



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Divisió de Ciències de la Salut

OPTIMIZACIÓN Y CONTROL DE LA CALIDAD Y ESTABILIDAD DE ACEITES Y PRODUCTOS DE FRITURA

Memoria presentada por

José Antonio Navas Sánchez

Para optar al grado de doctor por la Universidad de Barcelona

Programa de Doctorado: Medicamentos, Alimentación y Salud

(Bienio 2001-2003)

Directores

Dr. Rafael Codony Salcedo

Dr. Francesc Guardiola Ibarz

Barcelona, Octubre 2005



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Divisió de Ciències de la Salut

Facultat de Farmàcia
Departament de Nutrició i Bromatologia

Av. Joan XXIII, s/n
08028 Barcelona
Tel. 34 93 402 45 08
Fax 34 93 402 18 96

Barcelona, Octubre 2005

Rafael Codony Salcedo i Francesc Guardiola Ibarz, Doctores en Farmacia y Profesores Titulares del Departamento de Nutrición y Bromatología de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Barcelona.

CERTIFICAN

Que la memoria titulada “Optimización y control de la calidad y estabilidad de aceites y productos de fritura” presentada por JOSÉ ANTONIO NAVAS SÁNCHEZ para optar al grado de Doctor en Farmacia, ha estado realizado bajo su dirección. Así mismo, consideran concluido este trabajo y autorizan su presentación, para que pueda ser juzgado por la Comisión correspondiente.

Y para que conste, firman este certificado en Barcelona a fecha de once de octubre del 2005.

Dr. Rafael Codony Salcedo

Francesc Guardiola Ibarz

Con frecuencia la ignorancia engendra más confianza que el conocimiento: son los que saben poco, y no los que saben mucho, los que aseveran positivamente que éste o aquel problema nunca será resuelto por la ciencia

Charles Darwin

Agradecimientos

Quiero agradecer a toda persona que ha contribuido en mayor o menor grado en la realización de esta Tesis Doctoral.

En primer lugar, a mis directores de tesis Dr. Francesc Guardiola Ibarz y Dr. Rafael Codony Salcedo por depositar su confianza en mí, su paciencia, y por enseñar y fomentar mi espíritu crítico. Siempre os he considerado grandes investigadores y mejores personas. Así que como para mí esto es así, sólo decir mi satisfacción de desarrollar este trabajo bajo vuestra dirección.

A los miembros del grupo de investigación de Greixos 1. Al Dr. Josep Boatella y la Dra. Magda Rafecas por su disponibilidad, cercanía, atención; simplemente muchas gracias. A Ricard Bou, Alba Tres y Gemma Brufau por compartir conmigo todo este camino, por ayudarme como compañeros y escucharme como amigos, sinceramente sin vuestra ayuda no estaría escribiendo esta carta de agradecimientos, tampoco sé que haré sin esos momentos del café!!!. A Carla y Yasmin por compartir esta última etapa “neurótica” con su ayuda y a Elvira, Carmen, Anna y Estella por la primera etapa.

A las empresas participantes en este trabajo, muchas gracias por vuestro interés, y accesibilidad, por tener siempre un momento para mis preguntas, y por aportar vuestros conocimientos e informaciones de los procesos industriales en la realización de este trabajo, sin vosotros esto no hubiera sido posible. También, a los paneles de catadores que tanto han sufrido mi exceso de puntualidad y mi estrecha vigilancia durante los días de cata.

También a todos los ayudantes, los técnicos, los estudiantes, los erasmus que han colaborado en este trabajo de forma eficiente con las muestras (Wen, Simon, Mireia, Marta, Sonja).

Tampoco querría olvidar a los doctores, tesinando o estudiantes de Master de este Departamento que en muchos momentos me han ayudado y, que personalmente son muy importantes para mí con los que hemos solucionado el mundo durante tantos buenos momentos (Maite, Eva, Aleix, Elena, Joan, Montse, Teresa, Sofía, Estefanía, Chus, Lulu, M^a Luz, Tomaso, Mireia, Mercè, Ana, Sonias, Raúl, Karina, Jorge, Rosa, Isa y Xell). En definitiva, a todas las personas que forman parte de este Departamento de Nutrición y Bromatología.

Mi agradecimiento más sincero al Instituto de la Grasa de Sevilla, en especial Dra. Carmen Dobarganes, Mercedes y Joaquín por el gran trato y consideración que tuvieron durante mi pequeña estancia y por la empatía que siempre me han mostrado y que siempre será recíproca. También al Dipartimento di Scienze degli Alimenti (Sezione di analisi chimica dei prodotti alimentari), en especial a Sabrina Moret por recibirme y enseñarme más sobre los HAPs, sin olvidarme de Lorena, Sussi (gracias, por todos esos detalles que tuvisteis conmigo en el frío Udine), Tiziana y Giorgia.

A Montse, Ana Isabel y Fernando a los que ha sido un placer incordiaros con papeleo, cromatografía y cosas varias (ej. el agua, pensad que pasaré a los anales de Departamento por ser el pesado del agua).

A la Sra. Elisa “ve usted como me jubilaba yo antes”, sabe que me tiene para cualquier cosa siempre disponible. Al resto del personal que forman parte de esta Facultad, en especial a las bibliotecarias de la tarde.

A mis amigos y amigas que siempre me han ayudado y han confiado en “las investigaciones de las patatas fritas de bolsa que hace el Navas”.

A mis padres y mis hermanos por confiar en mí, por enseñarme a luchar por las cosas en las que creo y creer en mí, y sobre todo por “aguantarme” todo el mundo sabe el gran mérito que tiene eso.

A ti Esther, simplemente tú, conocerte es uno de los muchos motivos por lo que ha valido la pena hacer la tesis, porque te he conocido gracias a ella y porque siempre has comprendido la importancia que tiene este trabajo para mí, gracias por tu apoyo incondicional.

I. INTRODUCCIÓN	7
II. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	11
II.1. PROCESO DE LA FRITURA	13
II.2. SISTEMAS DE FRITURA	14
II.2.1. Fritura continua	14
II.2.2. Fritura discontinua	19
II.3. ALTERACIONES EN LA COMPOSICIÓN DEL ACEITE DE FRITURA	21
II.3.1. Ácidos grasos libres	22
II.3.2. Compuestos de oxidación primaria	24
II.3.3. Compuestos no volátiles de oxidación secundaria	25
II.3.4. Compuestos volátiles de oxidación secundaria	26
II.3.5. Monómeros cíclicos de los ácidos grasos	28
II.3.6. Dímeros y polímeros de los triacilgliceroles	30
II.3.7. Esteroles oxidados	35
II.4. ALTERACIONES EN LOS PRODUCTOS FRITOS	37
II.4.1. Tipos de alteración durante la fritura	37
II.4.2. Alteración durante la conservación de los productos fritos	40
II.4.3. Sistemas para la prevención de la alteración de productos fritos	41
II.4.3.1. Antioxidantes	41
II.4.3.2. Envasado en atmósferas inertes	54
II.5. EFECTOS TÓXICOS Y BIOLÓGICOS DE LOS ACEITES CALENTADOS Y DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN LIPÍDICA	57
II.6. CONTROL DE CALIDAD DE LOS ACEITES DE FRITURA Y DE LOS PRODUCTOS FRITOS	64
II.6.1. Parámetros analíticos para el control de la alteración en los aceites y productos fritos	65
II.6.2. Métodos para la determinación de la alteración hidrolítica	67
II.6.2.1. Índice de acidez	67
II.6.3. Métodos físicos para la determinación de la alteración del aceite	69
II.6.3.1. Índice de refracción	69
II.6.3.2. Índice de espuma	69

II.6.3.3. Constante dieléctrica _____	70
II.6.3.4. Punto de humo _____	71
II.6.3.5. Viscosidad _____	71
II.6.3.6. Color _____	71
II.6.4. Métodos basados en la composición para la determinación de la alteración del aceite _____	72
II.6.4.1. Disminución del contenido en AGPI _____	72
II.6.4.2. Índice de yodo _____	74
II.6.5. Métodos para la determinación de la oxidación primaria _____	75
II.6.5.1. Hidroperóxidos lipídicos _____	75
II.6.5.2. Absorción de la fracción lipídica a 232 nm _____	78
II.6.6. Métodos espectrofotométricos para la determinación de la oxidación secundaria _____	82
II.6.6.1. Absorción de la fracción lipídica a 270 nm y 280 nm _____	82
II.6.6.2. Índice de carbonilos _____	83
II.6.6.3. Índice de p-anisidina _____	84
II.6.6.4. Índice del ácido tiobarbitúrico (ATB) _____	88
II.6.7. Compuestos volátiles _____	91
II.6.8. Ácidos grasos oxidados/Triacilgliceroles oxidados _____	95
II.6.9. Monómeros cíclicos _____	102
II.6.10. Métodos para la determinación de polímeros y compuestos polares de los triacilgliceroles _____	105
II.6.10.1. Compuestos polares _____	105
II.6.10.2. Contenido total de dímeros y polímeros de los triacilgliceroles _____	107
II.6.11. Tests rápidos _____	111
II.6.12. Análisis sensorial del producto frito _____	114
II.7. NORMALIZACIÓN DE LOS ACEITES DE FRITURA _____	117
II.7.1. Características que deben reunir los aceites y grasas para fritura _____	117
II.7.2. Límites para la reutilización de aceites usados en la fritura _____	119
III. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL _____	125
III.1. OBJETIVOS _____	127

III.2. PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL _____	128
III.2.1. Primera etapa del estudio: optimización y selección de métodos analíticos para el control del proceso industrial de fritura en continuo____	128
III.2.1.1. Optimización y selección de métodos analíticos mediante pruebas preliminares _____	128
III.2.1.2. Control del proceso industrial de fritura en continuo _____	130
III.2.1.2.1. Experimento 1: control de la alteración del aceite y del producto frito a lo largo de una semana en varias empresas. _____	131
III.2.1.2.2. Experimento 2: control de la alteración del aceite y del producto frito a lo largo de cinco semanas consecutivas en varias empresas. _____	132
III.2.2. Segunda etapa del estudio: influencia de las condiciones de trabajo _____	133
III.2.2.1. Experimento 3: influencia de diferentes combinaciones de antioxidantes sobre la calidad del medio de fritura y del producto frito _	134
III.2.2.2. Experimento 4: influencia del tipo de aceite, adición de antioxidantes y envasado sobre la calidad del medio de fritura y del producto frito _____	136
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN _____	141
IV.1. Optimización de métodos analíticos _____	143
IV.1.1. Extracción de la grasa en patatas fritas y productos de aperitivo fritos _____	143
IV.1.2. Determinación de la viscosidad _____	145
IV.1.3. Determinación de la constante dieléctrica _____	148
IV.1.4. Determinación del cociente entre el ácido linoleico y el ácido palmítico ($C_{18:2\ n-6}/ C_{16:0}$) _____	153
IV.1.5. Determinación del índice de yodo _____	158
IV.1.6. Determinación del índice de acidez _____	160
IV.1.7. Determinación de la absorción espectrofotométrica al ultravioleta	162
IV.1.8. Índice p-anisidina _____	163
IV.1.9. Índice del ácido tiobarbitúrico (ATB) _____	165
IV.1.10. Polímeros de los triacilgliceroles. _____	166

IV.1.11. Determinación de hidroperóxidos lipídicos según el método colorimétrico del naranja de xilenol (NX) _____	170
IV.1.12. Test Oxifrit _____	184
IV.1.13. Análisis sensorial: aceptabilidad de los productos fritos _____	186
IV.1.14. Estudio interlaboratorio _____	187
IV.2. Selección de métodos analíticos mediante pruebas preliminares _____	190
IV.3. Primera etapa del estudio: control del proceso industrial de fritura en continuo _____	197
IV.3.1. Experimento 1: control de la alteración del aceite y del producto frito a lo largo de una semana en 3 empresas _____	197
IV.3.2. Experimento 2: control de la alteración del aceite y del producto frito a lo largo de cinco semanas consecutivas en 6 empresas _____	247
IV.4. Segunda etapa del estudio: influencia de condiciones de trabajo _____	269
IV.4.1. Experimento 3: influencia de diferentes combinaciones de antioxidantes sobre la calidad del medio de fritura y del producto frito _____	269
IV.4.2. Experimento 4: influencia de diferentes condiciones de trabajo sobre la calidad del medio de fritura y del producto frito _____	290
V. CONCLUSIONES _____	351
VI. BIBLIOGRAFÍA _____	357
VII. ANEXOS _____	389
VII.1. Abreviaturas _____	391
VII.2. Métodos Oficiales _____	394
VII.3. Comunicaciones en congresos _____	413
VII.4. Publicaciones en revistas científicas _____	416