De las 174 muestras analizadas, se han incluido sólo las 68 para las que se obtienen resultados falsos en algunas de las pruebas aplicadas, como se explica posteriormente.

Para las 3 primeras pruebas, Peralov (PV), Veri-Fry (VF) y Oxifrit-test (OF), se recomienda desechar la grasa para los valores 4, 5 y 3 respectivamente, mientras que la prueba de solubilidad (S) indica la necesidad de reemplazar la grasa cuando se obtiene un precipitado, indicado en las tablas como +. En la primera columna se ha incluido el porcentaje de compuestos polares para facilitar el análisis de la validez de las pruebas. No ha sido posible aplicar todas las pruebas a todas las muestras por no disponer de suficiente aceite, pero en todos los casos se han analizado un número significativo.

Tabla II  
Provincia de Almería. Resultados obtenidos para las muestras en las que se detectó algún error

MUESTRA	C.P. (%)	PV	VF	OF	S
A-2	30,1	2a	4a	2a	
A-3	23,1	2	5b	2	
A-6	14,5	1	4	1	+b
A-12	15,1	2	5b	2	
A-23	42,7	5	4a		+
A-25	17,2	4b	5b		+b

a: Falso negativo; b: Falso positivo.

Tabla III  
Provincia de Cádiz. Resultados obtenidos para las muestras en las que se detectó algún error

MUESTRA	C.P. (%)	PV	VF	OF	S
C-2	28,6	2a	5	1a	+
C-4	23,8	5b	5b	3b	
C-5	22,5	1	5b	1	-
C-7	49,7	3a	5		+
C-8	17,9	2	5b	2	
C-13	33,4	3a	6		+
C-22	41,9	3a	4a		+

a: Falso negativo; b: Falso positivo.

Tabla IV  
Provincia de Córdoba. Resultados obtenidos para las muestras en las que se detectó algún error

MUESTRA	C.P. (%)	PV	VF	OF	S
CO-6	15,6	2	4	4b	
CO-7	12,8	4b	5b		+b
CO-9	32,9	3a	4a		
CO-11	20,7	3	5b		
CO-14	11,4	3	5b	2	
CO-21	33,8	3a	5	3	+
CO-22	36,4	3a	4a		+
CO-23	33,1	3a	5	2a	+
CO-25	24,3	3	5b	2	-
CO-26	36,5	3a	5	3	+

a: Falso negativo; b: Falso positivo.

Tabla V  
Provincia de Granada. Resultados obtenidos para las muestras en las que se detectó algún error

MUESTRA	C.P. (%)	PV	VF	OF	S
G-4	20,8	2	5b	2	-
G-6	29,7	2a	5	2a	+
G-8	17,3	2	5b	2	
G-9	27,6	3a	5		+
G-11	37,5	2a	3a		+
G-15	16,5	2	5b	1	
G-16	25,2	2a	5	2a	
G-21	35,1	2a	4a	3	+
G-22	20,5	4b	3		+b

a: Falso negativo; b: Falso positivo.

Tabla VI  
Provincia de Huelva. Resultados obtenidos para las muestras en las que se detectó algún error

MUESTRA	C.P. (%)	PV	VF	OF	S
H-3	33,8	3a	5	3	
H-8	34,0	3a			TG
H-9	34,7	2a			
H-10	25,5	2a			
H-11	36,0	2a	5	3	
H-12	29,2	2a			
H-22	12,1	2	4	1	+b
H-25	42,8	4	4a	3	
H-27	20,3	3	5b	2	

a: Falso negativo; b: Falso positivo

TG: precipitado contiene triglicéridos saturados.

Tabla VII  
Provincia de Jaén. Resultados obtenidos para las muestras en las que se detectó algún error

MUESTRA	C.P. (%)	PV	VF	OF	S
J-1	21,1	4b	5b		+b
J-4	12,6	3	5b		
J-6	26,4	3a	4a		
J-15	9,8	3	5b	1	
J-19	23,6	4b	5b		
J-20	22,7	2	5b	2	
J-23	22,2	2	-5b	2	+b
J-25	28,9	4	3a		+
J-26	25,6	2a	3a		+

a: Falso negativo; b: Falso positivo.

Tabla VIII  
**Provincia de Málaga. Resultados obtenidos para las muestras en las que se detectó algún error**

MUESTRA	C.P. (%)	PV	VF	OF	S
M-1	50,2	4	4a		
M-2	16,0	3	5b		
M-4	35,2	2a	3a		
M-5	30,5	2a	3a	2a	
M-13	25,8	3a	5	2a	
M-15	21,0	2	5b	2	
M-17	10,4	3	5b	2	
M-18	12,5	2	5b	1	
M-21	16,1	2	2		+b
M-22	39,1	3a	4a		+
M-24	29,5	4	4a		+

a: Falso negativo; b: Falso positivo.

Tabla IX  
**Provincia de Sevilla. Resultados obtenidos para las muestras en las que se detectó algún error**

MUESTRA	C.P. (%)	PV	VF	OF	S
S-2	16,3	2	5b	3b	-
S-3	43,5	3a	5	3	TG
S-4	33,1	3a	5	3	TG
S-6	20,5	1	2		+b
S-8	29,6	2a	4a	2a	+
S-9	37,0	2a	5	2a	+
S-10	29,0	2a	5	2	

a: Falso negativo; b: Falso positivo.

TG: precipitado contiene triglicéridos saturados.

Los resultados indican que, en general, el valor obtenido mediante las pruebas rápidas aumenta de forma directa con la cantidad de compuestos polares. Sin embargo, en relación con los objetivos de este estudio, no resulta de tanto interés establecer la relación entre los valores obtenidos en las pruebas colorimétricas y la cantidad de compuestos polares, como analizar la capacidad de las mismas para estimar el momento en que el aceite debe ser desechado. (Croon et al, 1986).

En general, la situación ideal sería que las pruebas proporcionaran valores inferiores a los establecidos para reemplazar la grasa, cuando el porcentaje de compuestos

polares sea inferior a 25 y que, por el contrario, se obtuvieran los valores establecidos para reemplazar la grasa o superiores cuando el porcentaje de compuestos sea superior a 25.

Sin embargo, las pruebas no están exentas de errores, que se indican en las tablas con las letras **a** y **b**. Como puede observarse en las tablas, los errores o resultados falsos indican que no hay coherencia entre el resultado del % de compuestos polares y el valor obtenido para el ensayo rápido. Es importante señalar que pueden ser de dos tipos con muy distinta significación:

- RESULTADOS FALSOS Y NEGATIVOS, denominados con la letra **a**. En este caso, la prueba rápida es negativa e indica que no es necesario desechar el aceite, mientras que el % de compuestos polares es superior a 25. En concreto, el usuario estaría manteniendo el aceite por encima del límite permitido.
- RESULTADOS FALSOS Y POSITIVOS, denominados con la letra **b**. En este caso, la prueba rápida es positiva e indica que es necesario desechar el aceite, mientras que el % de compuestos polares es inferior a 25. En concreto, el usuario estaría desechando el aceite sin que fuera necesario.

Puesto que, como se ha indicado, el objetivo de este estudio es seleccionar una prueba rápida que sea de utilidad para controlar el momento en que el aceite debe ser desechado, la selección debe basarse en dos aspectos:

- 1.-El número de errores o resultados falsos obtenidos. Lógicamente, la mejor prueba sería aquella que proporcionara un mayor porcentaje de resultados correctos y, en consecuencia, menor porcentaje de errores.
- 2.-El tipo de error (falso negativo o falso positivo) obtenido con la prueba. En este caso, la apreciación es menos objetiva. La selección de una prueba que diera principalmente falsos positivos perjudicaría, en ocasiones, los intereses del usuario de las freidoras, mientras que la que diera resultados falsos negativos conduciría, en algunos casos, al incumplimiento de la Norma de Calidad.

La tabla X resume los resultados generales obtenidos en las cuatro pruebas rápidas, donde se han incluido entre paréntesis los porcentajes de resultados correctos y falsos. Como puede observarse en todos los casos se obtuvo más de un 70% de resultados correctos. La prueba basada en la solubilidad del aceite en acetona/metanol proporciona el menor porcentaje de errores (10,6%). Sin embargo la aplicación está limitada a aceites que no contengan triglicéridos que coprecipitan en la mezcla de disolventes a la temperatura de 4-6°C. Como se indica en la nota inferior de la tabla, diecisiete de las muestras (20%) contenían triglicéridos que coprecipitan con los polímeros, muestras de las que no es posible deducir ninguna conclusión. Ello significa que la prueba no sería de aplicación en los establecimientos que utilicen grasa para

freír o que introduzcan en el baño de fritura productos prefritos en grasas saturadas que se diluyen en el baño durante la preparación final del producto (Pérez-Camino et al, 1991).

Tabla X  
Evaluación de la validez de las pruebas rápidas

	PEREVALOV	VERI-FRY	OXIFRIT	SOLUBILIDAD
TOTAL	174(100)*	157(100)	60(100)	85(100)**
RESULTADOS CORRECTOS	134(77,0)	116(73,9)	48(80,0)	59(69,4)
C.P.< 25%	27(15,5)	28(17,8)	14(23,3)	30(35,3)
C.P.> 25%	107(61,5)	88(56,1)	34(56,7)	29(34,1)
RESULTADOS FALSOS	40(23,0)	41(26,1)	12(20,0)	9(10,6)
C.P.< 25% (Falso +)	7 (4,0)	24(15,3)	3 (5,0)	9(10,6)
C.P.> 25% (Falso -)	33(19,0)	17(10,8)	9(15,0)	0 (0)

\* Los valores entre paréntesis son porcentajes sobre el total de muestras analizadas en cada caso.

\*\* 17 muestras no pudieron ser evaluadas por contener triglicéridos que precipitan a la temperatura del ensayo.

Entre las pruebas comercializadas, la denominada como OXIFRIT proporcionó el mínimo número de resultados falsos y, en consecuencia, sería la más aconsejable en base al criterio del número total de errores, aunque las diferencias entre las dos pruebas no son sustanciales.

Respecto al tipo de errores obtenidos, la prueba VERI-FRY proporcionó un número similar de resultados falsos positivos y negativos mientras que con la OXIFRIT se obtuvieron fundamentalmente falsos negativos.

Un análisis más detallado de los resultados falsos se recoge, finalmente, en la tabla XI, donde se han distribuido los errores en diferentes tramos dependiendo del contenido en compuestos polares de las muestras. Junto al número total de errores, es igualmente interesante analizar su distribución ya que, lógicamente, sería deseable que la mayoría estuvieran concentrados en torno al 25% de compuestos polares.

Los resultados indican el número total de resultados falsos obtenidos para las 3 pruebas colorimétricas y, entre paréntesis, sus porcentajes sobre el total de muestras analizadas. Puede observarse que en las dos primeras pruebas, PEREVALOV Y VERI-FRY, se han obtenido valores falsos incluso para cantidades de compuestos polares superiores al 40% y, en todas las pruebas, existe algún valor falso para valores de compuestos polares inferiores al 20%. No se ha podido establecer, sin embargo, ninguna característica química de la muestra (acidez, polí-

meros, compuestos de oxidación, etc) que justifique estos errores extremos. La prueba OXIFRIT, por otra parte, es la que concentra un mayor porcentaje de resultados falsos en los tramos comprendidos entre el 20 y 30% de compuestos polares, es decir, alrededor del límite establecido en la norma de calidad de los aceites y grasas calentados.

Tabla XI  
Validez de las pruebas para diferentes tramos de compuestos polares

RESULTADOS FALSOS	PEREVALOV	VERI-FRY	OXIFRIT
TOTALES	40 (23,0)	41 (26,1)	12 (20,0)
C.P.< 20%	2 (1,1)	12 (7,6)	2 (3,3)
20<C.P.< 25	5 (2,9)	12 (7,6)	1 (1,7)
25<C.P.< 30	12 (6,9)	5 (3,2)	5 (8,3)
30<C.P.< 40	18 (10,4)	8 (5,1)	4 (6,7)
C.P.> 40	3 (1,7)	4 (2,6)	0 (0)

En resumen puede concluirse que, aunque es inevitable un mínimo número de errores, con cualquiera de las dos pruebas comercializadas, se conseguiría una mejora de la calidad de las grasas de fritura. Por otra parte, sería más aconsejable introducir la prueba OXIFRIT que proporcionó un porcentaje menor de errores y una mayor concentración de los mismos en torno al 25% de compuestos polares.

La aplicación por los Servicios de Inspección de cualquiera de ambas pruebas, contribuiría a conseguir los siguientes objetivos:

- Conocer directamente las ventajas y fiabilidad de las pruebas como complemento a la determinación de compuestos polares realizada en laboratorio.
- Introducir al usuario de la freidora en el uso de pruebas sencillas y recomendar su utilización de forma regular.
- Iniciar las bases para establecer una prueba de consenso entre la Administración y los usuarios de freidoras.

## AGRADECIMIENTO

A D<sup>a</sup> Mercedes Giménez Chico-Ganga por el excelente trabajo realizado tanto en el desarrollo experimental como en el resumen de datos iniciales y resultados.

A la Junta de Andalucía por la financiación aportada.

A las Delegaciones provinciales de Inspección por su colaboración en la toma de muestras y obtención de información y, especialmente a D. Angel Pérez Navarro y D<sup>a</sup> Ana Pablos, de los Servicios de Inspección del Consumo de la Junta de Andalucía, que intervinieron muy eficazmente en la coordinación de este estudio.

**BIBLIOGRAFIA**

- Boletín Oficial del Estado nº 26, de 31 de Enero de 1989.
- Croon, L.-B., Astri Rogstad, Leth, T. and Kiutamo, T. (1986).- "A Comparative Study of Analytical Methods for Quality Evaluation of Frying Fat".- *Fette Seifen Anstrichm.*, **88**, 87-91.
- Dobarganes, M.C. y Márquez-Ruiz, G. (1995).- "Calidad de las grasas de fritura en el sector de restauración en Andalucía".- *Grasas y Aceites* **46**, 115-120.
- Litovisky, J., Korbela, T. y Blumenthal, M.M. (1990).- "Pruebas rápidas para obtener frituras de buena calidad".- *Alimentaria* nº225, 91/97.
- Melton, S.L., Sajida, J., Sykes, D. and Trigiano, M.K. (1994).- "Review of Stability Measurements for Frying Oils and Fried Food Flavor".- *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **71**, 1301-1308.
- Meyer, H. ( 1979 ).- "Eine neue und einfache Schenellmethode zur Erfassung des oxidativen Zersetzungsgrades thermisch belasteter Fette".- *Fette Seifen Anstrichm.* **81**, 524-533.
- Pérez-Camino, M.C., Márquez-Ruiz, G., Ruiz-Méndez, M.V. and Dobarganes, M.C. (1991).- "Lipid Changes during Frying of Frozen Prefried Foods".- *J. Food Sci.*, **56**, 1644-1647.
- Stevenson, S.G., Vaisey-Genser, M. and Eskin, N.A.M. (1984).- "Quality Control in the Use of Deep Frying Oils".- *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **61**, 1102-1108.
- Tasioula-Margari, M., Komaitis, M. and Kontominas, M.G. (1990).- "Investigation by Fractional Crystallization of Classes of Compounds formed during Frying of Vegetable Oils".- *Food Chem.* **36**, 295-304.
- Walking, A.E. and Wessels, H. (1981).- "Chromatographic separation of polar and non-polar components of frying fats".- *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **64**, 1329-1330.

Recibido: Marzo 1995

Aceptado: Abril 1995