



Departamento de Química Analítica
FACULTAD DE FARMACIA
UNIVERSIDAD DE SEVILLA



ALTERACIONES DE LOS ACEITES VEGETALES DURANTE LA FRITURA



TRABAJO FIN DE GRADO

Alumna: María Lázaro Vela

Tutoras: María Teresa Morales Millán y Noelia Tena Pajuelo

Universidad de Sevilla
Facultad de Farmacia
Grado en Farmacia
Departamento de Química Analítica



ALTERACIONES DE LOS ACEITES VEGETALES DURANTE LA FRITURA

TRABAJO FIN DE GRADO

Revisión Bibliográfica

Alumna: María Lázaro Vela

Tutoras: María Teresa Morales Millán y Noelia Tena Pajuelo

Sevilla, febrero 2018

RESUMEN

En los últimos años, la producción y el consumo de aceites vegetales (palma, soja, colza, girasol, etc.) ha aumentado considerablemente, tanto para su uso en crudo como en procesos de cocinado; es el caso de la fritura.

Los aceites vegetales son líquidos naturales que se extraen de las plantas cuyos componentes mayoritarios son los triglicéridos, que representan un 95%-99% de su composición total, además de contener otros componentes minoritarios, en su mayoría no glicéridos, como fenoles, alcoholes, tocoferoles y compuestos volátiles. Los triglicéridos están formados por la combinación de ácidos grasos y glicerina mediante enlaces ésteres. Los ácidos grasos pueden ser saturados o insaturados, y su proporción en los aceites vegetales es lo que determina principalmente su estabilidad y propiedades, y lo que diferencia a los distintos aceites. Algunos pueden consumirse crudos (aceite de oliva virgen) mientras que otros solo se consumen tras ser sometidos a refinación (aceite de girasol).

La fritura es uno de los procesos de preparación de comida más comunes. De manera natural, los aceites vegetales pueden sufrir autooxidación y fotooxidación, pero es durante este proceso, debido a las altas temperaturas (superiores a 180°C), cuando se producen grandes alteraciones químicas como consecuencia de las reacciones de termooxidación, polimerización e hidrólisis que tienen lugar, y que derivan a la formación de compuestos no deseados, alterando las características organolépticas y la calidad de los aceites.

Para determinar el momento en que el aceite de fritura debe ser descartado existen una serie de métodos analíticos, entre los que destacan los "test rápidos". El método oficial consiste en la determinación de compuestos polares, mediante separación por absorción, que debe tener un valor inferior al 25% de la composición total. Sin embargo, cabe destacar que a pesar de este límite legislativo, los aceites son descartados por los consumidores en base a su percepción sensorial cuando apenas presentan un aumento del 5% en su composición polar.

Palabras clave: termooxidación, fritura, compuestos polares, aceites vegetales, tests rápidos.

ABSTRACT

In recent years, the production and consumption of vegetable oils (palm, soybean, rapeseed, sunflower, etc.) has increased considerably, both for its use in crude and in cooking processes, as frying.

Vegetable oils are natural liquids extracted from plants whose major components are triglycerides, which represent 95% -99% of its total composition, as well as containing other minor components, mostly non-glycerides, such as phenols, alcohols, tocopherols and volatile compounds. Triglycerides are formed by the combination of fatty acids and glycerin through ester bonds. Fatty acids can be saturated or unsaturated, and their proportion in vegetable oils mainly determines their stability and properties, also differentiating different oils. Some of them can be consumed raw (virgin olive oil) while others are only consumed after being subjected to refining (sunflower oil).

Frying is one of the most common food preparation processes. Naturally, vegetable oils can undergo autooxidation and photooxidation, but it is during this process, due to the high temperatures (above 180°C), that large chemical changes occur as a result of the thermooxidation, polymerization and hydrolysis reactions that take place, and which derive to the formation of undesirable compounds, altering the organoleptic characteristics and the quality of the oils.

To determine the time when the frying oil should be discarded there are a number of analytical methods, among which the "rapid tests" stand out. The official method consists on the determination of polar compounds, by means of separation by absorption, which must have a value lower than 25% of the total composition. However, it should be noted that, despite this legislative limit, the oils are discarded by consumers according to their sensory perception as soon as they present an increase of 5% in their polar composition.

Key words: thermooxidation, frying, polar compounds, vegetable oils, rapid tests.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. PRODUCCIÓN Y CONSUMO MUNDIAL DE ACEITES VEGETALES	1
1.2. COMPOSICIÓN DE LOS ACEITES VEGETALES	4
1.2.1. Componentes mayoritarios	4
1.2.1.1. Tipos de ácidos grasos	5
1.2.1.2. Ácidos grasos predominantes en los aceites vegetales	5
1.2.2. Componentes minoritarios	7
1.3. PROCESADO DE LOS ACEITES VEGETALES	9
1.3.1. Refinación química o alcalina	9
1.3.2. Refinación física	9
1.4. ALTERACIONES GENERALES DE LOS ACEITES VEGETALES	9
1.5. PROCESOS DE DEGRADACIÓN DURANTE LA VIDA ÚTIL DEL ACEITE	10
1.5.1. Autooxidación	10
1.5.2. Fotooxidación	12
1.6. PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN	12
1.6.1. Compuestos de oxidación primarios	12
1.6.2. Compuestos de oxidación secundarios	13
	14
2. OBJETIVOS	
3. METODOLOGÍA	15
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
4.1. FRITURA	16
4.1.1. Tipos de fritura	18
4.1.1.1. Fritura continua	18
4.1.1.2. Fritura discontinua	19
4.1.2. Reacciones químicas	19
4.1.2.1. Oxidación	21
4.1.2.1.1. Termooxidación	22
4.1.2.2. Hidrólisis	23
4.1.2.3. Polimerización	26
4.1.2.4. Interacciones químicas entre el alimento y el aceite de fritura	27

4.2. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAR LA CALIDAD DE LOS ACEITES DE FRITURA Y ALIMENTOS FRITOS	28
4.2.1. Métodos basados en la determinación de propiedades físicas del aceite	29
4.2.1.1. Tests rápidos	31
4.2.2. Análisis sensorial del aceite y del alimento frito	32
5. CONCLUSIONES	33
6. BIBLIOGRAFÍA	34

1. INTRODUCCIÓN

El consumo de aceites vegetales está muy extendido en la sociedad de múltiples formas. Los aceites son consumidos tanto crudos en aliños como en alimentos tras procesos de cocinado (fritura, asado, horneado...). La utilización y consumo de estos aceites ha ido cambiando con el tiempo según distintos criterios como la facilidad de producción, utilidades culinarias, propiedades saludables, etc.

1.1. PRODUCCIÓN Y CONSUMO MUNDIAL DE ACEITES VEGETALES

Aunque en España el aceite de oliva siga siendo el aceite vegetal más consumido, y a pesar de que su ingesta ha aumentado considerablemente a nivel mundial en los últimos años, el consumo de otros aceites vegetales en países más poblados como es el caso de Malasia, Indonesia, China, India o Estados Unidos, coloca como principal aceite vegetal consumido a nivel mundial al aceite de palma, seguido del de soja, colza y girasol.

Lo que hace al aceite de palma liderar frente al resto es su mayor productividad por unidad de superficie, un menor coste y una gran variedad de usos. Además, a partir de su fruto, no solo se obtiene el aceite de palma, sino también el aceite de palmiste. La mayor producción de este aceite se concentra en Indonesia y Malasia, siendo el primero el mayor productor y consumidor (Murcia, 2010).

En los últimos 6 años, la producción y consumo general de aceites vegetales (palma, soja, colza, girasol, palmiste, maní, algodón, coco y oliva) se ha visto aumentada, predominando el aceite de palma y soja que representan el 65% del total de aceites vegetales, y junto con los aceites de colza, girasol y palmiste abarcan el 90% de la producción mundial. A pesar de este aumento general, y como puede observarse en las Figuras 1 y 2 (Calzada, 2014; Calzada y Terré, 2017; USDA, 2018), cabe destacar que el aumento en la producción ha sido levemente inferior al del consumo: 21,7% frente al 22,6% (Calzada y Terré, 2017). La enorme cantidad de usos que presentan los aceites vegetales justifican este aumento de demanda, destacando las aplicaciones culinarias de los cuatro principales (palma, soja, colza y girasol).

El aceite de palma tiene un uso muy importante a nivel gastronómico ya que es usado tanto para freír como para comer en crudo, además de ser utilizado en la producción de mantequillas y margarinas, o formando parte de helados. También puede usarse como colorante o pigmento en los alimentos.

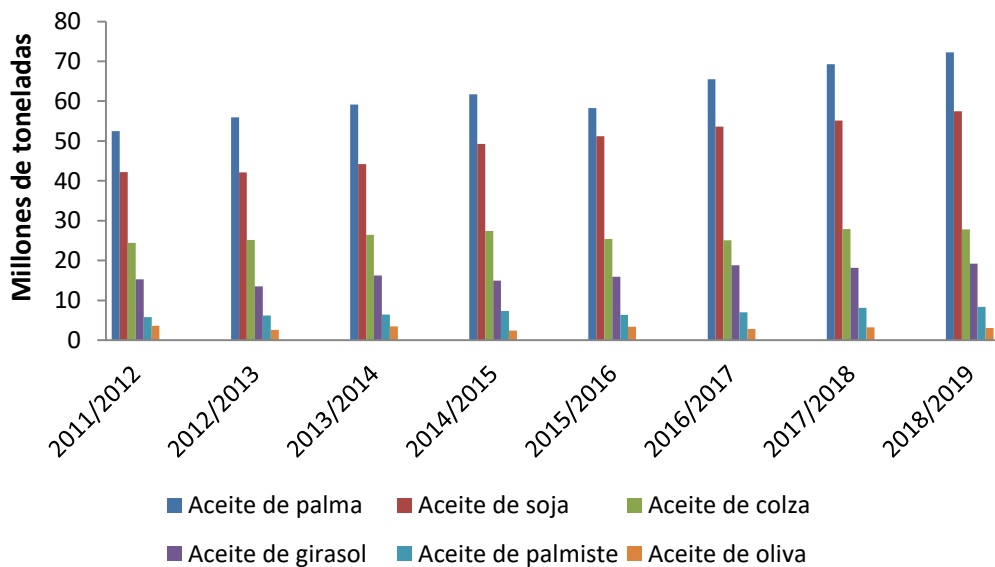


Figura 1. Representación del aumento de la producción mundial de aceites vegetales.

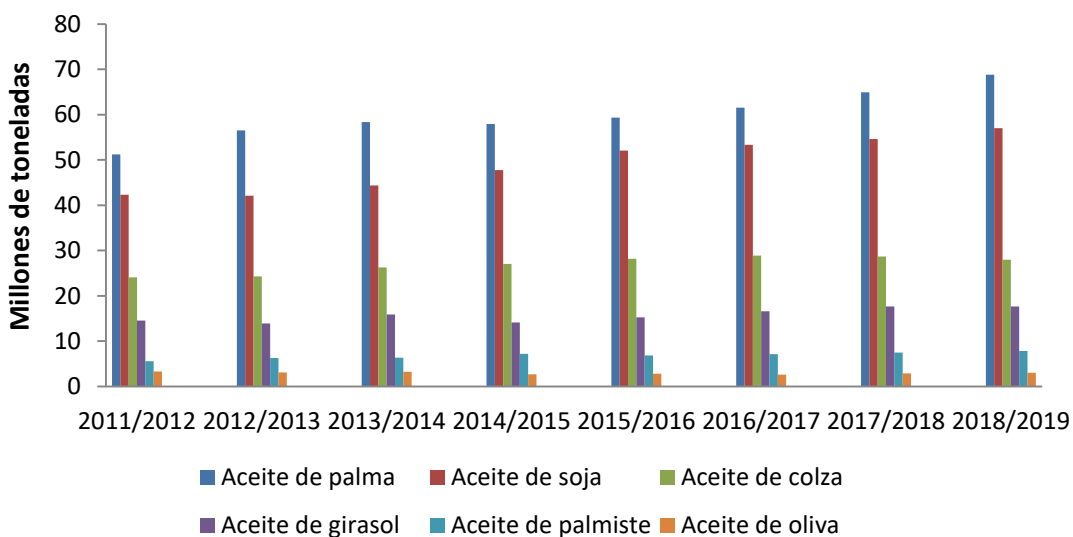


Figura 2. Representación del aumento del consumo mundial de aceites vegetales.

El aceite de soja refinado también admite usos comestibles como cremas para café, como aceite de cocina, base de leches, margarina, mantequillas, aderezo de ensalada, repostería y empanadas y otros usos medicinales, como la fabricación de antibióticos. Además, por otro lado, a partir del aceite crudo se obtienen la lecitina que puede también emplearse en alimentación como agente emulsionante, tensioactivo, antisalpicante, estabilizador o como producto nutritivo.

En cuanto al aceite de colza, es usado sobre todo como condimento y es el aceite vegetal principal usado para cocinar en muchos países europeos, sobre todo en Alemania,

gracias a sus beneficios nutricionales. El aceite crudo es rico en proteínas, vitamina E y ácidos grasos omega 3 y omega 6, que ayuda a reducir el colesterol y prevenir enfermedades cardíacas, visuales y del sistema nervioso, además de tener propiedades laxantes, evitar la diabetes, mejorar los casos de artritis y ayudar a fijar la vitamina C en el organismo. Puede consumirse crudo o cocido (Calzada, 2014), y destaca por su magnífica aceptación en cocina, sobre todo para la fritura. Es curioso que a pesar de ser uno de los aceites más recomendados, su uso en España sea escaso. Esto se debe a que durante la transición se produjo una adulteración del aceite de oliva con aceite de colza desnaturalizado, que supuso un envenenamiento masivo viéndose afectados un alto número de personas, convirtiéndose desde entonces en un aceite poco valorado en nuestro país (Murcia, 2010).

Por último, el aceite de girasol refinado también es ampliamente utilizado debido a su composición en grasas insaturadas que son consideradas cardiosaludables, a su gran contenido en vitamina E y a su poder como antioxidante (Calzada, 2014). Es una de las grasas más populares en el mundo occidental, sobre todo gracias a la elaboración del aceite de girasol alto oleico, cuya composición en grasas saludable es similar a la del aceite de oliva, y cuyo precio es inferior, convirtiéndolo en un perfecto sustituto de este (Murcia, 2010). Se emplea en todo tipo de salsas, cocciones culinarias, margarinas, helados y también como conservante (Calzada, 2014).

Actualmente, el consumo de aceites vegetales se encuentra distribuido como se representa en la Figura 3 (USDA, 2018).

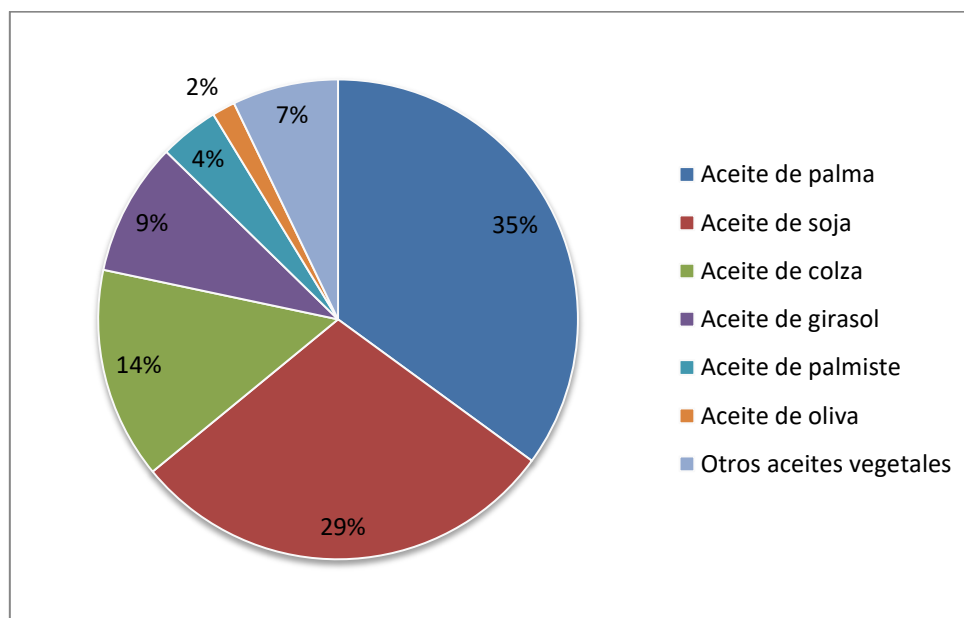


Figura 3. Consumo (%) actual de aceites vegetales.

1.2. COMPOSICIÓN DE LOS ACEITES VEGETALES

Los aceites vegetales son, de forma general, productos naturales líquidos a temperaturas moderadas, más viscosos que el agua, pero más ligeros, e insolubles en ella, que se extraen de las plantas (Vera, 2011).

Los aceites están compuestos por triglicéridos, que representan entre el 95%-99%, con algunos ácidos grasos libres, mono- y di-glicéridos y una serie de compuestos menores que representan entre el 0.5%-1.5%, en su mayoría no-glicéridos, entre los que destacan fenoles, tocoferoles, clorofilas, alcoholes, esteroides, hidrocarburos y compuestos volátiles. Algunos de ellos van a ser determinante en la estabilidad oxidativa del aceite, actuando como prooxidantes o antioxidantes (Tena, 2010).

1.2.1. Componentes mayoritarios.

Como se ha dicho anteriormente, los triglicéridos son los compuestos mayoritarios en los aceites vegetales pudiendo llegar a representar el 99% de su composición total.

Los glicéridos están compuestos por la combinación de ácidos grasos (AG) y glicerina (propanotriol) por medio de enlaces ésteres. La reacción entre ambos es lo que se conoce como reacción de esterificación (Figura 4). Estos glicéridos pueden encontrarse en forma de mono, di o triglicéridos en función del número de AG unidos a la glicerina (uno, dos o tres respectivamente), que a su vez pueden ser moléculas iguales o distintas (Vera, 2011). Por una parte, los AG presentan la estructura R-COOH, donde R es el grupo alifático y -COOH el grupo carboxílico, y por otra, el glicerol presenta forma de alcohol, liberándose moléculas de agua en la formación del glicérido (Madrid et al., 1997). Los AG que forman parte de los aceites vegetales son en su mayoría acíclicos procedentes de hidrocarburos alifáticos pero se pueden encontrar algunas excepciones de AG cíclicos o aromáticos. Los glicéridos predominantes en los aceites vegetales son los triglicéridos (Vera, 2011).

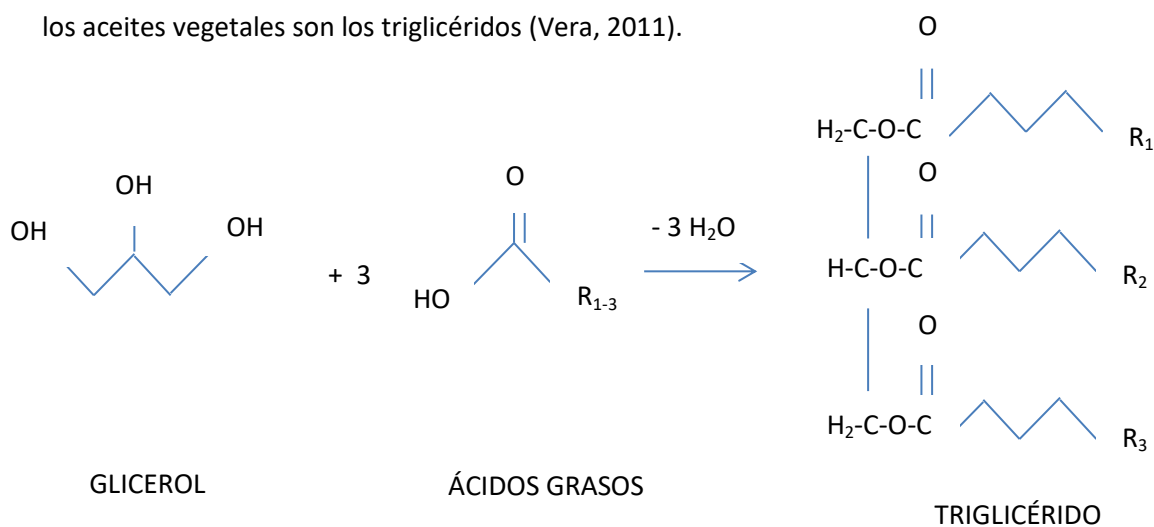


Figura 4. Reacción de esterificación (Vera, 2011).

1.2.1.1. Tipos de ácidos grasos.

El número de átomos de carbono y dobles enlaces que forman los AG, al igual que la posición de estos, varía entre unos aceites y otros, y van a determinar la reactividad química del aceite siendo mayor cuanto más dobles enlaces conjugados contenga su estructura. La configuración de los dobles enlaces también puede ser determinante, presentándose la mayoría de ellos en configuración *cis*. Estas diferencias en la estructura serán clave para determinar el grado de oxidación e hidrogenación que pueden sufrir los distintos tipos de aceites, así como su estabilidad, valor nutricional y propiedades físicas y químicas.

En función del número de dobles enlaces presentes en la molécula podemos distinguir entre AG saturados (sin dobles enlaces), monoinsaturados (un solo doble enlace) o poliinsaturados (dos o más dobles enlaces) (Figura 5).

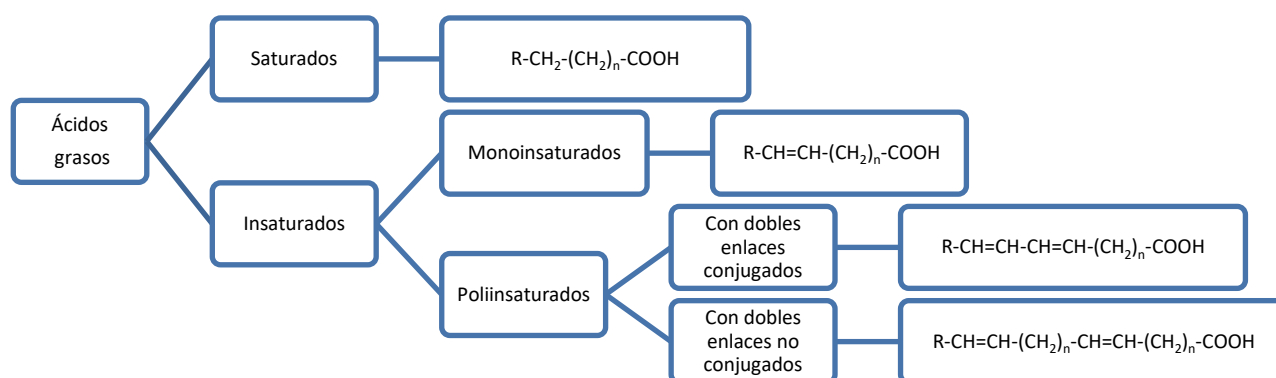


Figura 5. Esquema de tipos de ácidos grasos.

Por otro lado, la proporción de cada uno de estos AG difiere según el aceite vegetal del que se esté hablando. En la Tabla 1 se pueden observar los aceites vegetales más comunes en alimentación, así como el tipo y la proporción de AG que los conforman (Stauffer, 1999).

1.2.1.2. Ácidos grasos predominantes en los aceites vegetales.

En los aceites vegetales, la proporción de AG no saturados es mayor que la de saturados, de ahí que sean líquidos a temperatura ambiente (Madrid et al., 1997).

Como se observa en la Tabla 1, los AG más comunes y presentes en los aceites vegetales son: láurico (aceite de coco), mirístico (coco, palma), palmítico (palma), oleico (oliva, cacahuete, maíz, canola, colza), linoleico (soja, cártamo o alazor, girasol, maíz, algodón), linolénico (soja), behénico (cacahuete, colza) y erúxico (en colza alto erúxico) (Lawson, 1995).

De los AG saturados, el palmítico y el esteárico tienen una gran importancia ya que se encuentran en la mayoría de los aceites vegetales. Mientras que el primero aparece en altas concentraciones, sobre todo en el aceite de palma, donde puede alcanzar hasta el 50%, el segundo lo hace en concentraciones inferiores.

De los AG monoinsaturados, el ácido oleico es el más extendido presentándose en una muy alta proporción en el aceite de oliva (80%) y en el de cacahuete (60%) y en menor proporción en el resto de aceites vegetales. Con respecto al ácido erúcido, predominante en el aceite de colza, se está estudiando mediante técnicas de mejora genética reducir su contenido a favor de una mayor proporción de ácido oleico.

Tabla 1. Composición porcentual de los ácidos grasos presentes en los aceites vegetales más utilizados (Lawson, 1995; Madrid, 1988; Stauffer, 1999).

Ácidos grasos (%)	Oliva	Soja	Girasol	Cártamo	Algodón	Maíz	Colza	Cacahuete	Coco	Palma	Canola
C 8:0									7,6		
C 10:0									5,75		
C 12:0		≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	49	≤ 0,1	
C 14:0		≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 1,2	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,3	18	1	0,1
C 16:0	9	7-12	5-8	4-10	17-29	9-17	2-7	8-13	8	45	4
C 16:1	0,6	≤ 0,5	≤ 0,2	≤ 0,1	≤ 1	≤ 0,2	≤ 1	≤ 0,3		0,2	0,3
C 18:0	2,7	2-6	3-7	2-4	1-3	1-3	1-3	3-5	3	5	2
C 18:1	80,3	20-35	15-38	11-25	16-44	22-40	50-65	38-63	7	38	62
C 18:2	6,3	45-60	50-72	55-80	33-58	45-65	15-30	18-42	2	9	22
C 18:3	0,7	5-10	≤ 0,2	≤ 1	≤ 2	≤ 1,5	6-14	≤ 1		≤ 0,1	10
C 20:0	0,4	≤ 1	≤ 0,6	≤ 1	≤ 0,3	≤ 1	≤ 1,5	1-3		0,3	0,7
C 20:1			0,3				≤ 4,5	≤ 1			1
C 22:0		≤ 0,5	≤ 1	≤ 1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,5	2-5		0,1	0,3
C 22:1							≤ 5,0				0,7
C 24:0							≤ 0,2	1-3			0,2

Nota: C8:0 (Ácido caprílico), C10:0 (Ácido cáprico), C12:0 (Ácido láurico), C14:0 (Ácido mirístico), C16:0 (Ácido palmítico), C16:1 (Ácido palmitoleico); C 18:0 (Ácido esteárico), C18:1 (Ácido oleico), C18:2 (Ácido linoleico), C18:3 (Ácido linolénico), C20:0 (Ácido aráquico), C20:1 (Ácido gadoleico), C22:0 (Ácido behénico), C22:1 (Ácido erúcido), C24:0 (Ácido lignocérico).

Entre los AG poliinsaturados destacan el linoleico, en el cual se está poniendo mucho interés para aumentar su contenido en contraposición a ácidos menos deseables, y el ácido linolénico, cuya presencia en los aceites en proporción superior al 35% los convierte en no comestibles (Vera, 2011). Además, el ácido linolénico, linoleico y oleico presentan función fisiológica como precursores de prostaglandinas debido a su estructura; son conocidos como AG omega 3, 6 y 9 respectivamente, dependiendo del número de carbonos que hay entre el último doble enlace y el grupo metilo terminal (Stauffer, 1999). Los dos primeros son considerados AG esenciales, mientras que el ácido oleico es no esencial. Consideramos esencial un ácido graso cuando es necesario para ciertas funciones del organismo pero este no puede sintetizarse, por lo que se adquieren a través de la dieta.

En resumen, los ácidos más predominantes se caracterizan por estar todos ellos formados por 18 átomos de carbono (Vera, 2011).

1.2.2. Componentes minoritarios.

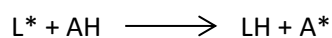
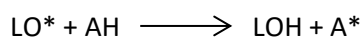
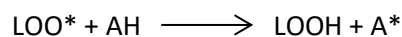
Los aceites vegetales pueden contener, además de los triglicéridos (componentes mayoritarios), otros componentes en menor cantidad (Stauffer, 1999). Estos compuestos son los que llamamos “la fracción insaponificable” y siempre se encuentran en muy pequeña proporción, a pesar de que pueden ser determinantes en las características organolépticas o de conservación del aceite (Vera, 2011).

En función de la proporción en estos componentes minoritarios podemos distinguir dos grandes grupos de aceites vegetales: los aceites vegetales crudos, que son aquellos obtenidos directamente de la semilla, fruto o células de la planta, y los aceites vegetales refinados, que son aquellos sometidos a un proceso en el que se eliminan todas las impurezas. Por tanto, la fracción insaponificable presente en los aceites crudos se elimina lavando con agua durante el refinado, ya que la mayoría es más o menos soluble en agua (Stauffer, 1999). Por esto, la proporción de estos compuestos será variable, siendo siempre mayor en los aceites crudos que en los refinados (Morales y Przybylski, 2013).

La importancia de estos componentes radica principalmente en su implicación en la oxidación, pudiendo actuar, según su naturaleza, como antioxidantes o prooxidantes (Tena, 2010), y del mismo modo, pueden ser responsables de otras propiedades de los aceites vegetales (Morales y Przybylski, 2013). De todos ellos destacan los siguientes:

- Tocoferoles y polifenoles: ambos actúan como antioxidantes (Figura 6) (Tena, 2010). Los tocoferoles son considerados como los antioxidantes más importantes, aunque algunos de ellos, como el α -tocoferol actúan como prooxidantes a concentraciones altas (Morales y Przybylski, 2013). Constituyen la vitamina liposoluble E (Vera, 2011). Por otro lado, dentro de los polifenoles, los de mayor actividad son aquellos mono o polihidroxilados que presentan varias sustituciones en el anillo aromático y un grupo carboxilo en forma de éster aromático (Choe y Min, 2006).

- Fosfolípidos: al igual que los anteriores, también destacan por su actividad antioxidante, en este caso, siendo incluso capaces de potenciar la actividad de los antioxidantes naturales (Tena, 2010). Otros estudios defienden que pueden actuar también como prooxidantes dependiendo de la concentración a la que se encuentren y a la presencia de metales (Choe y Min, 2006). Es el grupo amino de los fosfolípidos el que quela los metales (Morales y Przybylski, 2013).



Reacciones para estabilizar los radicales antioxidantes

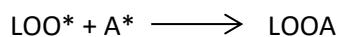
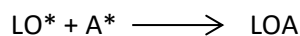
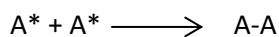


Figura 6. Reacciones de interacción de los antioxidantes con los radicales (Tena, 2010).

- Carotenos: son pigmentos que colorean los aceites del amarillo al rojo, predominantes en los aceites de maíz y algodón (Vera, 2011). Su estructura general está marcada por la presencia de dobles enlaces conjugados, generalmente en configuración *trans* (Choe y Min, 2006). Actúan generalmente como antioxidantes, aunque a veces también pueden hacerlo como prooxidantes (Tena, 2010). Ciertos estudios indican que algunos de ellos solo son antioxidantes en presencia de tocoferoles, y que otros actúan como prooxidantes en ausencia de luz (Morales y Przybylski, 2013).
- Metales pesados: destacan el Fe, Cu, Co y otros metales de transición con dos o más estados de valencia. Actúan como prooxidantes (Tena, 2010).
- Clorofilas y sus derivados: son pigmentos que proporcionan el color verde del aceite, presentes en el aceite de oliva (Vera, 2011). Se encuadran dentro del grupo de prooxidantes ya que en presencia de oxígeno y luz actúan como fotosensibilizadores. Sin embargo, en la oscuridad actúan como antioxidantes (Choe y Min, 2006; Tena, 2010).
- AG libres: actúan como prooxidantes (Choe y Min, 2006).
- Componentes glicéricos menores: es el caso de los mono- y di-glicéridos, que disminuyen la estabilidad de los aceites vegetales. En aquellos que contienen una función oxigenada extra en algunos de sus ácidos (grupo óxido, hidroxilo, epóxido o peróxido) se ha encontrado actividad prooxidante (Fox y Stachowiak, 2007; Tena, 2010).
- Esteroles: destacan los fitoesteroles, que existen en su forma libre o como ésteres de esteroides. Actúan principalmente como antioxidantes, aumentando la estabilidad del aceite durante el calentamiento, a pesar de ser fácilmente oxidables. Constituyen la mayor parte de la fracción insaponificable de los aceites (Vera, 2011).
- Otros compuestos menores: además existen otros compuestos menores entre los que destacan fosfátidos como la lecitina, cefalina y esfingomielina y las ceras (Vera, 2011).

1.3. PROCESADO DE LOS ACEITES VEGETALES

Dentro de los aceites vegetales, algunos pueden consumirse crudos, como es el caso del aceite de oliva, el de coco o el de almendra. Sin embargo, debido principalmente a sus malas características organolépticas, otros aceites como el de girasol deben pasar por un proceso de refinado antes de ser consumidos.

Existen dos métodos usados para refinar el aceite: la refinación química o alcalina, y la refinación física o destilación. Esta última es la usada generalmente para refinar los aceites de oliva a no ser que estén muy alterados.

1.3.1. Refinación química o alcalina.

Esta refinación tienen lugar en varias etapas en las que el objetivo es ir eliminando los distintos defectos que presentan los aceites (Vera, 2011), como pueden ser la elevada acidez (1-10% o superior), olores desagradables, coloración excesiva, etc. (Madrid et al., 1997). Las fases principales son:

- Desgomado.
- Neutralización.
- Descerado.
- Blanqueo o decoloración.
- Filtrado.
- Desodorización.

1.3.2. Refinación física.

También conocida como desodorización neutralizante, se diferencia de la refinación química en que la eliminación de AG no se lleva a cabo con sosa sino por destilación. Como desventaja se pierden los efectos colaterales de la sosa, por lo que hay que asegurarse de hacer un buen desgomado. En resumen, las etapas de este tipo de refinación son:

- Desgomado con ácido.
- Blanqueo
- Desodorización/neutralización (Vera, 2011).
- Winterización (Lawson, 1995).

1.4. ALTERACIONES GENERALES DE LOS ACEITES VEGETALES

Como lípidos que son, los aceites vegetales son muy susceptibles de ser alterados durante el almacenamiento, transporte o uso, por lo que es muy importante conocer cuáles son estos problemas para intentar evitarlos o solventarlos. Las reacciones químicas más

relevantes ocurren en los puntos de insaturación de la cadena de ácido graso, concretamente en el carbono alílico y en el enlace éster (Lawson, 1995), destacando la oxidación y la hidrólisis. La primera, mediada por el oxígeno, tiene lugar principalmente durante la elaboración y el almacenamiento del aceite, mientras que la hidrólisis predomina cuando el aceite se encuentra en el fruto o entra en contacto con el agua (Morales y Przybylski, 2013; Morales et al., 2005). Ambos provocan la degradación de los lípidos y por tanto son consideradas como uno de los problemas técnicos más importantes en la Industria Alimentaria (Osawa et al., 2007). Estas reacciones de degradación se ven aceleradas como consecuencia del aumento de la temperatura, siendo los procesos de fritura un caso particular de degradación de los aceites.

1.5. PROCESOS DE DEGRADACIÓN DURANTE LA VIDA ÚTIL DEL ACEITE

De manera natural, cuando los aceites no se encuentran almacenados en el interior de un recipiente topacio, envejecen de forma lenta y progresiva debido a la exposición al aire y a la luz a la que se encuentran, dando lugar a las reacciones de autooxidación y fotooxidación respectivamente (Nayak et al., 2016).

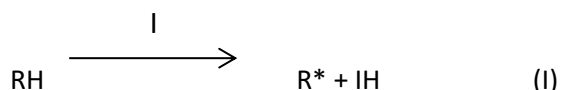
1.5.1. Autooxidación.

Viene determinada por el aire, que es el factor que más rápidamente produce el enranciamiento u oxidación de los aceites (Madrid et al., 1997). Tiene lugar de forma lenta y generalmente requiere un largo tiempo para generar una cantidad considerable de peróxidos como para que el olor o sabor se vean afectados (Lawson, 1995). Puede iniciarse y tener lugar en ausencia de influencias externas.

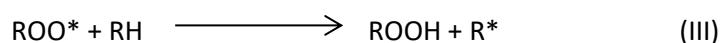
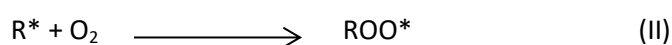
Se trata de una serie de reacciones de radicales libres en las que estos reaccionan con los grupos metilenos $-CH_2-$ que se encuentran adyacentes a los dobles enlaces (Stauffer, 1999). Por tanto, están implicados tanto radicales libres como el oxígeno, siendo este, junto con los AG insaturados los principales sustratos de la reacción (Morales y Przybylski, 2013). Se trata de una reacción con muy baja energía de activación (Naz et al., 2005).

La estabilidad oxidativa frente a la autooxidación viene determinada principalmente por el número de dobles enlaces insaturados de forma que cuanto mayor es el porcentaje de AG poliinsaturados más sensible será el aceite a la oxidación. El proceso de autooxidación por radicales libres se divide en tres etapas (Fox y Stachowiak, 2007):

Iniciación: etapa en la que a partir de componentes lipídicos (RH) se forman radicales libres (R^*) (Morales y Przybylski, 2013) al extraerse un átomo de H del grupo metileno unido al doble enlace, gracias a la acción de un iniciador (I) (Fox y Stachowiak, 2007).

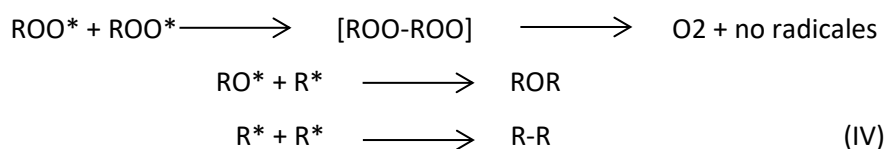


Propagación: es la etapa limitante de la autooxidación y su velocidad dependerá de la fuerza necesaria para romper el enlace C-H, que debido a su proximidad al doble enlace, es baja (Fox y Stachowiak, 2007). Esta etapa puede dar lugar a distintos productos de formación. Los radicales lipídicos (R*) junto con el oxígeno del aire (O₂) dan lugar a radicales peroxilo (ROO*) que continúan atrapando un átomo de hidrogeno de otros lípidos para formar hidroperóxidos y otros radicales libres (Vera, 2011).



La reacción (III) determina la velocidad global del proceso de oxidación, aunque la reacción (II) es más rápida (Tena, 2010). Puede ser un proceso autoinducido. Los hidroperóxidos formados son inestables y pueden descomponerse en compuestos volátiles y no volátiles o formar parte de reacciones de polimerización. Los radicales libres, a su vez, puede estimular la formación de nuevos hidroperóxidos. Los compuestos de descomposición son principalmente aldehídos y cetonas de cadena corta y media (Vera, 2011).

Finalización: la autooxidación finaliza o bien con la reacción de radicales libres entre sí para formar productos no radicales o con reacciones que eviten la propagación de la peroxidación y eliminan radicales libres (Sun, 2009). Los signos de rancidez se deben a los productos de descomposición de la estructura del radical alcoxilo (Stauffer, 1999).



Este proceso puede diferir entre los distintos aceites comestibles ya que depende del tipo de aceite y de las condiciones de oxidación (Muik et al., 2005).

La autooxidación provoca también cambios significativos en las propiedades sensoriales de los aceites como el olor, sabor, color y textura, debido principalmente a los ácidos, alquenos, aldehídos, cetonas, alcoholes, ésteres, epóxidos y AG formados. Estas

características no deseadas dependerán del tipo y calidad del aceite, las propiedades del alimento y del ratio comida/aceite, entre otros parámetros (Gómez-Cortés et al., 2014).

1.5.2. Fotooxidación.

La luz es uno de los factores a tener en cuenta cuando nos referimos a aceites vegetales ya que activa a los fotosensibilizadores naturales que la mayoría contienen generando la liberación de hidroperóxidos, y por tanto, acelerando la oxidación (Morales y Przybylski, 2013). Algunos de estos fotosensibilizadores naturales son pigmentos como la clorofila, sus productos de degradación, la mioglobina (Vera, 2011), otros compuestos hemorelacionados, derivados de furoseina, la eritrosina e hidrocarburos aromáticos policíclicos (Sun, 2009) que absorben muy bien la luz UV fijando el oxígeno (Vera, 2011). Para que esto ocurra el oxígeno debe estar siempre presente. Se habla también de fotooxidación cuando los hidroperóxidos se forman a partir de descomposición fotocatalítica de peróxidos e hidroperóxidos ya presentes en el aceite (Morales y Przybylski, 2013). Los radicales alílicos pueden enlazarse a un radical alcoxilo formando dímeros, al mismo tiempo que dos radicales peroxilo lo hacen para formar un dímero peróxido (Zhang et al., 2012).

En resumen, la exposición prolongada al aire y la luz iniciarán la alteración del aceite debido a la fotooxidación (Naz et al., 2005). Al igual que ocurre en ausencia de luz, los hidroperóxidos formados seguirán oxidándose y formando aldehídos, cetonas y otros compuestos minoritarios (Vera, 2011).

1.6. PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN

Como consecuencia de los productos formados tras la auto y fotooxidación, se desarrollan características indeseables en los aceites. Estos compuestos son los que conocemos como productos de degradación y podemos distinguir dos tipos: compuestos de oxidación primarios y secundarios.

1.6.1. Compuestos de oxidación primarios.

Los compuestos de oxidación primarios son los hidroperóxidos. El isómero formado dependerá del número de dobles enlaces y el mecanismo de oxidación que le afecta (Morales y Przybylski, 2013). Todos los compuestos secundarios derivan de los hidroperóxidos, y son más estables que estos (Fox y Stachowiak, 2007; Sebastian et al., 2014).

1.6.2. Compuestos de oxidación secundarios.

Como se observa en la Figura 7, a partir de los hidroperóxidos y de los radicales libres se obtienen los compuestos de oxidación secundarios, entre los que destacan aldehídos y cetonas, volátiles responsables de la rancidez de los aceites, y dienos y trienos conjugados (Choe y Min, 2006). Los hidroperóxidos se degradan principalmente mediante una de los siguientes procesos:

- Fisión, para la formación de alcoholes, aldehídos, ácidos e hidrocarburos, que contribuyen en el oscurecimiento y cambios de sabor del aceite.
- Deshidratación para la formación de cetonas.
- Formación de radicales libres de dímeros y trímeros, que dan lugar a polímeros generando un aumento de la viscosidad (Sun, 2009).

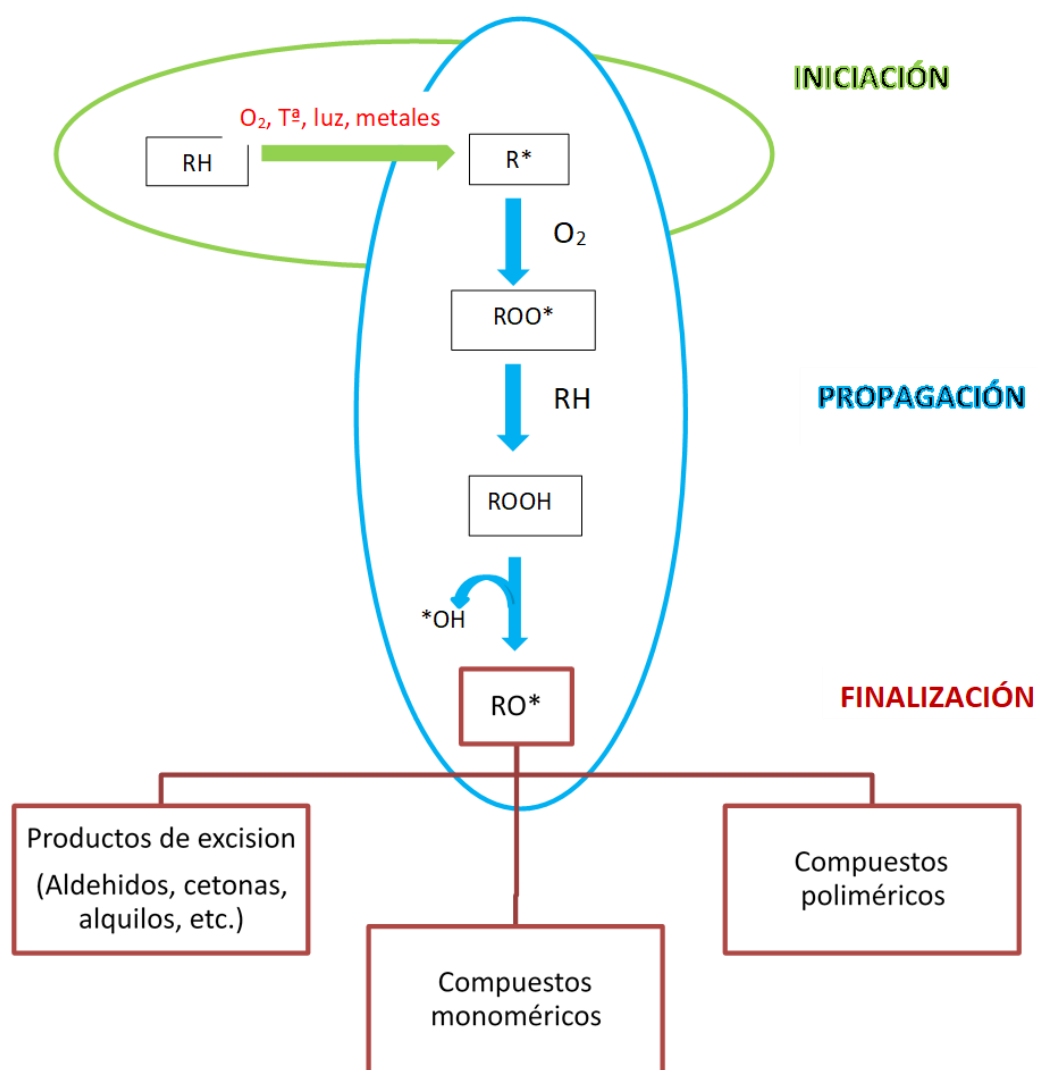


Figura 7. Mecanismo general de oxidación.

La formación de los compuestos volátiles se inicia con la escisión homolítica del enlace oxígeno-oxígeno del grupo hidroperóxido e incluyen aquellos con funciones cetona, aldehído, alcohol, ácido, hidrocarburos, lactonas, furanos y ésteres. En su mayoría afectan al sabor y olor de los aceites, siendo los aldehídos los que más influyen en ellos, y por tanto, los más importantes (Choe y Min, 2006). Además, ya con la ruptura de los primeros AG poliinsaturados empiezan a formarse los primeros compuestos volátiles, y aunque en menor medida, estos también pueden aparecer tras la escisión de los ácidos monoinsaturados (Fox y Stachowiak, 2007). La afectación a la calidad del aceite de estos compuestos dependerá de la posición y geometría de los dobles enlaces que tenga la molécula, e incluso en ocasiones pueden ser de nuevo oxidados para formar otros aromas indeseados; es el caso de los aldehídos y cetonas insaturadas (Morales y Przybylski, 2013).

Los radicales alquilo puede transformarse en hidrocarburos o alcoholes, mientras que los radicales olefínicos dan lugar a la oleofina o enoles, que se tautomerizan formando aldehídos. Además, a partir de los radicales se pueden desarrollar de nuevo los procesos de escisión dando lugar a compuestos más volátiles y de menor peso molecular (Tena, 2010).

Otros compuestos minoritarios formados durante el proceso de oxidación aunque de menor importancia son los AG de cadena corta, furanos, AG en forma de epóxidos (Brühl, 2014) y polímeros, dímeros y oligómeros, que también pueden influir en la rancidez (Barrera, 1998; Dobarganes y Márquez-Ruiz, 2015).

Por otro lado, el contacto con sustancias prooxidantes acelera aún más este proceso, al igual que la luz, la temperatura y el contacto con el aire. De ahí que podamos distinguir entre fotooxidación o termooxidación o autooxidación (Lawson, 1995).

2. OBJETIVOS

El consumo y utilización de aceites vegetales en cocina, al igual que su producción y comercialización ha aumentado mucho en los últimos años. Por este motivo, el objetivo principal de este trabajo es estudiar en profundidad los cambios que se producen en los aceites vegetales durante el proceso de fritura y cómo estos afectan a su calidad.

Para alcanzar este objetivo principal se han planteado otros objetivos más específicos:

1. Estudiar los distintos tipos de fritura.
2. Estudiar las reacciones químicas que tienen lugar durante la fritura.
3. Estudiar los productos de degradación formados.
4. Estudiar los métodos analíticos más utilizados para determinar la calidad de los aceites vegetales y los alimentos fritos.

3. METODOLOGÍA

Para realizar esta revisión bibliográfica se ha recurrido a hacer una búsqueda de información en diferentes libros, bases de datos, artículos científicos y tesis doctorales relacionadas con el tema del trabajo.

Para la primera parte, en la que se pone de manifiesto la importancia de los aceites vegetales en los últimos años, se han consultado principalmente los datos ofrecidos por la “Bolsa de Comercio del Rosario” y la USDA (United States Department of Agriculture). En el resto de la introducción, basada en la composición de los distintos aceites vegetales y sus posibles alteraciones, la búsqueda se ha centrado en varios artículos científicos, la tesis doctoral “Evolución de componentes mayoritarios y minoritarios de aceites de oliva termooxidados: Implementación de métodos espectroscópicos y cromatográficos” de Noelia Tena y algunos libros, entre los que destacan “Food oils and fats: technology, utilization, and nutrition” de Lawson, y “Fats and Oils” de Stauffer. Como palabras claves para esta primera parte se introdujeron: “vegetable oils”, “oxidation”, “fatty acids” y “frying”, añadiendo en una segunda búsqueda “acrylamide” y “Maillard”.

Para la segunda parte, en la que se ofrece una visión más profunda sobre la fritura, se recurre a los libros mencionados anteriormente para explicar la parte más química del trabajo, y a ciertos artículos científicos para el resto, obtenidos usando como filtros las palabras claves “oxidation”, “vegetables oils”, “hydrolytic” NOT “fish oils”, entre otras.

Por último, para hablar de los métodos analíticos más utilizados para la determinación de la calidad de los aceites, se utiliza como índice los métodos analizados en la tesis de Noelia Tena, añadiendo otros a partir de la información recopilada del libro de Lawson, el de Sun (“Advances in Deep-Fat frying of foods”), y otros artículos científicos encontrados, en este caso, a partir de las palabras claves “polar compounds”, “analytical methods” y “vegetable oils”, principalmente.

De forma general, todos los artículos científicos utilizados en el texto se han obtenido de bases de datos como Scholar google, SciELO, Scopus, ScienceDirect, ISI Web of Knowledge, FAMA (catálogo de la biblioteca de la Universidad de Sevilla) pero sobre todo de Pubmed. Para la selección de los más relevantes primero se eligieron unos 70 artículos en los que el título resultaba interesante y relacionado con el trabajo. Posteriormente, tras la lectura del resumen, se excluyeron al menos 30 artículos por contener una información no relevante para el trabajo en cuestión o por no centrarse principalmente en fritura. De los artículos finalmente seleccionados, se usaron aquellos en los que la información era más reciente, más clara y mejor explicada, y por tanto, más sencilla de comprender, sin dejar de ser veraz, fundamentada y relevante.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. FRITURA

La fritura es uno de los procesos de preparación de comidas más comunes y es muy usado tanto por los consumidores como por las industrias alimentarias (Decker et al., 2010). Consiste en sumergir el alimento en aceite caliente a más de 180°C expuesto al oxígeno atmosférico y a la humedad del alimento con la simultánea transferencia de masa y energía (Zribi et al., 2014). Durante la fritura, se transfiere energía del aceite al alimento y debido a los cambios que se producen, numerosas reacciones químicas cambian la naturaleza física del propio aceite y su habilidad para hacer un producto final con las características deseadas. A lo largo del proceso, el agua del alimento sale en forma de vapor, a la vez que parte del aceite se introduce en el alimento. Tanto la evaporación como la absorción son clave en el proceso de fritura, tanto que determinan si el producto final posee la calidad adecuada o si por el contrario está carente de alguna característica (Stauffer, 1999). Los alimentos fritos son muy deseados por su sabor, color y su crujiente textura (Choe y Min, 2007).

A pesar de que las reacciones químicas que tienen lugar en el aceite son bien conocidas, es difícil predecir la velocidad de la degradación de este debido al alto número de variables de las que depende este proceso. Podemos agrupar estas variables en:

- Aquellas que depende del propio proceso, como es el caso de la temperatura, duración del calentamiento, si este es continuo o discontinuo, la frecuencia de recambio del aceite, etc.
- Las asociadas al aceite en si, como el grado de instauración, la calidad inicial, componentes menores y aditivos, etc.
- Las inherentes al alimento (Decker et al., 2010).

Cuando el alimento crudo se introduce en la freidora, la temperatura de la superficie aumenta rápidamente haciendo que el agua de la capa que se forma alrededor del alimento se evapore. Sin embargo, debido a que los componentes del alimento son más hidrofílicos que el aceite, el vapor de agua no pasa inmediatamente de esta superficie hidrofílica al aceite hidrofóbico, sino que forma una fina capa de vapor de agua entre el aceite y el alimento que sirve de aislante parcial. Esta capa es inestable y parte de ella entra en el aceite, migra a la superficie y se evapora, lo que permite al aceite entrar en contacto con la superficie del alimento y transferir más energía en forma de calor para poder continuar el proceso. La destrucción de la capa de vapor se ve ayudada por la presencia de materiales de superficie activos tanto del alimento (las lecitinas), como del aceite (AG, grasas oxidadas, etc.).

Los emulsionantes solubles en aceite ayudan a la transferencia del agua al aceite promoviendo la formación de micelas en el aceite (emulsiones de agua en aceite). En el aceite caliente, estas son muy pequeñas pero cuando el aceite se enfría tras ser utilizado aparecen como niebla. La importancia de la micelación es que ayuda al agua a penetrar en el aceite y promover la hidrólisis. Por tanto, los AG libres activos presentes en la superficie son un arma de doble filo ya que por una parte promueven la transferencia de calor al alimento pero por otra promueven la degradación del aceite.

El aceite se mantiene en el intersticio del alimento tras la salida de la freidora y forma una parte significativa del producto final. Por tanto, las características del aceite de fritura son aspectos importantes de la calidad del alimento; el sabor del producto está fuertemente relacionado con el aceite.

Para cada alimento existe una cantidad óptima de absorción de grasa determinada cuyo valor se determina basándose principalmente en la temperatura de fritura, la concentración de agentes activos en la superficie y aglutinantes en el alimento.

Tanto una baja temperatura del medio de fritura, como la presencia de emulsionantes aumentan la absorción de grasa por parte del alimento. Además, los AG libres formados por la hidrólisis del aceite y compuestos oxidados son activos y promueven la absorción de grasa. Por otra parte, proteínas solubles, almidón gelatinizado, gomas y otras fibras, e ingredientes aglutinantes similares disminuyen la absorción de grasa ya que mantienen más agua en el sistema. Esta propiedad se usa en formulaciones de masas o pan utilizadas para empanar los alimentos que van a ser fritos.

Por otro lado, las diferencias de temperaturas entre el alimento y el medio también influyen en el proceso. La temperatura pasa de los 25°C a los que se encuentra el alimento a 185°C temperatura del medio de fritura. Si el producto está frío y hay una gran cantidad en relación al aceite de la freidora, la temperatura descenderá más de 30 grados. Esto es una situación no deseada ya que se requiere cierto tiempo antes de que la energía calorífica se conduzca de la fuente de calor al alimento. En este intervalo, el cocinado ocurre a temperaturas no óptimas (Stauffer, 1999).

En resumen cuando el alimento frío se introduce en el aceite caliente ocurren varias cosas:

- El calor sigue transfiriéndose incluso después de que el alimento sea cocinado y sacado de la freidora.
- La temperatura del aceite disminuye y el termostato empieza a mandar energía calorífica adicional para devolver al aceite a su temperatura inicial.
- La humedad del alimento empieza a formar vapor que se evapora en forma de

burbujas que disminuyen a medida que el alimento es cocinado.

- Se forma una superficie deseable marrón o caramelizada alrededor del alimento.
- El alimento absorbe el aceite durante el proceso; entre un 4-30% del peso final es aceite absorbido. En muchos casos, esta grasa tiende a acumularse en la superficie del alimento añadiendo una textura agradable y una buena calidad. El % de aceite absorbido dependerá del tiempo que el alimento requiera para ser cocinado y de la naturaleza de este.
- Se producen cambios en el aceite a medida que este se utiliza (Lawson, 1995).

Hay muchos factores que afectan a la cantidad de aceite absorbido por la comida pero en la mayoría de casos este suele concentrarse en la superficie del alimento, traspasando al interior durante el enfriamiento (Choe y Min, 2007).

Los aceites están sujetos a reacciones químicas que modifican sus características. La velocidad de estas reacciones se duplica por cada 10°C que aumenta la temperatura, por lo que reducir la temperatura del aceite cuando la freidora no se está usando aumenta la vida media de este (Stauffer, 1999).

4.1.1. Tipos de fritura.

Los distintos tipos de fritura son:

- Fritura discontinua: en sartén o en freidora.
- Fritura continua o industrial (Erickson, 2007).

4.1.1.1. Fritura continua.

La fritura continua se emplea generalmente en la producción de alimentos precocinados e implica una reposición continua del alimento a freír y del aceite de fritura. Se caracteriza por producir gran cantidad de productos en un corto periodo de tiempo. Generalmente se tiende al empleo de aceites ricos en AG monoinsaturados ya que poseen mejor estabilidad oxidativa y calidad sensorial. Además son líquidos a temperatura ambiente y son más saludables que las grasas saturadas. Las características de las freidoras y su nivel de automatización son determinantes para mantener elevados rendimientos de producción y mantener las propiedades de los aceites y la homogeneidad de la calidad del alimento resultante. En resumen, la fritura continua es un proceso automatizado que permite elaborar productos de elevada calidad bajo condiciones de fritura nada agresivas.

4.1.1.2. Fritura discontinua.

La fritura discontinua se trata de una fritura a demanda que proporciona producto para consumo inmediato. La calidad del producto depende del aceite utilizado. Dentro de la fritura discontinua podemos distinguir dos tipos:

- Fritura en sartén.
- Fritura en freidora.

Los resultados varían según el tipo de fritura discontinua usada ya que las condiciones son diferentes (Tena, 2010).

La fritura continua es más saludable que la discontinua ya que debido a que la velocidad de reposición del aceite es rápida, es difícil superar los límites legales establecidos como máximos (25% de compuestos polares) y se mantiene mejor la calidad del aceite (Sun, 2009). Además, durante la fritura discontinua el aceite sufre ciclos de calentamiento/enfriamiento lo que conduce a mayor alteración. Además, al no estar automatizado se requiere un proceso rápido y simple que permita controlar ciertos parámetros sin la necesidad de grandes instalaciones. Estos parámetros son:

- La acidez: cuyo valor debe ser menor al 1%.
- Color: afectando sobre todo a la fritura de alimentos rebozados.
- Test rápidos de análisis que miden productos de oxidación o índice de color (Tena, 2010).

4.1.2. Reacciones químicas.

Las reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso de fritura son la termooxidación, hidrólisis y polimerización, y en menor medida ciclación e isomerización; de ahí que sea un proceso complejo (Decker et al., 2010). Todas ellas dan lugar a la formación de compuestos volátiles y no volátiles. Los volátiles suelen evaporarse o absorberse mientras que los no volátiles son los responsables de los cambios físicos y químicos del aceite y el alimento (Choe y Min, 2007). De forma general esto supone un deterioro en la calidad del aceite (Nayak et al., 2016). En la Figura 8 puede observarse un esquema general de los principales procesos que tienen lugar durante la fritura.

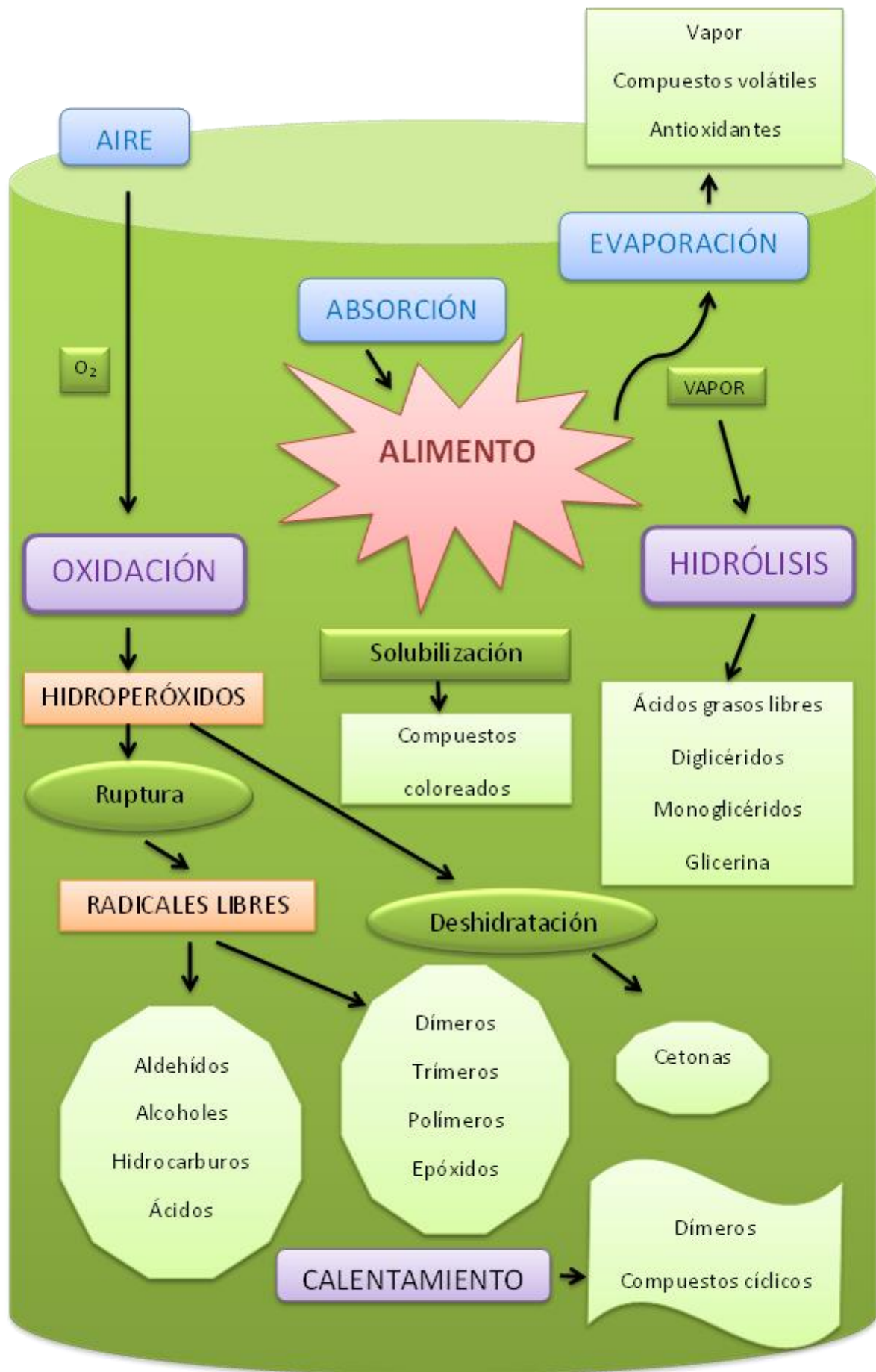


Figura 8. Esquema del proceso de alteración durante la fritura en sartén o freidora.

4.1.2.1. Oxidación.

Conocemos como oxidación a la reacción química en la que el doble enlace de una molécula lipídica reacciona con el oxígeno para producir una gran variedad de productos químicos. Las consecuencias de esta reacción son una pérdida del valor nutricional y la formación de aromas no deseados asociados a rancidez.

La oxidación del doble enlace de los AG insaturados conlleva la formación de una variedad de compuestos polares como aldehídos, cetonas, ácidos, peróxidos, etc. Estos compuestos, que son todos activos en la superficie del alimento, cambian las condiciones de fritura. Los aldehídos y cetonas reaccionan con las proteínas del alimento y originan la formación de color de la corteza. El oxígeno del aire es la especie reactiva y se introduce en el aceite de varias formas:

- Salpicando, a la vez que el alimento o aceite fresco se añaden a la freidora.
- Por agitación, cuando las burbujas de espuma se rompen.
- Aire introducido a través de fugas en los aparatos de filtración continua.
- Por difusión en la superficie del aceite (Stauffer, 1999).

Otros factores que afectan, además de la temperatura, a la oxidación son:

- La velocidad a la que el aceite se absorbe en el alimento y es reemplazado por aceite fresco.
- El tamaño del área de superficie de la grasa expuesta al oxígeno.
- La presencia de metales que aceleran el proceso (prooxidantes).
- La presencia de antioxidantes a alta temperatura como las metil siliconas que retrasan la oxidación.
- La calidad del aceite.

Por tanto, para mantener el nivel de oxidación al mínimo, es importante usar aceites de calidad, mantener la temperatura lo más baja posible, reemplazar el aceite de forma activa, evitar la contaminación por cobre (u otros metales) y eliminar de forma regular las partículas de alimento presentes en el medio de fritura (Lawson, 1995).

Como se ha mencionado anteriormente, aunque los aceites vegetales sufran un envejecimiento de manera natural debido a la autooxidación y fotooxidación, se trata de un proceso muy lento que no supone un gran riesgo. Sin embargo, estas alteraciones cobran importancia en el proceso de fritura, donde la exposición a altas temperaturas (termooxidación) conlleva a una gran degradación de los aceites.

4.1.2.1.1. Termooxidación.

A temperatura ambiente la formación de compuestos de oxidación es lenta. De hecho los productos de polimerización solo son significantes en las etapas avanzadas del proceso, es decir tras el periodo de inducción. Sin embargo, otros componentes menores formados durante este periodo, especialmente compuesto carbonílicos son de gran importancia y afectan de forma negativa al sabor del aceite (Decker et al., 2010).

Los aceites vegetales también pueden sufrir alteración térmica cuando son sometidos a temperaturas superiores a 180°C, como ocurre durante el proceso de fritura (Sun, 2009). Durante la fritura, la velocidad de la oxidación es mucho más compleja y rápida ya que abarca tanto las reacciones de oxidación como las térmicas. A consecuencia de las altas temperaturas, la formación de nuevos compuestos es muy rápida, la presión del oxígeno disminuye y por tanto las reacciones de iniciación pasan a ser protagonistas dando lugar a un aumento en la concentración de radicales alquilos con respecto a los alquilperoxilos. Además la descomposición de los hidroperóxidos pasa a ser más rápida que la formación por lo que los radicales alquilos y alcoxilos son los compuestos poliméricos principales formados.

Por otro lado, debido a la baja concentración de oxígeno, se forman también una cantidad significativa de dímeros triglicéridos no polares. Los tres grupos principales de compuestos formados durante la fritura son:

- Oligómeros y dímeros de triglicéridos: son los compuestos principales en aceites de fritura y su peso molecular es mayor que el de los TG no alterados. Los más comunes son aquellos que contienen enlaces C-C o enlaces ésteres.
- Monómeros de TG oxidados: son TG con al menos uno de sus grupos acilo oxidados o con algún oxígeno adicional. Incluye las funciones hidroxilo, ceto, epoxi y otras, al igual que TG con grupos acil de cadena corta.
- Compuestos volátiles: se producen a la vez que los AG de cadena corta que contienen TG. La ruptura de una cadena grasa acil genera por un lado un producto glicérico, que permanecen en el aceite, y por otro compuestos de bajo peso molecular, que salen de este por el efecto de la temperatura (Decker et al., 2010).

Además de los dímeros no polares, pueden formarse isómeros *trans* e isómero cíclicos, los cuales están presentes en el aceite inicial en muy pequeña cantidad debidos a las altas temperaturas a las que los aceites son sometidos durante el refinamiento (Zhang et al., 2012). Los alcoholes, los aldehídos saturados, los α , β -insaturados y los compuesto epóxidos son los productos de oxidación secundarios mayoritarios (Muik et al., 2005).

Al principio, las reacciones de oxidación tienen lugar en los grupos grasos acil insaturados dando lugar a monómeros, dímeros y oligómeros con grupos acil modificados y no modificados. Al final, debido a la humedad que sale del alimento, las reacciones de hidrólisis dan lugar a la formación de diacilglicéridos y AG libres durante la fritura. Estos AG libres aceleran la degradación oxidativa. Estos compuestos influyen en la calidad del aceite pero no en su valor nutricional, mientras que la degradación oxidativa y térmica sí que provoca cambios en las cadenas grasas acílicas provocando cambios en el valor nutricional del aceite.

El cambio más característico durante la oxidación es la pérdida de insaturaciones debido al ataque del oxígeno y la formación de radicales. Esta oxidación térmica también provoca la isomerización de dobles enlaces lo que conlleva a la formación de dobles enlaces *trans* y sistemas de dobles enlaces conjugados (Decker et al., 2010).

Los isómeros *trans* son AG insaturados no conjugados con configuración *trans*. Se conoce como configuración *trans* aquella en la que los dos grupos semejantes o idénticos se encuentran en el lado opuesto del doble enlace, a diferencia de la configuración *cis*, donde estos están en el mismo lado del doble enlace. A pesar de que estos isómeros pueden existir de manera natural, también se forman durante la fritura, aunque en poca cantidad en comparación con los formados en otros procesos como la hidrogenación parcial.

La oxidación conduce a rancidez, producción de aromas deseados o indeseados, polimerización y producción de compuestos con actividad fisiológica. El aroma producido debido a la oxidación tiene un efecto considerable en la calidad de la comida y en la aceptabilidad por parte del consumidor.

En estudios de oxidación lipídica, en muchos casos la formación de productos de oxidación primaria se ha usado para seguir el deterioro aromático originado de la oxidación lipídica. De hecho, el pentano, pentanal y hexanal se proponen como indicadores de sabores indeseados en los aceites vegetales. De todas formas no está clara la relación individual de estos compuestos volátiles con la composición aromática (van Ruth et al., 2000).

Los diferentes comportamientos de oxidación de los distintos aceites se deben a la composición de estos, especialmente a su grado de insaturación y el contenido y composición en componentes minoritarios, que es lo que determina su estabilidad oxidativa (Zribi et al., 2014).

4.1.2.2. Hidrólisis.

El agua, el vapor y el oxígeno inician las reacciones químicas (Choe y Min, 2007). La hidrólisis es la reacción del agua del alimento con el aceite (Lawson, 1995). Como se observa en la Figura 9, tiene lugar sobre el enlace éster del triglicérido dando lugar a diglicéridos,

monoglicéridos y AG libres. Estos dos últimos son emulsionantes que promueven la hidrólisis (Stauffer, 1999). Se trata de una reacción reversible que transcurre en tres pasos, dos lentos (el primero y el último) y uno rápido (el segundo), y que es promovida por el calor o algún catalizador (Zhang et al., 2012).

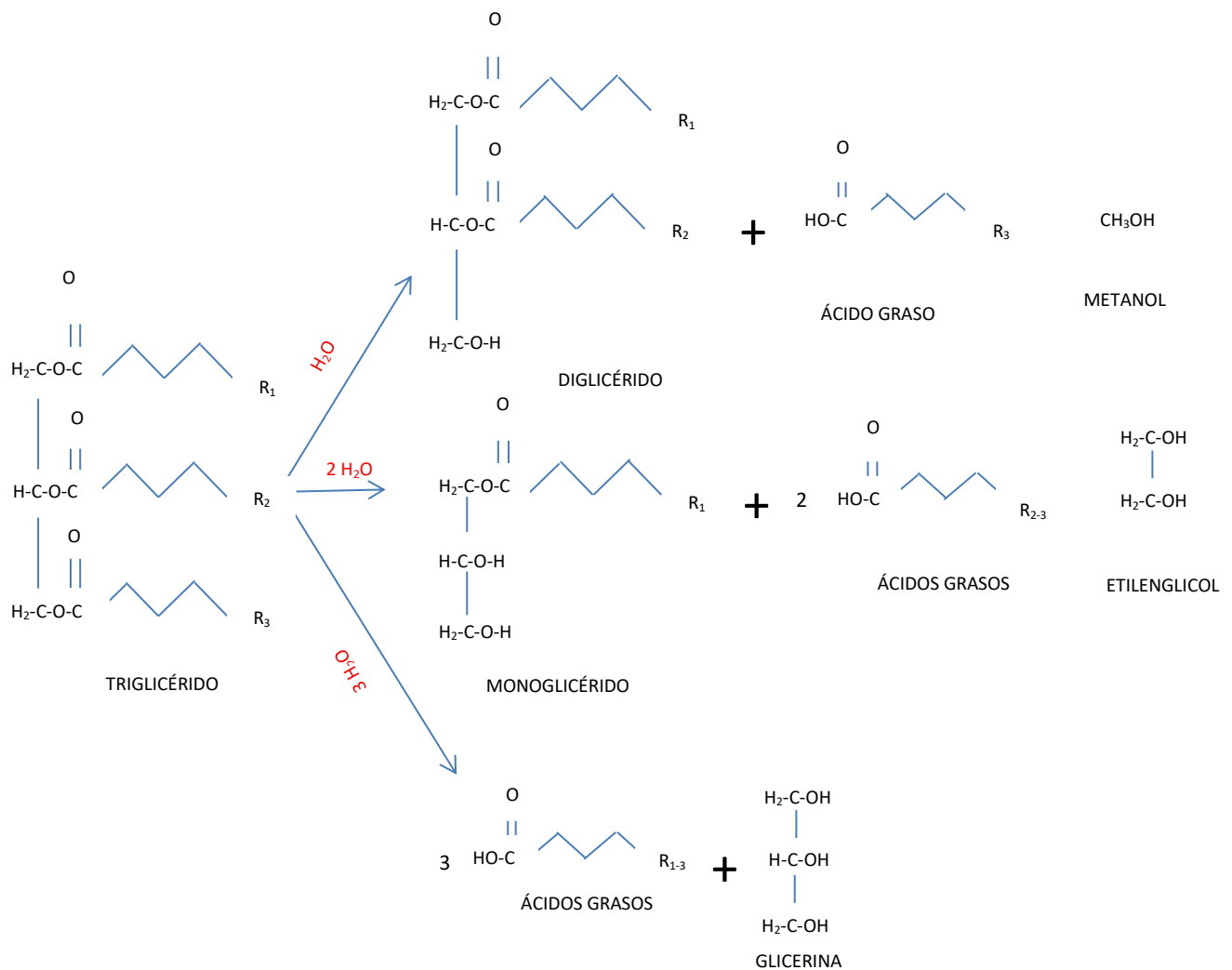


Figura 9. Reacción de hidrólisis.

La hidrólisis es la única reacción capaz de romper la molécula de TAG de forma directa. Al reaccionar con el agua se liberan AG libres y ésteres parciales de glicerol (Tena, 2010). Los aceites con AG de cadenas cortas e insaturadas son más susceptibles a sufrir esta hidrólisis que los que poseen AG de cadena más largas y son saturados, ya que son más solubles en agua (Morales y Przybylski, 2013; Choe y Min, 2007).

Todos los AG libres formados son compuestos no volátiles y de mayor polaridad que los TAG de partida (Marinova et al., 2012), y algunos pueden modificar las características de los aceites y su estabilidad oxidativa si se encuentran a alta concentración (Sun, 2009).

A pesar de que la hidrólisis se desarrolla a menor velocidad que la oxidación (Choe y Min, 2007), la intensidad de la reacción va a depender de:

- La cantidad de agua liberada en el aceite; cuanto más, más rápido será el cambio.
- La temperatura del aceite; cuanto mayor, más rápido.
- La velocidad de reemplazo del aceite. Cuanto mayor sea, más lento será el proceso de hidrólisis.
- El número de ciclos de calentar/enfriar a los que es sometido el aceite.
- La relación superficie/volumen.
- Posibles partículas o espuma presentes en el aceite. Mientras que las partículas aumentan la hidrólisis, la espuma la disminuye (Lawson, 1995; Tena, 2010).

Concretamente, la temperatura es el factor que más va a afectar a esta reacción, aumentando su velocidad. Es lo que conocemos como hidrólisis térmica y ocurre principalmente en el interior del aceite y no en la interfase agua-aceite. Es preferible en aquellos AG insaturados y cortos ya que son más solubles en agua. El agua hidroliza el aceite más rápido que el vapor, por tanto cuanto mayor es el contacto entre la fase acuosa del alimento y el aceite mayor es la hidrólisis (Choe y Min, 2007). A medida que aumenta la temperatura, la humedad va disminuyendo por lo que lo mismo debería suceder con el proceso hidrolítico. Sin embargo, curiosamente, esto no ocurre cuando el aceite es sometido a altas temperaturas ya que el glicerol se volatiliza fomentando que siga sucediendo la reacción (Naz et al., 2005).

El hidróxido de sodio y otras sales alcalinas usadas para limpiar la freidora aumentan la hidrólisis mientras que la duración de la fritura no afecta (Choe y Min, 2007). Los AG libres producen un sabor indeseable que hacen al aceite no aceptable. El máximo de acidez libre permitido en aceites de fritura es del 1% (Tena, 2010).

A diferencia de las otras reacciones, la calidad del aceite no afecta a la reacción de hidrólisis. La cantidad de AG libres formados es directamente proporcional a la cantidad de vapor liberado por el alimento hacia el aceite. La fritura de cantidades grandes de alimentos con alta humedad aumenta la velocidad de formación de AG libres, pero hay que tener en cuenta que freír grandes cantidades de cualquier alimento tiene un efecto positivo en la vida del aceite ya que aumenta la velocidad a la que se añade el aceite fresco (Lawson, 1995).

4.1.2.3. Polimerización.

La polimerización es una reacción del aceite consigo mismo, donde moléculas relativamente pequeñas de aceite se combinan para formar moléculas más grandes. Ocurre en los puntos de insaturación de las cadenas de AG (precedido de la oxidación) o en la unión del AG y la molécula de glicerol. La molécula polimerizada debe ser cientos o miles de veces de mayor peso molecular que la molécula inicial (Lawson, 1995). La mayor parte de los productos de descomposición son polares no volátiles, dímeros triacilglicéridos y polímeros.

Tanto las reacciones de dimerización como las de polimerización son reacciones de radicales, y su formación depende del tipo de aceite, temperatura y número de frituras, aumentando con estas. Los dímeros y polímeros son grandes moléculas, con grupos hidroperóxidos, epóxido, hidroxilo y carbonilos, y pueden ser cíclicos o acíclicos.

La formación de polímeros cíclicos depende del grado de insaturación y la temperatura aunque la formación de estos no es significativa hasta que la temperatura es superior a 200°C. Los polímeros oxidados son ricos en oxígeno, de ahí que aceleren la oxidación, además de acelerar la degradación, aumentar la viscosidad, etc., y son los culpables de la alta absorción del aceite a la comida (Choe y Min, 2007).

Además de las altas temperaturas de la fritura, esta reacción se ve aumentada por la presencia de oxígeno, el uso de aceites de baja calidad, o de una práctica de fritura de baja calidad, como por ejemplo, el calentamiento durante un largo periodo de tiempo con muy poca o nula fritura de alimentos; esta práctica reduce la rapidez con la que el aceite es reemplazado y por tanto, reduce el ratio en el que el aceite fresco se añade al sistema.

La polimerización es evidente gracias a los depósitos de material gomado a los lados de la caldera, la cesta de fritura, transportadores comerciales, etc., especialmente cuando la grasa, metal o aire están en contacto entre ellos. Además, la polimerización también produce un aumento de la viscosidad del aceite. Cuando el aceite polimeriza a un nivel considerado y su viscosidad aumenta, el agua del alimento forma pequeñas burbujas durante la fritura y alcanza lentamente los laterales de la caldera, por lo que se dificulta su salida y forma lo que se conoce como espuma. El uso de un tipo y cantidad apropiada de metil silicona añadida en el punto preciso del proceso ayuda a retrasar el desarrollo de esta espuma. Se conoce como espuma a la formación de pequeñas burbujas que aumentan lentamente en los laterales de la freidora. Cuando esto ocurre, el contenido completo de la freidora debe descartarse y reemplazarse por aceite nuevo. No deben confundirse con las burbujas que se forman al evaporarse el agua del alimento, que son más grandes y tienden a parar cuando la mayor parte de la humedad ha salido del alimento.

De forma general la velocidad de polimerización aumenta con la cantidad de insaturaciones en el aceite (Lawson, 1995). Al igual que la oxidación, la polimerización es catalizada por iones metálicos (Stauffer, 1999).

Hoy en día se están creando aceites alto oleicos mediante técnicas de mejora genética con la intención de obtener aceites con un menor número de insaturaciones y por tanto más estables. Es el caso del girasol alto oleico.

4.1.2.4. Interacciones químicas entre el alimento y el aceite de fritura.

Además de las reacciones químicas comentadas anteriormente, las reacciones principales responsables del color marrón dorado de los alimentos fritos son aquellas que se dan entre las proteínas del alimento y los carbohidratos dentro del complejo mecanismo de la reacción de Maillard. La importancia de estas reacciones radica en la formación de acrilamida debido a su toxicidad. Otro dato de interés es la influencia de los productos de dicha reacción que pasan al medio de fritura, ya que tienen influencia en la estabilidad del aceite. De hecho, algunos estudios sugieren que estos productos ejercen cierta actividad antioxidante, pudiendo aumentar la estabilidad del aceite.

La acrilamida es un componente neurotóxico y carcinogénico que se forma principalmente a partir de la asparagina y un azúcar reductor mediante la reacción de Maillard. La concentración de acrilamida en el alimento frito es consecuencia de su formación y eliminación simultánea, que a su vez se ve afectada por la temperatura de fritura, tipo y concentración de azúcares, la matriz del alimento, el pH, el contenido en agua, y la concentración de asparagina. Por tanto, la formación de este compuesto dependerá principalmente de la composición del alimento frito.

A medida que la temperatura aumenta, la formación de acrilamida también lo hace. Además, la medida del color del aceite sirve de indicador del contenido de acrilamida ya que el oscurecimiento debido a la reacción de Maillard y la formación de acrilamida están relacionados. Sin embargo, solo la glucosa causa un cambio significativo en el color del producto frito.

Por otro lado, el aceite de fritura puede también verse afectado por el oscurecimiento no enzimático mediante la reacción de los productos de oxidación lipídica con aminos, aminoácidos y proteínas. Ambos procesos están relacionados entre sí, tienen intermedios de reacción comunes y dan lugar a productos similares (Sun, 2009).

4.2. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAR LA CALIDAD DE LOS ACEITES DE FRITURA Y ALIMENTOS FRITOS

Todas las reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso de fritura generan numerosos cambios físicos y químicos en el aceite que pueden ser evaluados gracias a la existencia de múltiples métodos basados en la medida de estos cambios, y que permiten determinar la calidad del aceite (Decker et al., 2010). La variabilidad de estos parámetros dependerá de la composición del aceite (antioxidantes y prooxidantes presentes, proporción de AG poliinsaturados, etc.) y de las condiciones de fritura (Tena, 2010).

En cuanto al alimento frito, el contenido en humedad, en aceite, en acrilamida, la densidad, porosidad, achicamiento, color y textura son los parámetros de calidad más importantes a tener en cuenta (Sun, 2009).

AOAC (Association of Oficial Analytical Chemists) fue la primera organización mundial en establecer métodos validados para el análisis de los alimentos y un líder en la metodología de aceites y grasas. Además de esta, existen otras dos organizaciones notables en el desarrollo y aprobación de métodos relativos a grasas y aceites. La primera de ellas se trata de la American Oil Chemists Society (AOCS). Es la organización clave en cuanto a técnica y desarrollo y aprobación de métodos en el área de los aceites. La segunda de ellas es la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). En menor medida, cabe destacar también la presencia de la American Association of Cereal Chemists (AACC) y la American Society for Testing and Materials (ASTM).

Estas organizaciones establecen lo que se conocen como especificaciones y estándares. Las especificaciones son una descripción clara y exacta de los requerimientos técnicos de materiales y productos incluyendo los requerimientos mínimos necesarios de calidad para aceptar un producto. Los estándares son protocolos, la forma de hacer algo, y para los productos finales son los indicadores de calidad.

Los motivos principales para el análisis del aceite y del alimento frito son:

- Preocupación por el valor nutricional y salud debido a la posible formación de materiales tóxicos como consecuencia de la exposición al calor y al oxígeno.
- Los cambios en el medio de fritura, que influyen en la calidad sensorial del aceite y del alimento frito.
- Los productos que resultan de las reacciones químicas que tienen lugar durante la fritura ya que influyen en la aceptabilidad del consumidor (Lawson, 1995).

Podemos diferenciar varios tipos de análisis.

4.2.1. Métodos basados en la determinación de propiedades físicas del aceite.

Permiten medir ciertas propiedades físicas de los aceites indicativas de alteración y que evolucionan de forma paralela a los compuestos de alteración.

- Índice de refracción: aumenta cuando aumenta la alteración del aceite llegando a valores del 3-5%, aunque varía según la estructura de los triglicéridos y el grado de insaturación.
- Índice de espuma: la presencia de polímeros y la formación de espuma indican que el aceite debe ser descartado. Este parámetro varía según la composición del alimento frito, que a su vez modifica las propiedades del aceite.
- Constante dieléctrica: aumenta con la alteración del aceite. Presenta muy buena correlación con los compuestos polares. Para poder conocer con exactitud el grado de alteración, deben de tenerse en cuenta también otros valores como la determinación de acidez (Tena, 2010).
- Punto de humo: es indicador de componentes no triglicéridos como AG libres, monoglicéridos, diglicéridos, glicerol y hexano. Un bajo punto de humo aparece a bajas temperaturas de fritura, generalmente en casa (Lawson, 1995). Disminuye con el tiempo de fritura y presenta una excelente correlación con la acidez libre, aunque no tanto con el porcentaje de compuestos polares.
- Viscosidad: se ve aumentada por los compuestos poliméricos que se forman durante la fritura y por tanto es indicativo del grado de alteración del aceite.
- Color: el aceite se oscurece con el uso por lo que una mayor coloración es indicativa del grado de alteración del aceite aunque este también se altera por compuestos procedentes del alimento, presencia de compuestos de descomposición y la composición inicial en clorofilas y carotenoides del aceite (Tena, 2010). Durante la fritura, el color cambia de un amarillo luminoso a un color naranja-marrón. Esto es el resultado de todas las reacciones químicas que suceden. Además, el aceite tras la fritura de un alimento es mucho más oscuro que cuando es únicamente calentado. Los productos de la reacción de Maillard entre los ingredientes y nutrientes del alimento, como azúcares y aminoácidos, también oscurecen el aceite (Song et al., 2017). El color marrón de los fritos se forma a partir de los materiales extraídos del aceite por ciertas sustancias presentes en el alimento, o a la reacción de estos materiales con el aceite. A medida que el aceite oscurece, el alimento frito en este aceite también lo hace y a una mayor velocidad, aunque esta varía según el alimento. El tipo de empanado usado también puede tener una influencia importante en la formación de color en el aceite y el tiempo que tarda el alimento en oscurecer; aquellos empanados ricos en azúcares

reductores forman color más rápidamente. La frecuencia de intercambio de aceite afecta también a este oscurecimiento y a otras muchas características del aceite; en aquellas operaciones en las que se hace un reemplazo rápido, el aceite nunca tiene que ser descartado y se alcanza un equilibrio en el nivel de color (Lawson, 1995). Los métodos más utilizados para determinar el color son el Método A.B.T. (Método azul bromotimol) y la Escala Gardner (Tena, 2010).

Dentro de las limitaciones que presentan este tipo de índices destacan la necesidad de conocer los valores iniciales de estos en el aceite para evaluar los cambios y tener en cuenta que algunos de ellos también responden a componentes del alimento que pasan al aceite. Por otro lado, todos ellos tienen en común que solo permiten la evaluación de aspectos parciales dentro de todo el proceso de degradación.

Estos parámetros son muy usados cuando el valor inicial del aceite es conocido o cuando está establecida una relación entre el parámetro medido y la calidad del alimento frito.

En cuanto a los métodos de análisis cuantitativos, los más usados hoy en día son la determinación de compuestos polares y la determinación de polímeros, que proporcionan la cantidad total de nuevos compuestos formados y de polímeros.

La determinación de compuestos polares es el método oficial usado internacionalmente para evaluar la calidad del aceite de fritura. Consiste en separar mediante cromatografía de adsorción los productos de degradación, incluidos los procedentes de las alteraciones oxidativas, térmicas e hidrolíticas, basándose en la polaridad de estos, que es siempre superior a la de los triacilglicéridos no alterados. El principal inconveniente de esta técnica es el tiempo que requiere (Decker et al., 2010). Es uno de los valores más objetivo para evaluar el deterioro del aceite de cocina.

Los componentes polares son sustancias poliméricas, cíclicas no volátiles. Algunos estudios consideran un límite de entre el 24-27% de compuestos polares totales para el consumo y se usa como herramienta para determinar el tiempo en el que el aceite debe ser desechado. El porcentaje varía según el país, siendo el 25% el establecido como límite en España. La cantidad total de compuestos polares aumenta con la fritura y está también relacionada con el tiempo (Hammouda et al., 2018; Nayak et al., 2016; Zribi et al., 2014). La exactitud del método solo se asegura para valores superior al 8-10% de compuestos polares por lo que es suficiente para evaluar si se supera el límite establecido como máximo para los aceites (Arslan et al., 2015).

Cabe destacar que a pesar de los límites establecidos como máximos para descartar el aceite, un aumento del 25% en compuestos polares respecto a su composición inicial resulta

bastante alto ya que el consumidor rechaza los aceites en función de su percepción sensorial y esta empieza a ser desagradable cuando apenas han superado en un 5% su contenido polar (Decker et al., 2010).

La determinación de polímeros consiste en el análisis directo del aceite mediante cromatografía de alto rendimiento de exclusión por tamaño con detección del índice de refracción. En este caso, la separación se hace en base al tamaño molecular siendo mayor en los productos de degradación que en los TG no alterados (Decker et al., 2010). En este caso, el límite no puede exceder el 16% de polímeros (Hammouda et al., 2018).

Ambos métodos pueden combinarse permitiendo la determinación independiente de las degradaciones térmicas, oxidativas e hidrolíticas (Decker et al., 2010)

Por otro lado, la determinación de AG epóxidos en el aceite se relaciona con la formación de polímeros y compuestos polares, de forma que un valor superior a 7g de epóxidos/kg de aceite indica un exceso de formación de compuestos de degradación y por tanto la necesidad de rechazar dicho aceite. Este límite se considera útil para determinar el límite de uso de los aceites de fritura (Brühl et al., 2016).

A pesar de la existencia de métodos analíticos adecuados para el estudio de la calidad de los aceite, la falta de medios por parte de los laboratorios ha conducido al desarrollo de tests rápidos de aplicación in situ que han demostrado ser útiles, al compararse con los resultados obtenidos tanto en la determinación de compuestos polares como de polímeros, que como se ha mencionado son las determinaciones más aceptadas para evaluar la calidad. Entre estos nuevos tests podemos distinguir entre tests químicos, como aquellos basados en compuestos carbonílicos y compuestos de oxidación no específicos, y tests físicos, como el de la viscosidad y la constante dieléctrica (Decker et al., 2010).

4.2.1.1. Tests rápidos.

Son tests colorimétricos y se diferencian en el tipo de compuesto de alteración al que son sensibles. Se usan sobre todo en aquellos establecimientos que carecen de laboratorios, como los sitios de restauración.

- Test de carbonílicos: son sensibles a aldehídos y cetonas. Es poco selectivo, y está basado en una escala colorimétrica de tres colores donde el color central indica el punto de descarte del aceite.
- Test de compuestos de alteración: son sensibles a los compuestos de alteración. Un ejemplo es Oxifritest®, que mide productos de oxidación mediante un sistema de reactivo base-disolvente.
- Test de acidez libre: utilizan indicadores ácido-base. No son muy exactos ni sensibles

pero presentan una escala de coloración algo mayor.

- Test de jabones alcalinos: estos jabones se forman como consecuencia de la reacción de los AG que se liberan de los aceites con las sales del alimento. El Fritest® es un método que mide el índice de color alcalino.
- Test de compuestos polares: utiliza un reactivo sensible a la mayoría de los compuestos polares. Es el caso del Oleotest®.
- Constante dieléctrica.
- Veri-fry: para polares totales, FFA y alcalinos totales (Lawson, 1995; Tena, 2010).

La combinación de distintos métodos para determinar productos de oxidación primarios y secundarios es recomendado para obtener resultados más exactos y precisos en cuanto al grado de oxidación (Song et al., 2017).

4.2.2. Análisis sensorial del aceite y del alimento frito.

La valoración sensorial de los aceites y de los alimentos fritos puede considerarse el método más utilizado a nivel doméstico. El consumidor es el que decide cuándo descartar un aceite de fritura y para ello se basa en su percepción sensorial. Cuando el color del aceite, el sabor, el olor, o cualquier otra característica de este o del alimento rebozado empieza a resultar desagradable, el consumidor lo rechaza. Por tanto, a pesar de la existencia de límites legales como el máximo permitido en el caso de los compuestos polares (25%), las características indeseables del aceite aparecen mucho antes de alcanzar este valor por lo que cuando son rechazados no suelen superar en más de un 5% su composición polar inicial.

La mejor manera de evaluar los compuestos de oxidación lipídica responsables de las propiedades sensoriales de los aceites de fritura es la cuantificación de compuestos volátiles originados durante la degradación de los peróxidos. Existe una buena correlación entre la información dada por los compuestos volátiles y los resultados de otros parámetros físico-químicos, y a su vez con la evaluación sensorial (Tena, 2010).

5. CONCLUSIONES

1. La utilización y consumo de los aceites vegetales ha ido cambiando con el tiempo según distintos criterios. Dentro de los procesos culinarios a los que se someten, uno de los más comunes es la fritura.
2. Se pueden distinguir dos tipos de fritura: continua y discontinua. Difieren en las condiciones a las que los aceites están expuestos. En la continua, el aceite está siempre sometido a las mismas condiciones, de forma estable, mientras que en la discontinua existen cambios bruscos de temperatura, pues es una fritura a demanda.
3. Las principales reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso de fritura son la termooxidación, la hidrólisis y la polimerización.
4. Para determinar la calidad de los aceites de fritura, los métodos analíticos más comunes son la determinación de compuestos polares y la determinación de compuestos poliméricos. En España, los límites legales establecidos para la aceptación de aceites vegetales son un contenido menor del 25% de compuestos polares y del 16% para el caso de los compuestos poliméricos.
5. De los productos de degradación formados durante el proceso de fritura, los compuestos volátiles, entre ellos los aldehídos, son los responsables de alterar las características organolépticas de los aceites vegetales y, por tanto, de hacer que el consumidor rechace el producto frito o deseche el aceite.

6. BIBLIOGRAFÍA

Arslan FN, Kara H, Talpur MY, Sherazi STH. A Chemometric Approach to Assess the Frying Stability of Cottonseed Oil Blends During Deep-Frying Process: Fatty Acid Composition and Tocopherol Analyses. *Int J Food Prop.* 2015; 18: 2776-90.

Barrera D. Estabilidad y utilización de nitrógeno en aceites y grasas. *Grasas y Aceites.* 1998; 49: 55-63.

Brühl L. Fatty acid alterations in oils and fats during heating and frying. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2014; 116: 707-15.

Brühl L, Weisshaar R, Matthäus B. Epoxy fatty acids in used frying fats and oils, edible oils and chocolate and their formation in oils during heating. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2016; 118: 425-34.

Calzada J. Firme consumo mundial de aceites vegetales. *BCR.* 2014; XXXI(1681): 4-8.

Calzada J, Terré E. ¿Qué nos depara el futuro para el aceite de soja argentino?. *BCR.* 2017; XXXV(1836): 8-11.

Choe E, Min DB. Chemistry of deep-fat frying oils. *J Food Sci.* 2007; 72: 77-86.

Choe E, Min DB. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 2006; 5: 169-86.

Decker Eric A, Elias Ryan J, McClements D. Julian. Oxidation in foods and beverages and antioxidant applications: management in different industry sectors. 1ª ed. Cambridge: Woodhead Publishing; 2010.

Dobarganes C, Márquez-Ruiz G. Possible adverse effects of frying with vegetable oils. *Br J Nutr.* 2015; 113: S49-57.

Erickson MD. Deep Frying. Chemistry, Nutrition, and Practical Applications. 2ª ed. Urbana: AOCS Press; 2007.

Fox NJ, Stachowiak GW. Vegetable oil-based lubricants-A review of oxidation. *Tribol Int.* 2007; 40: 1035-46.

Gómez-Cortés P, Sacks GL, Brenna JT. Quantitative analysis of volatiles in edible oils following accelerated oxidation using broad spectrum isotope standards. *Food Chem.* 2015; 174: 310-18.

Hammouda IB, Triki M, Matthäus B, Bouaziz M. A Comparative Study on Formation of Polar Components, Fatty Acids and Sterols during Frying of Refined Olive Pomace Oil Pure and Its Blend Coconut Oil. *J Agric Food Chem.* 2018; 66: 3514–23.

Lawson H. *Food oils and fats: technology, utilization, and nutrition.* 1ª ed. Nueva York: Chapman & Hall; 1995.

Madrid Vicente A. *Producción, análisis y control de calidad de aceites y grasas comestibles.* 1ª ed. Madrid: AMV Ediciones; 1988.

Madrid Vicente A, Cenzano del Castillo I, Madrid Cenzano J. *Manual de aceites y grasas comestibles.* 1ª ed. Madrid: AMV ediciones y Mundi-Prensa Libros, S. A.; 1997.

Marinova EM, Seizova KA, Totseva IR, Panayotova SS, Marekov IN, Momchilova SM. Oxidative changes in some vegetable oils during heating at frying temperatura. *Bulg Chem Commun.* 2012; 44(1): 57-63.

Morales MT, Luna G, Aparicio R. Comparative study of virgin olive oil sensory defects. *Food Chem.* 2005; 91: 293-301.

Morales MT, Przybylski R. Olive Oil Oxidation. En: Aparicio R, Harwood J, editores. *Handbook of olive oil: Analysis and properties.* 2ª ed. Nueva York: Springer; 2013. 479-522.

Muik B, Lendl B, Molina-Díaz A, Ayora-Cañada MJ. Direct monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier transform Raman spectroscopy. *Chem Phys Lipids.* 2005; 134: 173-82.

Murcia JL. Aceites de semillas: palma, colza, soja y girasol lideran la producción y el consumo mundial. *Distribución y Consumo.* 2010; 111: 65-70.

Nayak PK, Dash U, Rayaguru K, Krishnan KR. Physio-chemical changes during repeated frying of cooked oil: a review. *J Food Biochem.* 2016; 40: 371-90.

Naz S, Siddiqi R, Sheikh H, Sayeed SA. Deterioration of olive, corn and soybean oils due to air, light, heat and deep-frying. *Food Res Int.* 2005; 38: 127-34.

Osawa CC, Gonçalves LAG, Ragazzi S. Correlation between free fatty acids of vegetable oils evaluated by rapid tests and by the official method. *J Food Compos Anal.* 2007; 20: 523-8.

Sebastian A, Ghazani SM, Marangoni AG. Quality and safety of frying oils used in restaurants. *Food Res Int.* 2014; 64: 420-3.

Song J, Kim M-J, Kim Y-J, Lee J. Monitoring changes in acid value, total polar material, and antioxidant capacity of oils used for frying chicken. *Food Chem.* 2017; 220: 306-12.

Stauffer C. *Fats and Oils*. 2ª ed. Minnesota: Eagan Press; 1999.

Sun DW. *Advances in deep-fat frying of foods*. 1ª ed. Boca Raton: CRC Press; 2009.

Tena N. Evolución de componentes mayoritarios y minoritarios de aceites de oliva termoxidados: Implementación de métodos espectroscópicos y cromatográficos. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla. 2010.

United States Department of Agriculture. *Oilseeds: World Markets and Trade*. United States: USDA; noviembre 2018.

Van Ruth SM, Roozen JP, Jansen FJHM. Aroma profiles of vegetable oils varying in fatty acid composition vs. concentrations of primary and secondary lipid oxidation products. *Nahrung.* 2000; 44(5): 318-22.

Vera Hernández M. *Aceite de oliva virgen extra: su obtención y conservación*. 1ª ed. Madrid: AMV ediciones; 2011.

Zhang Q, Saleh ASM, Chen J, Shen Q. Chemical alterations taken place during deep-fat frying based on certain reaction products: A review. *Chem Phys Lipids.* 2012; 165: 662-81.

Zribi A, Jabeur H, Aladedunye F, Rebai A, Matthaüs B, Bouaziz M. Monitoring of Quality and Stability Characteristics and Fatty Acid Compositions of Refined Olive and Seed Oils during Repeated Pan- and Deep-Frying Using GC, FT-NIRS, and Chemometrics. *J Agric Food Chem.* 2014; 62: 10357-67.