

ESTUDI SOBRE EL COMPORTAMENT DE L'OLI DE GIRA-SOL I L'OLEÏNA DE PALMA EN EL PROCÉS DE FREGIDA DE PATATES CHIPS

M. B. MARCOS MUNTAL, M. RAVENTÓS
ESAB

S'HA estudiat l'evolució de diferents paràmetres fisicoquímics (viscositat, color, acidesa, index de peròxids, percentatge de compostos polars i composició en àcids grassos) en mostres d'oli de gira-sol i oleïna de palma, per tal d'estudiar el comportament d'aquests greixos durant el procés de fregida de patates chips, amb renovació periòdica d'oli. Es van realitzar un total de vuitanta fregides en condicions idèntiques per a ambdós tipus de greix. En acabar el procés, s'observen nivells baixos d'alteració i una major estabilitat en l'oli de gira-sol. Es parteix de nivells d'acidesa molt baixos i els increments experimentats no superen, en cap cas, el 0,2 %; en el cas de l'oleïna, els increments són més grans. També s'observa un increment més gran de la fracció polar amb el temps de fregida de l'oleïna de palma, però en cap cas ni arriba al límit legal del 25 %. Es produeix una tendència global a la baixa dels àcids poliinsaturats. L'oleïna de palma experimenta la degradació més gran en disminuir el seu contingut d'àcid linoleic en un 23,35 %. Existeix una bona correlació entre el percentatge de compostos polars, l'acidesa i la desaparició de l'àcid gras més insaturat, que indiquen el nivell d'alteració dels olis.

INTRODUCCIÓ

La fregida respon a les recents demandes de la societat, ja que redueix el temps necessari per a la preparació de l'aliment i incrementa la seva palatabilitat a conseqüència de la penetració del greix en l'aliment. L'èxit d'aquest mètode culinari ha provocat un fort increment en la producció de greixos vegetals com l'oleïna de palma i l'oli de gira-sol. L'oli de gira-sol ja s'utilitza habitualment als països mediterranis, ja que és més econòmic i d'una qualitat equiparable a la de l'oli

d'oliva. L'oleïna de palma ha entrat amb força en el mercat internacional i el seu baix preu fa preveure una àmplia difusió a nivell mundial.

Les principals característiques de l'oli de palma són l'alt contingut d'àcids grassos saturats i monoinsaturats, que li proporcionen una elevada estabilitat pel que fa a l'oxidació. L'oli de gira-sol es caracteritza, principalment, pel seu elevat contingut d'àcid linoleic (aproximadament un 57 % del total d'àcids grassos) i per la gran estabilitat que presenta el seu aroma.

Durant el procés de fregida l'oli es veu sotmès a l'acció combinada de tres variables

que contribueixen a disminuir la seva qualitat i a modificar la seva estructura (Stevenson [et al.], 1994): la humitat que aporta l'aliment, origen de l'alteració hidrolítica; l'oxigen de l'aire que entra dins l'oli a través de la superfície de la fregidora i origina la degradació oxidativa, i l'elevada temperatura del procés operatiu. Els canvis fisicoquímics produïts es veuen influïts per un gran nombre de paràmetres que depenen del procés i del tipus d'aliment i oli utilitzats (Grandgirard i Julliard, 1987).

Tenint en compte les possibilitats de modificació dels greixos que s'usen per fregir, que no només comprometen la qualitat de l'aliment que es fregeix, sinó que també poden significar un perill potencial per a la salut, cal considerar els aspectes legals dels olis usats per fregir. La Norma de qualitat per als olis i els greixos escalfats especifica que els olis usats per fregir no poden contenir compostos estranys, han de ser organolèpticament acceptables, contenir menys d'un 25 % de compostos polars, no poden alterar la qualitat de l'aliment fregit i no es poden vendre per a la preparació d'aliments.

MATERIAL I MÈTODES

Primeres matèries

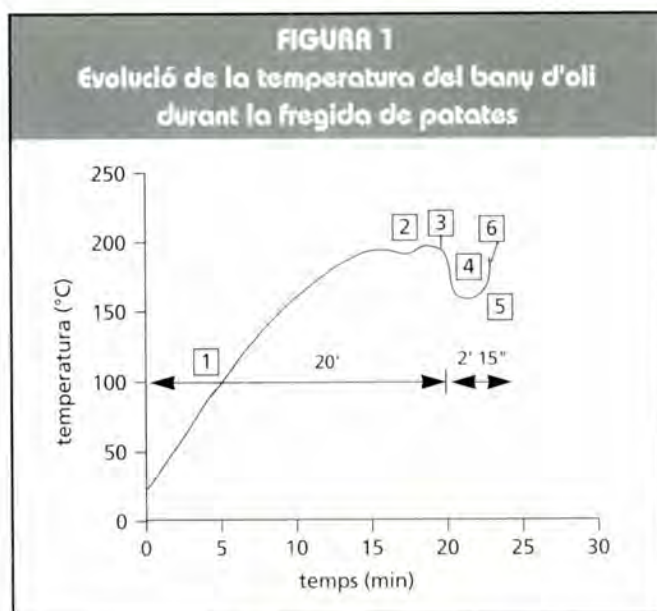
Per fregir es va utilitzar oli de gira-sol i oleïna de palma, en estat semisòlid ja que el seu punt de fusió es troba aproximadament a 24 °C. L'aliment escollit va ser la patata, atès el seu baix contingut lipídic, que evita les possibles interaccions amb l'oli del bany de fregida. Es van usar patates de la varietat Kennebec.

Condicions de fregida

Es van escollir patates de mides similars, es van rentar i tallar, amb un equip elèctric, en rodanxes fines d'uns 4 cm x 2 cm, i es van desestimar les que eren d'una mida sensiblement diferent.

La fregida, amb els dos tipus d'olis, es va realitzar paral·lelament per evitar la influència de qualsevol factor extern. Es va fer amb dues fregidores domèstiques de 3 l de capacitat, equipades amb un sistema d'escalfament basat en una resistència elèctrica submergida.

A la figura 1 es pot veure l'evolució de la temperatura de l'oli durant la fregida. L'aliment s'hi afegeix quan la temperatura del bany s'ha estabilitzat en uns 195 °C, s'ha de vigilar en tot moment que no superi els



1. Escalfament de l'oli; 2. Termostatització de l'oli a 195 °C.; 3. Addició de 100 g de patates; 4. Disminució de la temperatura per evaporació de l'aigua; 5. Increment de la temperatura i penetració de greix a les patates; 6. Fi de la fregida.

TAULA 1 Panoràmica de les reaccions que es produeixen durant l'escalfament dels greixos		
Tipus d'alteració	Agent causant	Compostos resultants
Oxidativa	Aire	Monòmers oxidats, dímers i polímers oxidats, components volàtils (aldehids, cetones, hidrocarburs, etc.)
Tèrmica	Temperatura	Monòmers cíclics, dímers, polímers
Hidrolítica	Humitat	Àcids grassos, diglicèrids, monoglicèrids

200 °C, ja que es considera la temperatura crítica per a la degradació (Cuesta i Sánchez-Múniz, 1991). La duració de cada fregida va ser en tots els casos de 2 min 15 s. Es van fer 20 fregides successives de patates *chips* amb una quantitat de 3 l de greix. Al cap de 24 h es va reomplir el recipient fins al nivell inicial amb 600 ml d'oli fresc, d'aquesta manera es va compensar la pèrdua d'oli absorbit per les patates. Aquesta operació es va repetir durant 4 dies consecutius fins a completar un total de 80 fregides amb cada tipus d'oli.

Recollida de mostres

Es van agafar mostres de 100 ml d'oli cada 20 fregides, just abans d'afegir-hi oli fresc. Les mostres es van congelar en recipients de plàstic a una temperatura de -20 °C fins al moment d'analitzar-les.

Mètodes analítics

Es van fer les següents determinacions:

- Els canvis en la viscositat es van mesurar a una temperatura de 28 °C i es va fer servir un viscosímetre de caiguda de bola. La bola era de vidre de 2,404 g/cm³ de densitat. L'índex de peròxids i el grau d'acidesa es van determinar seguint les normes UNE 550-23 i 550-11 respectivament.
- El color es va mesurar mitjançant el mètode fotomètric recomanat per l'AOC (Wolff, 1986; Mehlenbacher, 1979), que mesura l'absorció de les mostres a diferents longituds d'ona.
- El contingut de compostos polars es va determinar per cromatografia en columna de silicagel, segons el mètode oficial que recull la legislació espanyola.
- La composició d'àcids grassos es va determinar per cromatografia de gasos en les següents condicions: temperatura de l'injector i del detector, 220 °C i 250 °C respectivament; gas portador nitrogen a 15 PSI, i una relació de *split* d'1/180. Les àrees dels pics es van mesurar amb un integrador HP-3396A.

Tractament estadístic

Es van calcular les rectes de regressió lineal, que permeten estimar la relació entre el número de fregides i l'evolució d'una varia-

ble determinada. Posteriorment, per tal de veure si existien diferències de comportament entre els dos olis, es van comparar els pendents de les rectes mitjançant l'anàlisi de la variància i es va establir un nivell de significació del 5 %.

També es van calcular els coeficients de correlació de Pearson entre les diferents variables, la qual cosa ens va permetre estimar el grau en què els paràmetres variaven simultàniament.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

L'evolució dels diferents paràmetres estudiats indica, com a tònica general comú als dos olis, uns baixos nivells d'alteració. Aquesta moderada alteració s'entén si tenim en compte el rigorós control de les condicions de fregida que es va fer. Es van mantenir la temperatura ($T < 200$ °C) i la *ratio* $S_{\text{exposada a l'aire}}/V_{\text{oli}}$ suficientment baixes, aquesta darrera es va conservar més o menys constant (0,19 cm³) amb el reompliment del bany de fregida, com recomanen Cuesta i Sánchez-Múniz (1993), per evitar una excessiva degradació de l'oli. A més a més, l'addició d'oli fresc implica una dilució amb oli nou que esmorteix les possibles alteracions provocades per l'escalfament.

Evolució de la viscositat

L'increment que experimenten els olis escalfats es relaciona amb el temps d'escalfament i és directament proporcional a l'oxidació i polimerització i inversament proporcional al nivell d'insaturació de l'oli. A la figura 2 s'observa un augment lleuger però continuat de la viscositat. La viscositat de l'oli de palma és superior des del començament, ja que és menys insaturat, i es manté per sobre de la de l'oli de gira-sol.

L'increment que experimenten els olis escalfats es relaciona amb el temps d'escalfament, és directament proporcional a l'oxidació i polimerització i inversament proporcional al nivell d'insaturació de l'oli.

Evolució del color

El color és una característica física important de l'oli ja que, a primer cop d'ull, dóna una idea del seu estat d'alteració, però s'ha d'anar amb compte, perquè l'enfosquiment, tot i ser una conseqüència indirecta de l'oxidació, no ha de comportar, necessàriament, una reducció de la qualitat de l'oli. A la representació gràfica (figura 3), s'observa que l'oleïna de palma s'enfosqueix més ràpidament, i, en canvi, l'oli de gira-sol pateix menys variacions de color.

L'enfosquiment, tot i ser una conseqüència indirecta de l'oxidació, no ha de comportar, necessàriament, una reducció de la qualitat de l'oli.

Evolució de l'acidesa

L'acidesa es deu, principalment, a la hidròlisi dels triglicèrids, promoguda per la presència d'humitat i temperatures elevades. Els dos olis amb què s'ha fet l'assaig

són olis refinats, especialment preparats per fregir, per aquest motiu tenen uns nivells d'acidesa molt baixos i experimenten augmentos d'acidesa molt petits, i en cap cas superen el 0,2 % (figura 4). S'observen diferències significatives ($p < 0,05$) en el comportament d'ambdós tipus d'oli. L'oli de palma és el que presenta el pitjor comporta-

FIGURA 2
Evolució de la viscositat dels olis durant les 80 fregides

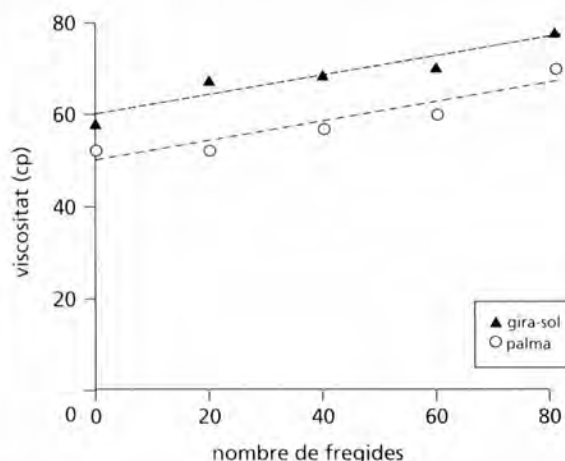


FIGURA 3
Evolució del color fotomètric durant la fregida

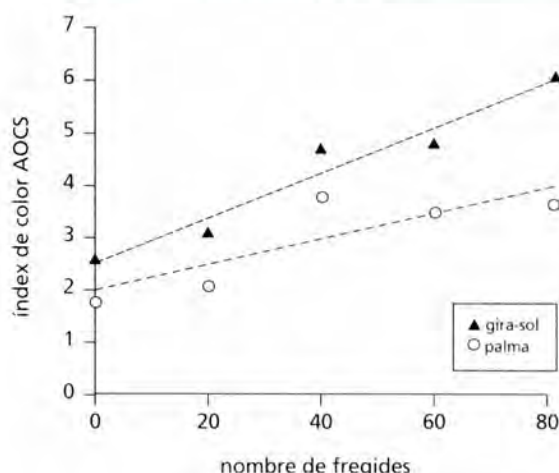
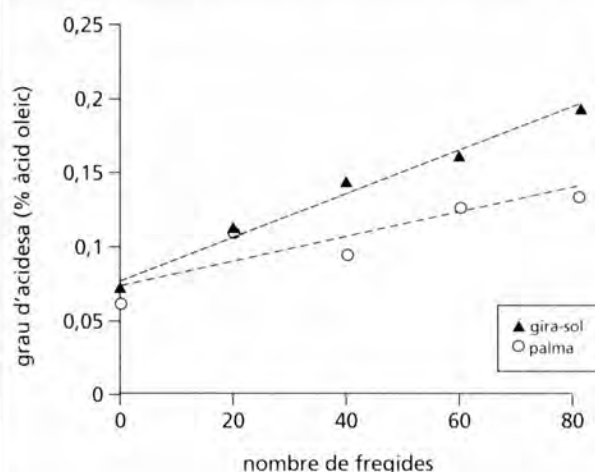


FIGURA 4
Evolució de l'acidesa durant la fregida



ment, parteix d'una acidesa similar a la de l'oli de gira-sol, però la seva augmenta més ràpidament.

La baixa acidesa dels olis pot estar relacionada amb el baix nivell de degradació general, a causa de la mínima presència, des del principi, d'àcids grassos lliures, que són els que s'oxiden amb més facilitat.

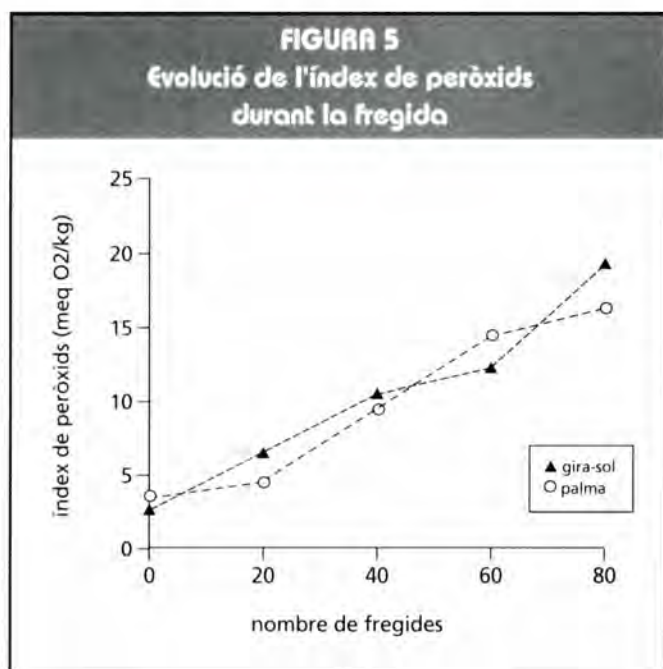
L'oli de palma parteix d'una acidesa similar a la de l'oli de gira-sol, però la seva augmenta més ràpidament.

Evolució de l'índex de peròxids

L'índex de peròxids augmenta de manera irregular durant les 80 fregides. L'evolució d'aquest índex es pot veure a la figura 5. S'observa una evolució diferent en cada tipus d'oli. Aquest comportament tan irregular i la poca informació que ens proporciona el mètode podrien conduir-nos a interpretacions errònies (Al-Harbi i Al-Karhtani, 1993; Díaz, 1977; Pérez-Camino [et al.], 1987), per això es considera un paràmetre d'expressió dels resultats poc fiable i significatiu.

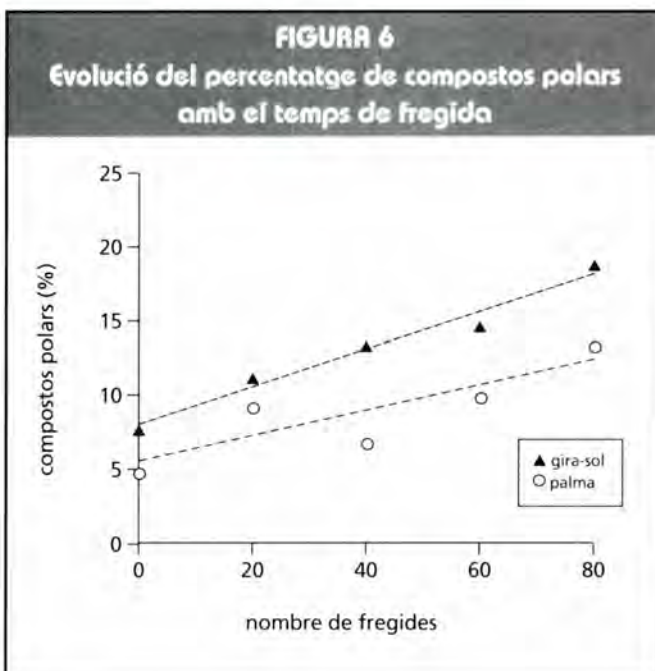
dels olis no utilitzats sovint oscil·la entre valors del 0,4 % i 6,4 %. Aquí trobem un 7,78 % per a l'oleïna de palma, valor superior als habituals; tanmateix, cal matisar que aquest valor no es deu a fenòmens d'alteració, sinó que reflecteix la presència de diglicèrids, que sovint es troben als olis de palma.

L'oleïna de palma és la que es degrada més ràpidament, però cap dels greixos supera el límit legal del 25 % establert per la legislació espanyola. Aquests resultats indiquen una baixa alteració dels olis i, en conseqüència, les patates fregides amb aquests olis són de bona qualitat. Per tant, si s'usen ambdós olis per a finalitats comercials, encara es podrien continuar fent servir en idèntiques condicions de fregida. Es preveu que la seva vida útil es podria allargar fins a les 124 fregides en el cas de l'oleïna de palma i 193 pel que fa a l'oli de gira-sol.



Evolució del percentatge de compostos polars

La determinació quantitativa dels compostos polars reflecteix l'alteració total experimentada pels greixos, ja que es veuen afectats tant pels fenòmens d'oxidació com d'hidròlisi. A causa d'aquestes reaccions d'alteració, s'observa (figura 6) un increment de la fracció polar amb el temps de fregida, per la formació de productes de més polaritat que els triglicèrids apolars originals. El percentatge de compostos polars



La determinació quantitativa dels compostos polars reflecteix l'alteració total experimentada pels greixos, ja que es veuen afectats tant pels fenòmens d'oxidació com d'hidròlisi.

Evolució de la composició en àcids grassos

El fet de donar una mesura objectiva de l'alteració termooxidativa total marca la importància d'aquest mètode de quantificació. A causa de l'acció tèrmica els àcids poliinsaturats pateixen danys i, al mateix temps, però més lentament, els monoinsaturats com l'oleic. Amb el procés de fregida s'observen unes variacions molt petites de la composició en àcids grassos (taules 2 i 3), però donen una idea sobre la degradació

que pateixen els olis. La tendència global a la baixa es reflecteix en el pendent negatiu de les rectes de regressió de l'àcid linoleic i linolènic. També es produeix un augment aparent, però no real, de l'àcid oleic i els àcids saturats a causa del canvi de proporcions referides a cent. L'oleïna de palma és la

que presenta més pèrdues: el seu contingut de C_{18:3} disminueix en un 23,35 % i el de C_{18:2} en un 5 %. Per tant, es preveu un millor comportament de l'oli de gira-sol. La causa d'aquesta menor degradació es deu al fet de no contenir àcid linolènic, que és el més susceptible d'ésser oxidat.

TAULA 2					
Composició en àcids grassos d'oli de gira-sol durant el procés de fregida de patates					
Àcids	Nombre de fregides				
	0	20	40	60	80
Grassos (%)					
C 16:0	6,22 ± 0,4 ^a	6,4 ± 0,31	6,41 ± 0,42	6,50 ± 0,34	6,49 ± 0,3
C 16:1	0,13 ± 0,009	0,13 ± 0,012	0,14 ± 0,01	0,14 ± 0,018	0,13 ± 0,01
C 18:0	4,05 ± 0,41	4,12 ± 0,38	4,09 ± 0,37	4,15 ± 0,49	4,16 ± 0,5
C 18:1	30,77 ± 0,28	31,12 ± 0,25	30,99 ± 0,3	31,28 ± 0,25	31,33 ± 0,26
C 18:2	57,71 ± 0,7	57,07 ± 0,71	57,18 ± 0,63	56,78 ± 0,6	56,70 ± 0,8
C 20:0	0,28 ± 0,01	0,3 ± 0,03	0,31 ± 0,01	0,31 ± 0,011	0,28 ± 0,033
C 22:0	0,69 ± 0,02	0,7 ± 0,04	0,71 ± 0,41	0,73 ± 0,028	0,73 ± 0,02
Total	99,85	99,84	99,83	99,89	99,82

^a Mitjana ± desviació estàndard. Cada mostra s'ha analitzat per triplicat.

TAULA 3					
Composició en àcids grassos de l'oleïna durant el procés de fregida de patates					
Àcids	Nombre de fregides				
	0	20	40	60	80
Grassos (%)					
C 12:0	0,59 ± 0,02 ^a	0,57 ± 0,012	0,58 ± 0,015	0,6 ± 0,013	0,58 ± 0,019
C 14:0	0,91 ± 0,022	0,92 ± 0,03	0,93 ± 0,017	0,95 ± 0,019	0,92 ± 0,038
C 16:0	30,97 ± 0,133	32,61 ± 0,131	32,74 ± 0,19	32,82 ± 0,15	32,11 ± 0,15
C 16:1	0,16 ± 0,008	0,16 ± 0,012	0,18 ± 0,008	0,15 ± 0,01	0,16 ± 0,011
C 18:0	4,13 ± 0,30	4,25 ± 0,44	4,31 ± 0,52	4,35 ± 0,4	4,33 ± 0,39
C 18:1	39,14 ± 0,40	38,96 ± 0,52	39,18 ± 0,39	39,21 ± 0,37	38,88 ± 0,6
C 18:2	21,66 ± 0,43	20,18 ± 0,51	19,62 ± 0,72	19,66 ± 0,8	20,59 ± 0,71
C 18:3	1,97 ± 0,028	1,71 ± 0,031	1,60 ± 0,029	1,55 ± 0,035	1,48 ± 0,03
C 20:0	0,36 ± 0,019	0,36 ± 0,016	0,36 ± 0,02	0,30 ± 0,016	0,36 ± 0,02
Total	99,98	99,71	99,87	99,83	99,65

^a Mitjana ± desviació estàndard. Cada mostra s'ha analitzat per triplicat.

Coeficients de correlació

Existeix una estreta correlació entre l'increment del grau d'acidesa i els compostos polars i la desaparició de l'àcid més insaturat (linoleic en el cas del gira-sol i l'inolènic en el cas de la palma).

Existeix una estreta correlació entre l'increment del grau d'acidesa i els compostos polars i la desaparició de l'àcid més insaturat.

Aquesta correlació indica que els tres paràmetres ens expressen, de manera semblant, el nivell d'alteració hidrolítica el primer, i total els altres dos. La resta de determinacions no presenten gaire correlació amb aquests paràmetres ni,

per tant, amb el nivell de degradació existent. Per tant, els coeficients de correlació de la viscositat, l'índex de color i el de peròxids no ens permeten suggerir la seva utilització com a mètodes òptims per al control de l'alteració i indiquen la necessitat d'utilitzar mètodes objectius basats en la quantificació de compostos.

AGRAÏMENTS

A Albert Sabaté i Lluís Trench per la seva inestimable col·laboració en la realització d'aquest estudi. I també a Taurus, SA per la subvenció i ajuda prestades.

BIBLIOGRAFIA

- ANCIN, M. C.; MARTÍNEZ REMÍREZ, M. T. (1991). «Estudio de la degradación de los aceites de oliva sometidos a fritura. I. Determinación estadística del parámetro que mejor cuantifica esta degradación». *Grasas y Aceites*, núm. 42, p. 22-31.
- AOAC (1984). *Official methods of analysis*. 14^a ed. Arlington: Sidney Williams.
- AOAC (1990). *Official methods of analysis*. 14^a ed. Arlington: Sidney Williams.
- APPLEWHITE, T. (1985). *Bailey's industrial oil and fat products*. Vol. 3. Nova York: John Wiley & sons.
- BAILEY, A. E. (1961). *Aceites y grasas industriales*. Saragossa: Reverté.
- BLUMENTHAL, M. M. (1991). «A new look at the chemistry and physics of deep-fat frying». *Food Technology*, (abril 1991), p. 68-71.
- CASTELLÓN ARNAU, A. (1989). «Determinación r-pida de sustancias polares y polímeros en aceites recalentados por cromatografía gaseosa cuantitativa». *Grasas y Aceites*, núm. 40, p. 356-363.
- CUESTA, C.; SANCHEZ-MÚNIZ, F. J. (1991). «Tecnología de la fritura». *Alimentación, Equipos y Tecnología*, (abril), p. 54-61.
- CUESTA, C. [et al.] (1993). «Thermostoxidative and hydrolytic changes in sunflower oil used in fryings with a fast turnover of fresh oil». *J. Am. Oil Chem. Soc.*, núm. 70, p. 1069-1073.
- DÍAZ ALONSO, A. L. (1977). «Contribución al estudio de las degradaciones experimentadas por los procesos de fritura I. Aceite de oliva». *Grasas y Aceites*, núm. 28, p. 235-241.
- DOBARGANES, M. C.; PÉREZ-CAMINO, M. C. (1988). «Fatty acid composition: a useful tool for

- the determination of alteration level in heated fats». *Revue Française des Corps Gras*, any 35, p. 67-70.
- DOBARGANES, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; PÉREZ-CAMINO, M. C. (1989). «Determinación de compuestos polares en aceites y grasas de fritura». *Grasas y Aceites*, núm. 40, p. 35-38.
- FIRESTONE, D.; STIER, R. F.; BLUMENTHAL, M. M. (1991). «Regulation of frying fats and oils». *Food Technology*, (abril), p. 90-94.
- GRANDGIRARD, A.; JULLIARD, F. (1987). «Influence de divers paramètres sur la dégradation d'huiles végétales au cours du chauffage: nature de l'huile, température et durée du chauffage». *Revue Française des Corps Gras*, any 34, p. 213-219.
- al-HARBI, M. M.; al-KAHTANI, H. A. (1993). «Chemical and biological evaluation of discarded frying palm oil from commercial restaurants». *Food Chemistry*, núm. 48, p. 395-401.
- LISINKA, G.; LESZCZYNSKI, W. (1989). *Potato science and technology*. Irlanda del Nord: Elsevier Applied Science.
- MEHLENBACHER, V. C. (1979). *Análisis de aceites y grasas*. Bilbao: Urmo.
- «Norma de calidad para los aceites y grasas calentados». *Boletín Oficial del Estado*, [Ministerio de Relaciones con las Cortes y Secretaría del Gobierno], núm. 26 (3 gener 1989).
- PÉREZ-CAMINO, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G.; DOBARGANES, M. C. (1987). «Alteración de grasas utilizadas en fritura I. Comportamiento de aceites de oliva y girasol en freidoras domésticas». *Grasas y Aceites*, núm. 38, p. 307-312.
- PERRIN, J. L. (1989). «Altération thermooxydative des corps gras: quelques méthodes d'évaluation, leurs significations et leurs limites». *Revue Française des Corps Gras*, any 36, p. 119-126.
- «Reglamentación técnico sanitaria de aceites vegetales comestibles». *Boletín Oficial del Estado*, [Ministerio de Relaciones con las Cortes y Secretaría del Gobierno], núm. 44 (21 febrer 1983).
- SÉBÉDIO, J. L.; KAITARANTA, J.; GRANDGIRARD, A. (1991). «Quality assesment of industrial prefried french fries». *J. Am. Oil Chem. Soc.*, núm. 68, p. 199-302.
- STEVENSON, S. G.; VAISEY-GENSER, M.; ESKIN, N. A. M. (1984). «Quality control in the use of deep frying oils». *J. Am. Oil Chem. Soc.*, núm. 61, p. 1102-1108.
- VARELA, G.; MOREIRAS-VARELA, O.; RUIZ-ROSO, B. (1983). «Utilización de algunos aceites en frituras repetidas. Cambios en las grasas y análisis sensorial de los alimentos». *Grasas y Aceites*, núm. 34, p. 101-107.
- WALTER, L. C.; SERBIA, G. W. (1991). «Safety aspects of frying fats and oils». *Food Technology*, (abril 1991), p. 84-89.
- WHITE, P. J. (1991). «Methods for measuring changes in deep-fat frying oils». *Food Technology*, (abril 1991), p. 75-83.
- WOLFF, J. P. (1968). *Manuel d'analyse des corps gras*. París: Azoulay.