



UNIVERSIDAD AUSTRAL DE CHILE

Facultad de Ciencias Agrarias

Escuela de Ingeniería en Alimentos

Efecto de la adición de palmitato de ascorbilo en la estabilidad oxidativa de hojuelas de papa, elaboradas con una mezcla de oleína de palma y aceite de raps, tipo canola

Tesis presentada como parte de los requisitos para optar al grado de Licenciado en Ingeniería en Alimentos.

Eugenio Fernando Goicoechea Giacaman

Valdivia Chile 2002

Profesor patrocinante
Sr. Fernando Figuerola Rivas
Ingeniero Agrónomo, M. S. Food Science
Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos



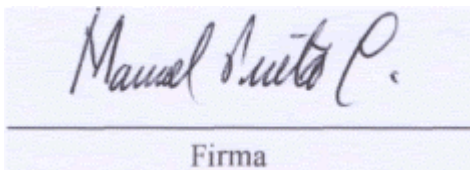
Firma

Profesor copatrocinante
Sra. Lilia Masson Salaüe
Químico Farmacéutico
Departamento de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas
Universidad de Chile



Firma

Profesor informante
Sr. Manuel Pinto Covarrubias.
Profesor de Química, M. S. Food Science
Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos



Firma

AGRADECIMIENTOS

- A la profesora Sra. Lilia Masson S., por todos sus innumerables aportes en experiencia y conocimiento, por su paciencia y confianza, por su apoyo y energía siempre incansable, por el enorme entusiasmo e interés en mi trabajo y en el de mis compañeros, por nuestras reuniones de trabajo siempre bien amenizadas, por el gran aporte a mi desarrollo tanto profesional como persona y, por sobre todo gracias por el cariño demostrado desde el primer día que llegue al laboratorio.
- A los profesores Paz Robert, Nalda Romero, Jaime Ortiz, por su paciencia, apoyo, tiempo, consejos, buenos momentos y excelente disposición.
- A los profesores Fernando Figuerola y Manuel Pinto por su buena disposición en la corrección de mi tesis.
- A Graciela, Juan Carlos, Don Javier, por su amabilidad, cariño y su excelente disposición desde siempre.
- A mis compañeros de tesis y laboratorio, Cheo, Maree, Yoyo, Rose, Renato, Garlitos quienes con su amistad me hicieron sentir como en casa.
- A Beatriz, mi gran compañera en esta aventura y la mujer que me ilumina todos los días. Te amo

*Con especial amor a Osear mi padre, M" Eugenia
mi madre y Osear mi hermano. Por e! amor,
la paciencia y el apoyo incondicional
que siempre he encontrado en Uds.*

INDICE DE MATERIAS

Capítulo		Página
1	INTRODUCCIÓN	1
2	REVISIÓN BIBLIOGRAFICA	3
2.1	Alteración de la materia grasa utilizada en la elaboración de hojuelas de papa	3
2.1.1	Deterioro hidrolítico	4
2.1.2	Deterioro oxidativo	4
2.1.2.1	Etapa de inicio o tiempo de inducción	5
2.1.2.2	Etapa de propagación o periodo de oxidación	6
2.1.2.3	Etapa de término	6
2.1.3	Deterioro térmico	6
2.2	Factores que influyen en la alteración de la materia grasa de las hojuelas de papa durante el almacenamiento	8
2.2.1	Proceso de fritura	9
2.2.1.1	Tipo y calidad de la materia grasa	11
2.2.1.2	Tipo de proceso	11
2.2.2	Presencia y uso de antioxidantes	12
2.2.2.1	Antioxidantes sintéticos	13
2.2.2.2	Antioxidantes naturales	14
2.2.3	Utilización de antioxidantes secundarios o sinérgicos	16
2.2.4	Factores ambientales	18
2.2.4.1	Temperatura	18
2.2.4.2	Humedad	19
2.2.4.3	Luz	19
2.2.4.4	Oxígeno	19
2.2.4.5	Iones metálicos	19
2.2.4.6	Enzimas	20

2.2.3	Envases	20
3	MATERIAL Y METODO	21
3.1	Lugar de ensayo	21
3.2	Características del producto elaborado	21
3.3	Condiciones en la adición del sinergista a las hojuelas de papa	22
3.3.1	Adición del palmitato de ascorbilo	22
3.3.2	Adición de sal	22
3.3.3	Condiciones experimentales de envasado de las hojuelas de papa	22
3.3.4	Condiciones experimentales de almacenamiento de las hojuelas de papa	22
3.3.4.1	Ensayo a temperatura de -23°C	23
3.3.4.2	Ensayo a temperatura ambiente	23
3.3.4.3	Ensayo acelerado a una temperatura de 60°C	23
3.3.5	Toma de muestras	23
3.3.5.1	Almacenamiento a -23°C	23
3.3.5.2	Almacenamiento a temperatura ambiente	24
3.3.5.3	Almacenamiento a 60°C	24
3.4	Procedimiento	24
3.4.1	Determinaciones químicas	25
3.4.1.1	Métodos analíticos	26
3.4.1.2	Composición en ácidos grasos por GLC	26
3.4.1.3	Índice de peróxidos	26
3.4.1.4	Determinación de tococromanos por HPLC	27
3.4.1.5	Determinación de compuestos polares	27
3.4.1.6	Determinación de especies de alteración de polares	28
3.4.1.7	Determinación de palmitato de ascorbilo por HPLC	28
3.4.2	Evaluación sensorial	29
3.4.2.1	Panel analítico	29
3.4.2.2	Ensayo con olores extraños	29

3.4.2.3	Preparación y preparación de la muestra	29
3.5	Diseño experimental	30
3.6	Procesamiento de datos y análisis estadísticos	30
4	PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	32
4.1	Evaluación química	32
4.1.1	Evolución en la calidad del aceite de fritura durante la elaboración	32
4.1.2	Índice de peróxidos	36
4.1.2.1	Almacenamiento a -23°C	36
4.1.2.2	Almacenamiento a temperatura ambiente	38
4.1.2.3	Almacenamiento a 60°C	39
4.1.3	Contenido de tocoles	40
4.1.3.1	Almacenamiento a -23°C	41
4.1.3.2	Almacenamiento a temperatura ambiente	42
4.1.3.3	Almacenamiento a 60°C	44
4.1.4	Determinación de compuestos polares y especies de alteración de polares	47
4.1.4.1	Almacenamiento a -23°C	47
4.1.4.2	Almacenamiento a temperatura ambiente	49
4.1.4.3	Almacenamiento a 60°C	51
4.1.5	Determinación de palmitato de ascorbilo	53
4.1.6	Correlaciones entre los distintos análisis químicos	55
4.1.7	Correlaciones entre los análisis químicos y la evaluación sensorial	57
4.1.8	Estimación de los parámetros	59
4.2	Evaluación sensorial	60
4.2.1	Almacenamiento a -23°C	60
4.2.2	Almacenamiento a temperatura ambiente	61
4.2.3	Almacenamiento a 60°C	62

5	CONCLUSIONES	65
6	RESUMEN	66
	SUMMARY	67
7	BIBLIOGRAFÍA	68
	ANEXOS	77

INDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Programación de los tiempos de muestreo para las condiciones de almacenamiento a -23°C , temperatura ambiente, y 60°C para hojuelas de papa con y sin palmitato de ascorbilo	24
2	Reacciones involucradas en la determinación yodométrica de los peróxidos	26
3	Perfil de los ácidos grasos de la oleína de palma y aceite de canola expresada en porcentaje de esteres metílicos	32
4	Perfil de los ácidos grasos de OP y AC, MOPC teórica, MOPC práctica de inicio y final de fritura expresado en porcentaje de esteres metílicos	33
5	Análisis químico de aceite inicial y final utilizado en la elaboración de las hojuelas de papa	34
6	Evolución en el descenso del PA del aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas con PA, comparado con la evolución de los demás parámetros químicos	55
7	Correlaciones entre los distintos análisis químicos de las diferentes condiciones de almacenamiento	56
8	Correlaciones entre los análisis químicos y la evaluación sensorial	57
9	Valores de los parámetros químicos detectados por la evaluación sensorial a 60°C comparado con su control a -23°C	58
10	Ecuaciones para la predicción de los valores de los parámetros químicos	59

INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Esquema de las etapas de la autoxidación, donde RH, R'H: molécula lípido; R [•] , H [•] , R' [•] : radicales libres; ROO [•] , R'OO [•] : radicales peróxidos; ROOH: hidroperóxido; ROOR', RR': compuestos estables	5
2	Estructura de los dímeros cíclicos y acíclicos formados producto de la alteración térmica	7
3	Estructura de los polímeros formados producto de la alteración termoxidativa	8
4	Productos de degradación de materias grasas sometidas a un proceso de fritura	9
5	Esquema del deterioro de la materia grasa durante la elaboración de hojuelas de papa	10
6	Mecanismo de acción de un antioxidante, en competencia con la reacción de propagación	12
7	Estructura de los antioxidantes sintéticos más utilizados en la industria aceitera	13
8	Estructura de los principales antioxidantes presentes en los aceites de origen vegetal	14
9	Concepto de sinergismo entre antioxidantes	17
10	Estructura química del palmitato de ascorbilo	18
11	Esquema de extracción de la materia grasa de hojuelas de papa	25
12	Esquema general del análisis de compuestos polares y especies de alteración	28
13	Evolución en el contenido promedio de peróxidos de las hojuelas de papa almacenadas a -23°C	37
14	Evolución en el contenido promedio de peróxidos de las hojuelas de papa almacenadas a temperatura ambiente	38

15	Evolución en el contenido promedio de peróxidos de hojuelas de papa almacenadas a 60°C	40
16	Evolución de tocoferoles y tocotrienoles del aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenadas a -23°C	41
17	Evolución de tocoferoles y tocotrienoles del aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenadas a temperatura ambiente	43
18	Evolución de tocoferoles y tocotrienoles del aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenadas a 60°C	45
19	Distribución de los compuestos polares y de especies de alteración de los polares en el aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenadas a -23°C	48
20	Distribución de los compuestos polares y de especies de alteración de los polares en el aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenadas a temperatura ambiente	50
21	Distribución de los compuestos polares y de especies de alteración de los polares en el aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenadas a 60°C	52
22	Evolución en la caída del contenido de PA, en hojuelas de papa durante diferentes condiciones de almacenamiento	54
23	Evolución de los puntajes promedios para olor a rancio de las hojuelas de papa almacenadas a una temperatura de -23°C	60
24	Evolución de los puntajes promedios para olor a rancio de las hojuelas de papa a temperatura ambiente y sus respectivos controles	62
25	Evolución de los puntajes promedios para olor a rancio de las hojuelas de papa almacenadas a 60°C y sus respectivos controles	63

INDICE DE ANEXOS

Anexo		Página
1	Base del diseño estadístico multifactorial	77
2	Cromatograma de la determinación de tocoles en la mezcla 80% oleína de palma y 20% aceite de canola (MOPC).	78
3	Resultados de la cromatografía en capa fina en la separación de compuestos polares y no polares	79
4	Cromatograma de la determinación de especies de polares en la mezcla 80% oleína de palma y 20% aceite de canola (MOPC)	80
5	Cromatograma de la composición de la mezcla 80% oleína de palma y 20% aceite de canola (MOPC)	81
6	Cromatograma de la determinación de palmitato de ascorbilo (PA) en la mezcla 80% oleína de palma y 20% aceite de canola (MOPC).	82
7	Test de intensidad de olor rancio	83
8	Resumen de los análisis de varianza realizados a los análisis químicos y sensorial de las hojuelas de papa a diferentes condiciones de almacenamiento	84
9	Resumen de los análisis de regresión lineal realizados a la evolución química y sensorial de las hojuelas de papa a diferentes condiciones de almacenamiento	85
10	Resumen de los análisis de varianza realizados a la evolución de los puntajes sensorial obtenidos versus su control almacenado a -23°C	87
11	Datos promedios de los análisis químicos realizados a la MOPC	88

1. INTRODUCCION

El principal inconveniente que presenta la prolongación de la vida útil de las hojuelas de papas es el deterioro constante que sufre la materia grasa, conocida generalmente como rancidez oxidativa, que se inicia durante el proceso de elaboración y se acelera durante su posterior almacenamiento. Este proceso de rancidez provoca la formación de sabores y olores extraños además de una modificación en sus características químicas, fisiológicas y nutricionales.

Existen en el mercado diversos aditivos de origen sintético que pueden mejorar la estabilidad oxidativa de las hojuelas de papas retrasando el proceso de oxidación, pero un constante aumento de los consumidores por evitar su uso ha motivado la búsqueda y utilización de nuevos aditivos de origen natural.

Los antioxidantes secundarios, comúnmente denominados sinergistas, no presentan actividad antioxidante por sí solos, pero si potencian la actividad de los antioxidantes naturales presente en los aceites.

Hipótesis:

El palmitato de ascorbilo (PA) genera actividad sinergista frente a los tocoles naturales presentes en una mezcla de aceites preferentemente monoinsaturados, retardando el proceso de rancidez oxidativa en hojuelas de papas fritas en esa materia grasa y mantenidas a diferentes condiciones de almacenamiento.

Con la finalidad de reducir la alteración del producto y aumentar su vida útil se plantearon los siguientes objetivos.

Objetivos generales.

- Comprobar el efecto sinergista del palmitato de ascorbilo (PA) con los tocoles naturales de la mezcla 80% oleína de palma y 20% canola (MOPC) en la estabilidad oxidativa de las hojuelas de papas mantenidas a diferentes condiciones de almacenamiento.

Objetivos específicos:

- Estudiar el efecto del palmitato de ascorbilo (PA) en la estabilidad oxidativa de hojuelas de papas elaboradas con una mezcla 80% oleína de palma y 20% canola (MOPC) que contenga como máximo 2% de ácido linolénico.
- Estudiar si la adición de palmitato de ascorbilo (PA) a la mezcla 80% oleína de palma y 20 % canola (MOPC), mejora la estabilidad oxidativa de las hojuelas de papas durante las diferentes condiciones de almacenamiento.
- Medir el descenso de los tocoles naturales contenidos en la mezcla 80% oleína de palma y 20% canola (MOPC) con y sin la adición de palmitato de ascorbilo (PA) en las diferentes condiciones de almacenamiento.

2. REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1 Alteración de la materia grasa utilizada en la elaboración de hojuelas de papas.

La utilización de materia grasa con fines alimenticios conlleva un riesgo potencial en la elaboración y conservación de los productos que lo contienen, derivado de la particular sensibilidad de la materia grasa para desarrollar un proceso conocido como rancidez oxidativa (VALENZUELA y NIETO, 1995). Según CRAPISTE *et al.*, (1999), la rancidez oxidativa es la mayor causa de pérdida de calidad en los aceites durante el almacenamiento, y es altamente susceptible a temperaturas elevadas y a la disponibilidad de oxígeno.

Los aceites y grasas de fritura con un alto contenido de ácidos grasos insaturados son más susceptibles a la rancidez oxidativa que aquellos con altos niveles de ácidos grasos saturados (BRAVERMAN, 1980; PETUKHOV *et al.*, 1999). Según BARRERA - ARELLANO (1998), la rancidez es definida como “Alteración de los aceites y grasas organolépticamente detectable”, que entre otras consecuencias, ocasiona la aparición de olores y sabores indeseables, deprecia el producto y disminuye su valor nutricional.

Durante la elaboración de hojuelas de papas la materia grasa queda expuesta a la acción de tres agentes que contribuyen a disminuir su calidad y a modificar su estructura: la humedad aportada por el alimento que causa el deterioro hidrolítico, el oxígeno del aire que entra en el aceite a través de la superficie del recipiente, dando lugar al deterioro oxidativo, y la elevada temperatura a la que la operación tiene lugar (cerca de 180°C) cuyo resultado es el deterioro térmico (SMITH, 1978; PEREZ - CAMINO *et al.*, 1988 a; DOBARGANES *et al.*, 1989).

2.1.1 Deterioro hidrolítico. Se refiere a la reacción de hidrólisis de los triglicéridos de la grasa con la subsecuente producción de ácidos grasos libres. Esta reacción puede ser catalizada enzimáticamente por lipasas presentes en los granos, semillas oleaginosas y alimentos, o producidas por microorganismos (BARRERA - ARELLANO, 1998). Según NAWAR (1993), este tipo de deterioro también es conocido como lipólisis y se produce por acción enzimática y/o por presencia de humedad. La reacción causa la hidrólisis de los enlaces éster de los triglicéridos, dando lugar a la formación de ácidos grasos libres, mono y diglicéridos.

2.1.2 Deterioro oxidativo. También llamada autoxidación, desde el punto de vista de calidad, es el factor más importante en aceites y grasas. En este caso, se trata de la reacción del oxígeno atmosférico con los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados. Esta reacción genera los productos primarios de la oxidación (peróxidos e hidroperóxidos) los cuales, por una serie de reacciones paralelas de ruptura de cadena producen los compuestos secundarios de la reacción sean estos volátiles, como aldehídos, cetonas y ácidos, o no volátiles como dímeros, trímeros y polímeros (BARRERA - ARELLANO, 1998). Otros autores señalan que la materia grasas se oxida debido al mecanismo en cadena de los radicales libres, es decir, se generan radicales libres inestables que catalizan la producción de más radicales libres (SHERWIN,1979; ADAMS,1997; MEDINA, 1997).

La autoxidación se produce a través de un mecanismo de radicales libres, que consiste en una reacción en cadena de tres pasos (Figura 1).

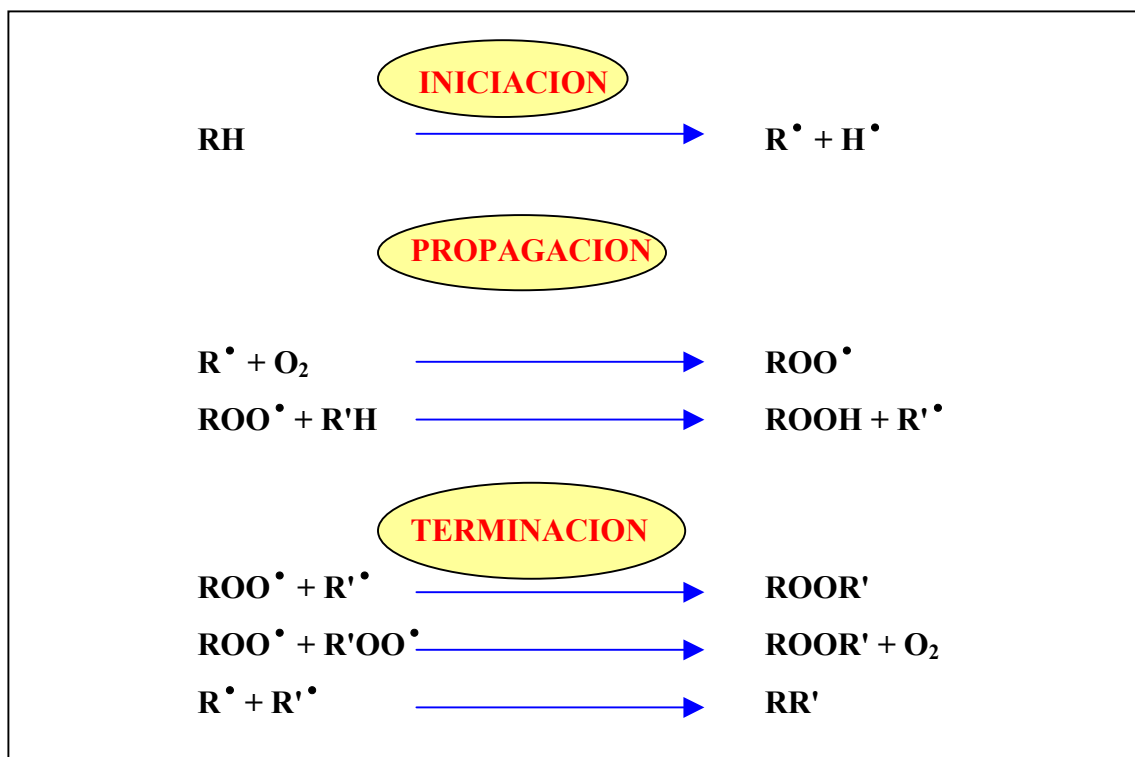


FIGURA 1 Esquema de las etapas de la autoxidación, donde RH, R'H: molécula lípido; R^\bullet , H^\bullet , R'^\bullet : radicales libres; ROO^\bullet , $R'OO^\bullet$: radicales peróxidos; ROOH: hidroperóxido; ROOR', RR': compuestos estables.

2.1.2.1 Etapa de inicio o tiempo de inducción. Durante esta etapa se produce la ruptura homolítica del hidrógeno del carbono adyacente en la posición alfa con respecto al doble enlace, formándose radicales libres inestables R^\bullet y H^\bullet (FENNEMA, 1985; MORRISON Y BOYD,1990). Esta reacción es acelerada fundamentalmente por la exposición de las materias grasas al oxígeno, calor, luz, humedad y trazas de metales (Fe, Cu, Mg, Ni), y es inhibida por la presencia de antioxidantes (DUSTAN y HARRIS, 1994).

2.1.2.2 Etapa de propagación o periodo de oxidación. Normalmente los radicales libres desaparecerían rápidamente al combinarse, pero en presencia de oxígeno molecular las posibilidades incluyen un choque entre el radical libre R^\bullet y el O_2 , resultando el radical peróxido ROO^\bullet (BRAVERMAN, 1980). Este radical reacciona luego con una molécula de lípido sin activar, $R'H$, generándose el hidroperóxido $ROOH$ y el radical libre R'^\bullet , a través del cual se propaga la reacción en cadena (BRAVERMAN, 1980; NAWAR, 1992; FINNE *et al.*, 1998).

2.1.2.3 Etapa de término. En esta última etapa, los radicales libres que provienen de la descomposición de los hidroperóxidos, se asocian para dar compuestos muy estables. La ruta que sigan los radicales libres y los radicales peróxidos dependerá de la presencia de catalizadores, de radiaciones ionizantes, de la temperatura (BADUI, 1986; MEDINA, 1997). Estos productos finales incluyen compuestos carbonílicos de cadena corta como aldehídos y cetonas, responsable del sabor rancio y de reacciones laterales que conducen a un deterioro generalizado (BRAVERMAN, 1980; BADUI, 1986, MEDINA, 1997).

2.1.3 Deterioro térmico. Originado por el efecto de la exposición de materia grasa a elevadas temperaturas, con formación de nuevos enlaces carbono – carbono en ausencia de oxígeno. Las reacciones más importantes que ocurren son la dimerización y polimerización (FENNEMA, 1985). Los dímeros cíclicos se originan a elevadas temperaturas, mediante la reacción Diels – Alder, cuyo producto final es un ciclohexeno tetrasustituido. Si la unión ocurre entre dos ácidos grasos del mismo triglicérido son dímeros intramoleculares (Figura 2, A) y entre dos moléculas de triglicéridos son dímeros intermoleculares (Figura 2, B). Los dímeros acíclicos en cambio, son aquellos que se obtienen por el mecanismo de unión de radicales libres (Figura 2,C).

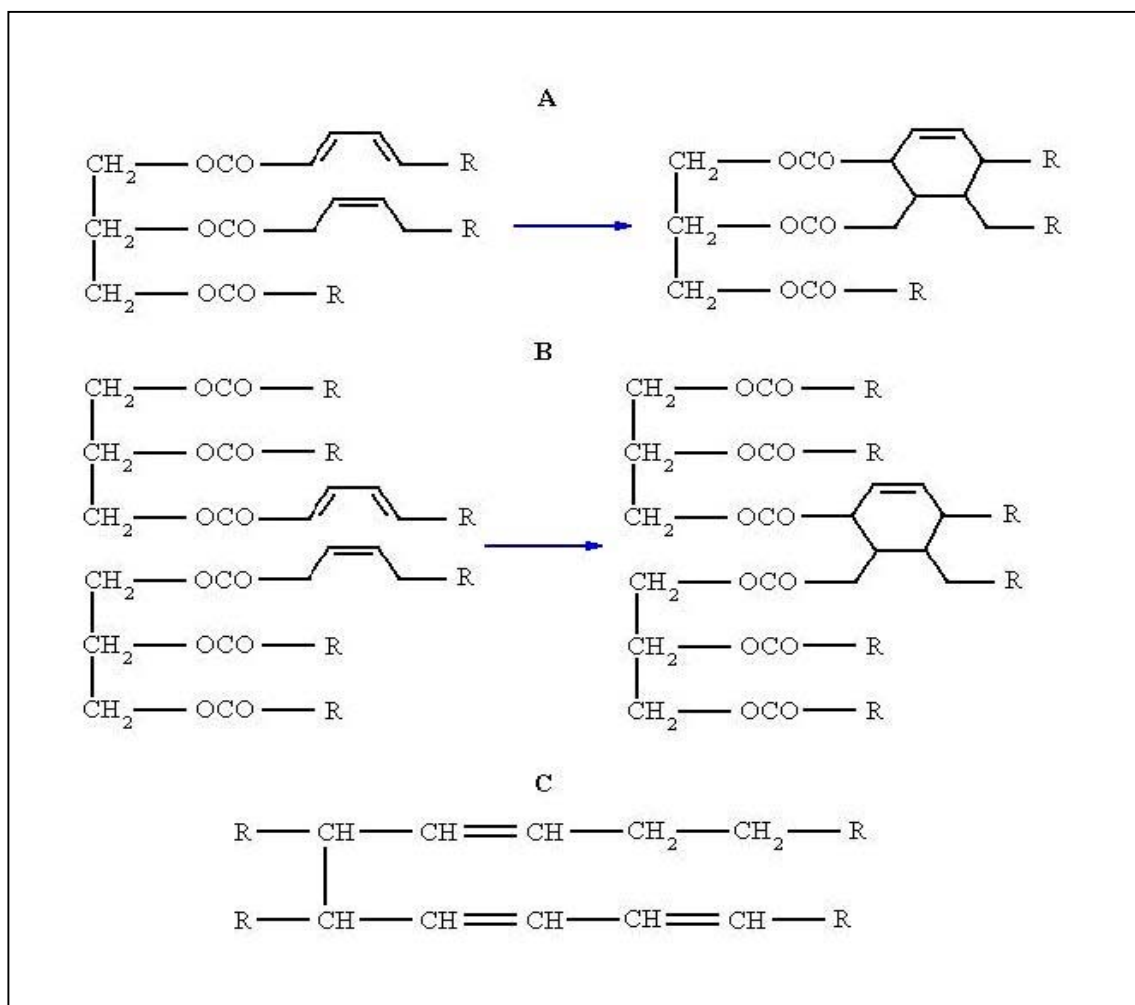


FIGURA 2 Estructuras de los dímeros cíclicos y acíclicos formados producto de la alteración térmica.

Los polímeros son resinas gomosas, no destilables, de elevado peso molecular y polaridad, que se forma a través de uniones C – C en ausencia de oxígeno, mediante la reacción de Diels – Alder. En el caso de la presencia de oxígeno se puede producir polímeros de triglicéridos del tipo oxidado, con presencia de enlaces C – O – C y C – O – O – C (Figura 3, D) (SANINO,1999).

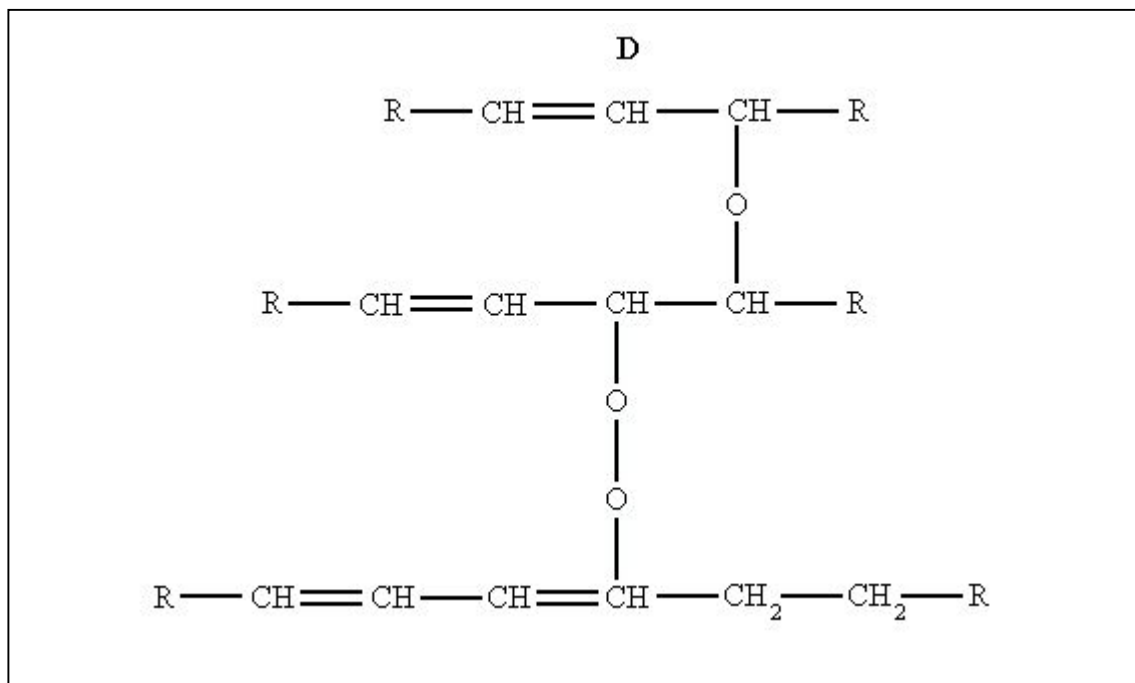


FIGURA 3 Estructura de los polímeros formados producto de la alteración termoxidativa.

2.2 Factores que influyen en la alteración de la materia grasa de las hojuelas de papas durante el almacenamiento.

Durante el almacenamiento, se produce una pérdida de calidad por la alteración de la materia grasa incorporada durante el proceso de fritura, generando una gran cantidad de compuestos volátiles, que producen sabores desagradables (MASSON *et al.*, 1998). Factores ambientales tales como las altas temperaturas, la presencia de luz, oxígeno, humedad, catalizadores, utilización de antioxidantes o sinergistas y material de envase influyen sobre la estabilidad oxidativa de la materia grasa incorporada en las hojuelas de papas durante el almacenamiento (SMITH, 1978; BRAVERMAN, 1980; PEREZ - CAMINO *et al.* b, 1988; MASSON *et al.*, 1998).

2.2.1 Proceso de fritura. Durante el proceso de fritura, al mismo tiempo que se le comunica al alimento unas deseables características organolépticas de sabor y textura, la grasa sufre un completo proceso de degradación debido fundamentalmente a la acción de tres variables; humedad, temperatura (180 °C aproximadamente) y oxígeno, que originan los cambios más drásticos en su estructura (Figura 4) (PEREZ – CAMINO *et al.*, 1988). Según ASAP (1986), señala que el número de veces que se utiliza el aceite de fritura también es un factor importante a considerar, ya que se encontró que la vida útil de las hojuelas de papas almacenadas a 60 °C y a temperatura ambiente se ve notablemente disminuida después de la primera fritura.

Durante el proceso de fritura la materia grasa se utiliza continuamente a altas temperaturas en presencia de oxígeno atmosférico (Figura 5). Este calentamiento en presencia de aire causa la formación de compuestos volátiles, no volátiles, dímeros y polímeros (TYAGI y VASISHTHA, 1996).

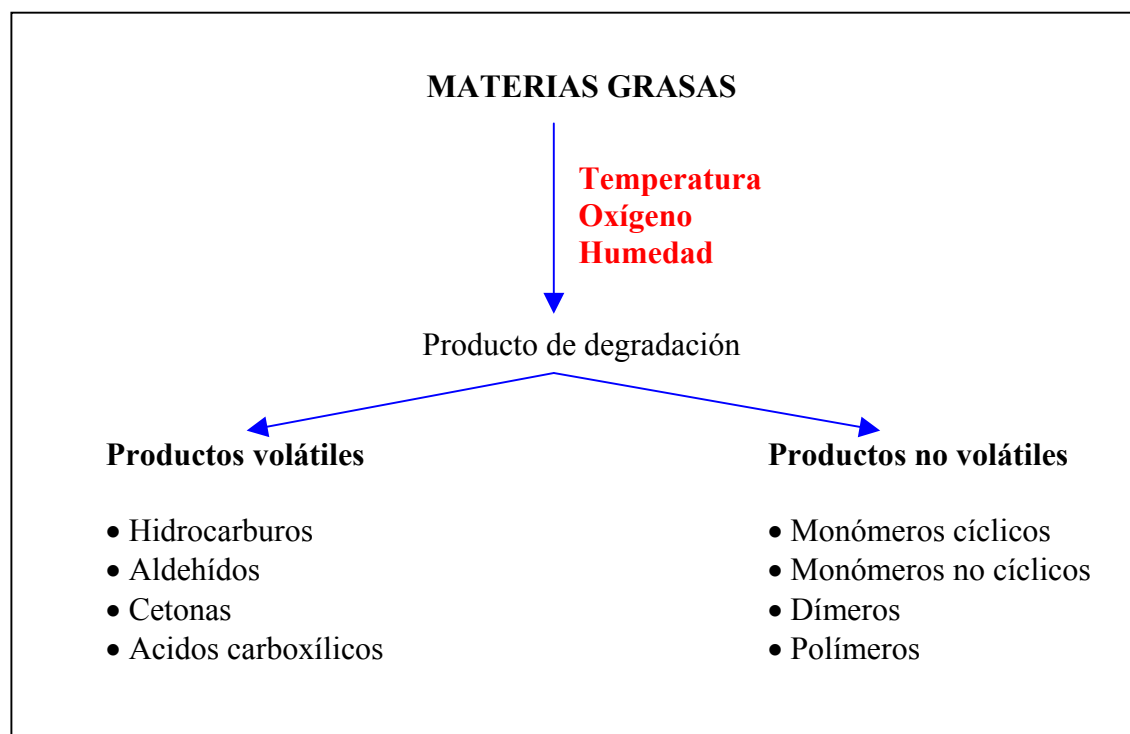


FIGURA 4 Productos de degradación de materias grasas sometidas a un proceso de fritura.

El interés sobre los compuestos no volátiles está fundamentalmente relacionado con sus repercusiones desde el punto de vista fisiológico y nutricional, en cambio el estudio de los componentes volátiles es centro de atención debido principalmente a que muchos de ellos son compuestos de elevada significancia sensorial (DOBARGANES *et al.*, 1986).

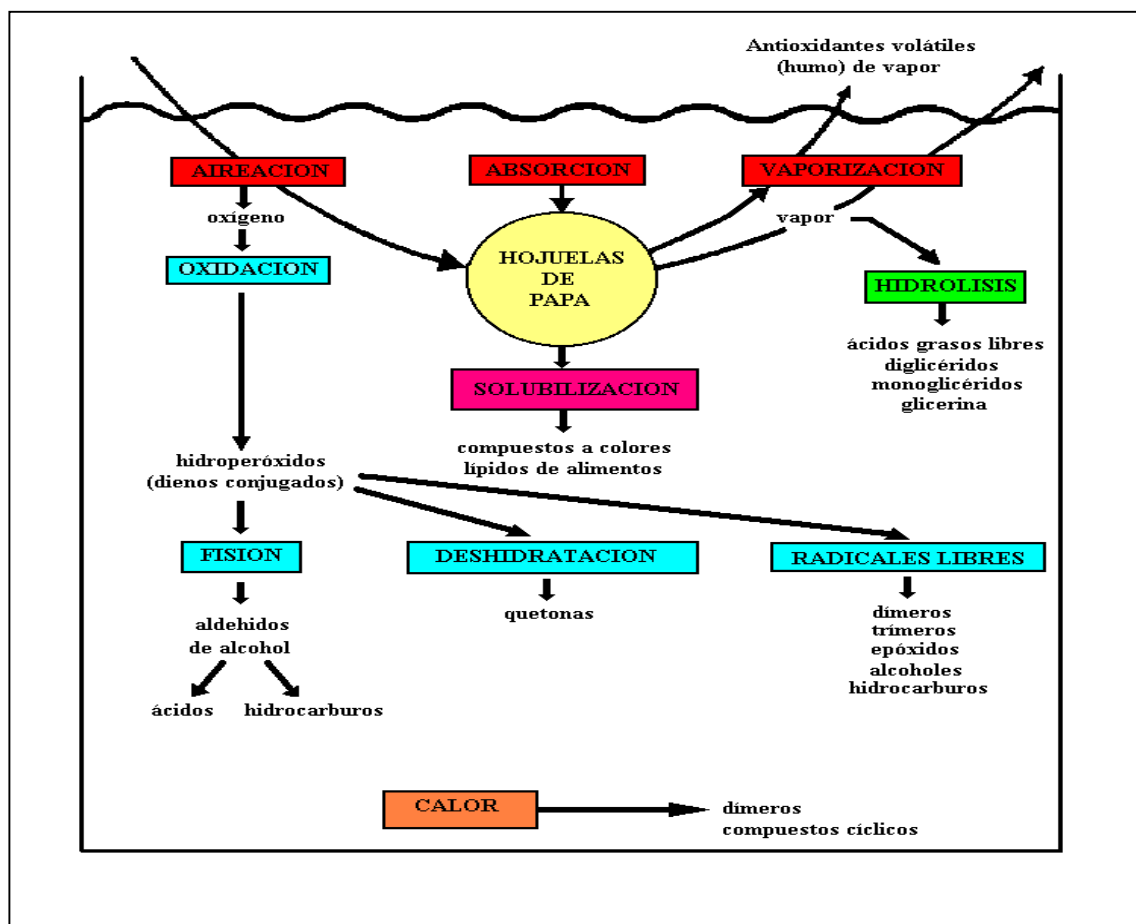


FIGURA 5 Esquema del deterioro de la materia grasa durante la elaboración de hojuelas de papas.

BARRERA - ARELLANO *et al.* (1997) señala que los procesos de fritura son influenciados por factores tales como calidad inicial de la materia grasa, tipo de proceso (continuo o discontinuo), periodo de reposición, presencia y uso de antioxidantes.

2.2.1.1 Tipo y calidad de la materia grasa. Las alteraciones producidas en la materia grasas usada en procesos de fritura, está directamente relacionadas al grado de insaturación de la materia grasa (MASSON *et al.*, 2002). Mientras más poliinsaturación presenta el lípido, será más susceptible y se desarrollará con mayor rapidez la rancidez oxidativa (DOBARGANES, 1980; VALENZUELA y NIETO,1995).

En alimentos fritos con aceite de canola, los altos niveles de ácido linolénico (9 – 12%) limitan la estabilidad de estos durante el almacenamiento. Una disminución en el contenido del ácido linolénico en el aceite de canola por hidrogenación reduce el desarrollo de rancidez (PETUKHOV *et al.*, 1999).

La oleína de palma es la fracción más líquida obtenida del fraccionamiento del aceite de palma después de la cristalización a temperaturas controladas, sin embargo, sus características físicas difieren significativamente del aceite de palma (BOSKOU y ELMADFA, 1999). La oleína de palma se emplea preferentemente como aceite de fritura por los industriales en su estado puro o en combinación con otro aceite, por su buena estabilidad a la oxidación, debido a la presencia de antioxidantes naturales (tocolos) y a la falta de ácido linolénico (DU PLESSIS y MEREDITH , 1999; COTTRELL, 1996).

2.2.1.2 Tipo de proceso. Los procesos de elaboración hojuelas de papas a nivel industrial se llevan a cabo en un sistema de fritura continuo, en donde la materia grasa se absorbe rápidamente por las hojuelas debido a la alta velocidad de producción, reemplazando constantemente el medio de fritura con materia grasa fresca, minimizando así la alteración (SMITH, 1978). Este reemplazo constante de materia grasa en el medio de fritura, es uno de los factores más importante a la hora de evaluar la calidad de una materia grasa de fritura. Se conoce como periodo de reposición o “turnover” y se define como la relación entre la cantidad total de materia grasa en el sistema y la materia fresca que es añadida al sistema. El calentamiento discontinuo o ciclos de calentamiento son muy perjudiciales, provocando una mayor formación de hidroperóxidos (PEREZ - CAMINO *et al.*, 1988 a; DOBARGANES y PEREZ - CAMINO, 1991).

2.2.2 Presencia y uso de antioxidantes. Los antioxidantes son sustancias que retardan considerablemente la rancidez oxidativa cuando se encuentran en pequeñas proporciones dentro de la materia grasa (CHIPAULT, 1962).

Los antioxidantes se utilizan como aditivos en los alimentos para extender la vida útil de aceites y grasas durante el procesamiento y almacenamiento. Los antioxidantes utilizados se seleccionan mediante el estudio de varios factores, tales como, legislación vigente, efectividad y costo (GORDON y KOURIMSKA , 1995). Se estima que la vida útil de muchos productos alimentarios aumenta entre un 15 y un 200% por el empleo de antioxidantes (MAESTRO - DURAN y BORJA – PADILLA, 1993 b).

Según BADUI (1986) todos estos compuestos tiene una estructura química común, que se engloba dentro del grupo químico de los compuestos fenólicos. La presencia del grupo hidroxilo en el anillo aromático es necesaria para que los compuestos tengan actividad antioxidante. En teoría, una sustancia puede actuar en una variedad de formas, por ejemplo, por unión competitiva con el oxígeno, por retardo de la etapa de iniciación, por inhibición de los catalizadores, por la estabilización de los hidroperóxidos. El mecanismo más aceptado es aquel en el cual el antioxidante actúa como un donador de hidrógeno en la etapa de propagación de la reacción de oxidación, de tal manera que la formación de los hidroperóxidos disminuye (BRAVERMAN, 1980; BADUI, 1986) (Figura 6).

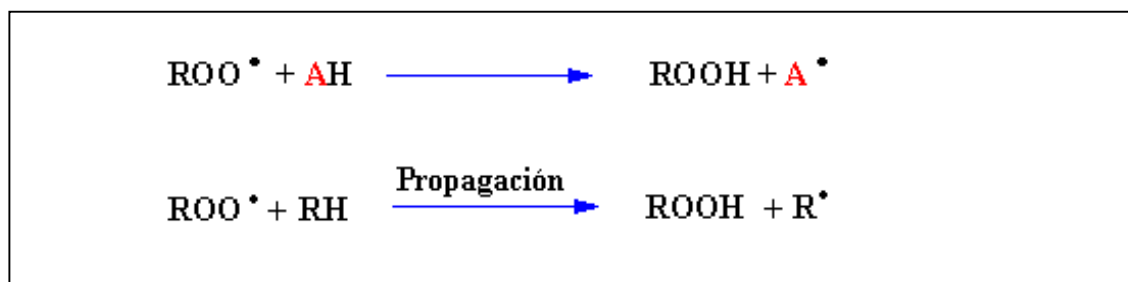


FIGURA 6 Mecanismo de acción de un antioxidante, en competencia con la reacción de propagación.

Existen antioxidantes sintéticos y de origen natural que presentan una actividad antioxidante similar. Actualmente, se ha vuelto el interés hacia estos últimos, debido a diversos estudios que proponen que los antioxidantes artificiales pueden presentar riesgos para la salud (VALENZUELA y NIETO, 1995).

2.2.2.1 Antioxidantes sintéticos. Los antioxidante sintéticos se utilizan actualmente en una gran diversidad de productos y se aceptan en la mayoría de los países del mundo, como es el caso del butilhidroxianisol (BHA), butilhidroxitolueno (BHT) y terbutilhidroxiquinona (TBHQ) (Figura 7), aunque este último tiene una aplicación más restringida, ya que la mayoría de los países europeos y algunos latinoamericanos y asiáticos, no permiten su utilización (Eastman Chem, 1992; citado por VALENZUELA y NIETO, 1995). Los antioxidantes sintéticos generalmente son de bajo costo y fácil disponibilidad, por lo que son mayormente utilizados (JOHNSON y PETERSON, 1996).

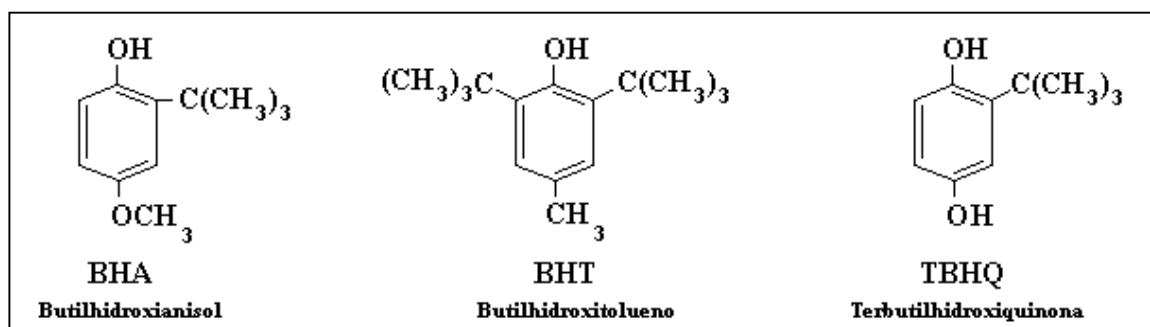


FIGURA 7 Estructura de los antioxidantes sintéticos más utilizados en la industria aceitera.

Los distintos antioxidantes poseen niveles de eficacia diferentes en las grasas. Esto se ilustra empleando metil – linoleato como materia grasa modelo. En este sistema en particular se requirió diez veces más de alfa tocoferol para lograr la misma estabilidad como una unidad BHA, aunque esto puede ser diferente dependiendo del origen de la materia grasa (ADAMS, 1997).

MEDINA (1997), señala que BHA y BHT poseen una baja eficiencia en la protección de aceites de origen vegetal, presentan una alta solubilidad y además son insolubles en agua. Por el contrario TBHQ presenta una alta eficiencia en aceites poliinsaturados, se disuelve relativamente bien en aceites y presenta excelentes resultados durante los procesos de fritura.

2.2.2.2 Antioxidantes naturales. Los antioxidantes de origen natural al igual que los de origen sintético tienen la función de retardar la reacción de oxidación en aceites, grasas y alimentos con alto contenido en grasas (MEDINA, 1997). Los más conocidos y cada vez más utilizados son los tocoferoles, una familia de isómeros estructurales conocidos comúnmente como Vitamina E (Figura 8). Esta vitamina está constituida por diferentes proporciones de alfa, beta, gama y delta tocoferoles. (Burton e Ingold, 1981; citado por VALENZUELA y NIETO, 1995). El alfa tocoferol es el más abundante, pero el menos activo, en cambio el delta tocoferol es el menos abundante pero el más activo en términos de actividad antioxidante (VALENZUELA y NIETO, 1995).

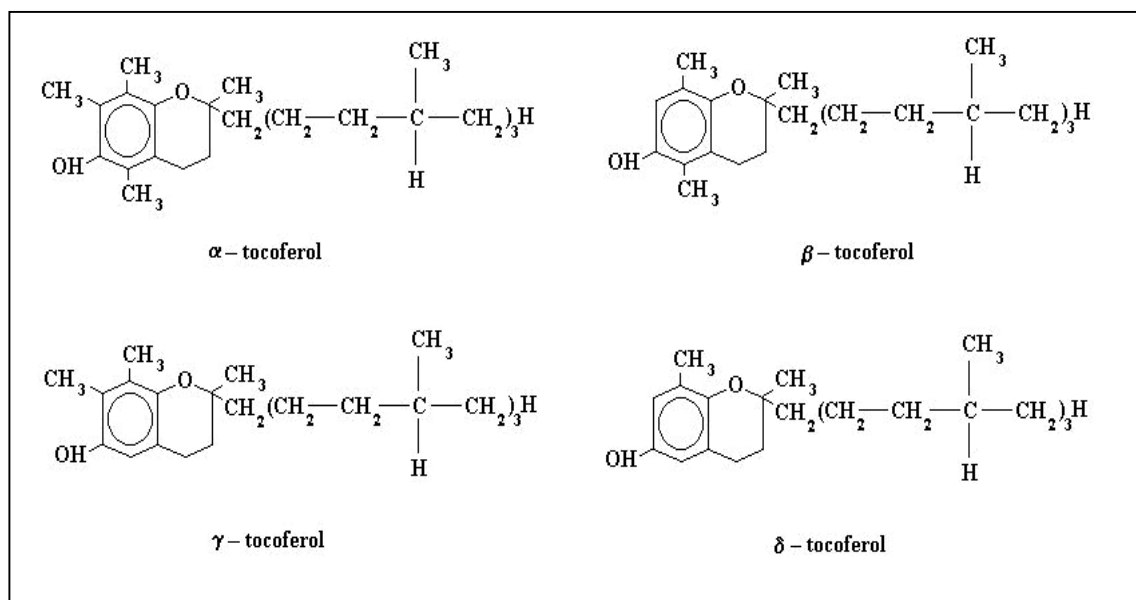


FIGURA 8 Estructura de los principales antioxidantes presentes en los aceites de origen vegetal.

Según JOHNSON y PETERSON (1996), los tocoferoles son líquidos viscosos de color amarillo pálido o amarronado, algunos de los cuales pueden cristalizar a temperatura ambiente (23 °C) y con mayor facilidad a temperaturas más bajas. En estado de gran pureza son relativamente inoloros e incoloros. Son solubles en aceites y por lo tanto totalmente solubles en solventes lipoides e insolubles en agua.

Los tocoferoles y tocotrienoles, son derivados del cromano con una cadena lateral de tipo isoprenoide, son antioxidantes naturales y están presentes como componentes menores en muchos aceites vegetales (MAESTRO – DURAN y BORJA - PADILLA, 1993 b).

La actividad antioxidante de los tocoferoles se basa en el sistema redox tocoferol – tocoferilquinona. Son secuestradores de radicales libres y de radicales peróxidos. Se ha sugerido que la cadena lateral de fitilo permite al tocoferol repartirse entre las membranas lipófilas de las células y organelos, donde ejercen su actividad antioxidante, retrasando el daño oxidativo (MAESTRO - DURAN y BORJA - PADILLA, 1993 a). Los tocoferoles ejercen su máxima eficacia a niveles relativamente bajos, similares a los presentes naturalmente en aceites vegetales, siendo prácticamente inocuos para la salud humana (MARTINEZ DE LA CUESTA *et al.*, 1995). El γ tocoferol, a concentración del 0.02% es más efectivo que BHA y el BHT. En un ensayo realizado con una mezcla de tocoferoles, ésta era tan eficaz como el TBHQ o el galato de propilo y superior a la del BHT. La estabilidad de los tocoferoles es mayor que la de otros antioxidantes naturales o sintéticos. No son volátiles (como BHA y BHT), no alteran el sabor (como el TBHQ) y no producen coloraciones (como las lecitinas) cuando se calientan a altas temperaturas. La estabilidad de los tocoferoles a los 180 °C depende del tipo de grasa a la que se haya añadido, siendo mayor en las que tiene índice de yodo alto. En los aceites vegetales la cantidad de tocoferoles se reduce en la refinación hasta un 30 – 40% pero permanece en cantidad suficiente para proporcionar cierta estabilidad frente a la oxidación del producto terminado (MAESTRO - DURAN y BORJA - PADILLA, 1993).

Frecuentemente, la actividad antioxidante de una mezcla de dos sustancias es mayor que la suma de los efectos inhibitorios que se obtienen con la misma cantidad de cada antioxidante solo (URI, 1961).

2.2.3 Utilización de antioxidantes secundarios o sinergistas. Para evitar sabores y olores extraños en los alimentos es necesario protegerlos adecuadamente del deterioro oxidativo. Sin embargo, un aumento en la presión de los consumidores por reducir el uso de aditivos sintéticos ha disminuido el número de antioxidantes efectivos utilizables, incluyendo los antioxidantes sintéticos fenólicos. Esto ha estimulado la búsqueda y uso de antioxidantes naturales, tales como tocoferol y sinergistas como palmitato de ascorbilo (BRUUN - JENSEN *et al.*, 1994).

Los antioxidantes secundarios o sinergistas son aquéllos que no presentan actividad antioxidante por si solos, pero en combinación con un antioxidante primario produce un efecto más pronunciado que la suma de los efectos de los antioxidantes usados individualmente (DOBARGANES, 1980).

El mecanismo de acción de estos sinergistas se atribuye a su capacidad de regenerar los antioxidantes originales a partir de sus productos de oxidación, mientras otros actúan como agentes quelantes para los metales pro – oxidantes (URI, 1961).

De acuerdo con VALENZUELA y NIETO (1995) cuando un antioxidante ha atrapado un radical libre oxigenado y ha estabilizado el radical libre formado en su propia estructura, potencialmente no podría volver a actuar nuevamente como antioxidante, al menos que sea regenerada su estructura activa original. Esta regeneración puede realizarse por otro antioxidante que tiene mayor capacidad para estabilizar el radical libre derivado de la estabilización del primer antioxidante (Figura 9).

No todos los antioxidantes se comportan igual frente a diferentes materias grasas y alimentos que contengan lípidos, aparte de su estructura química también deben considerarse factores tales como facilidad de incorporación, sensibilidad al pH, tendencia a producir color y aromas desagradables, legislación vigente, disponibilidad y costo (ADAMS, 1997).

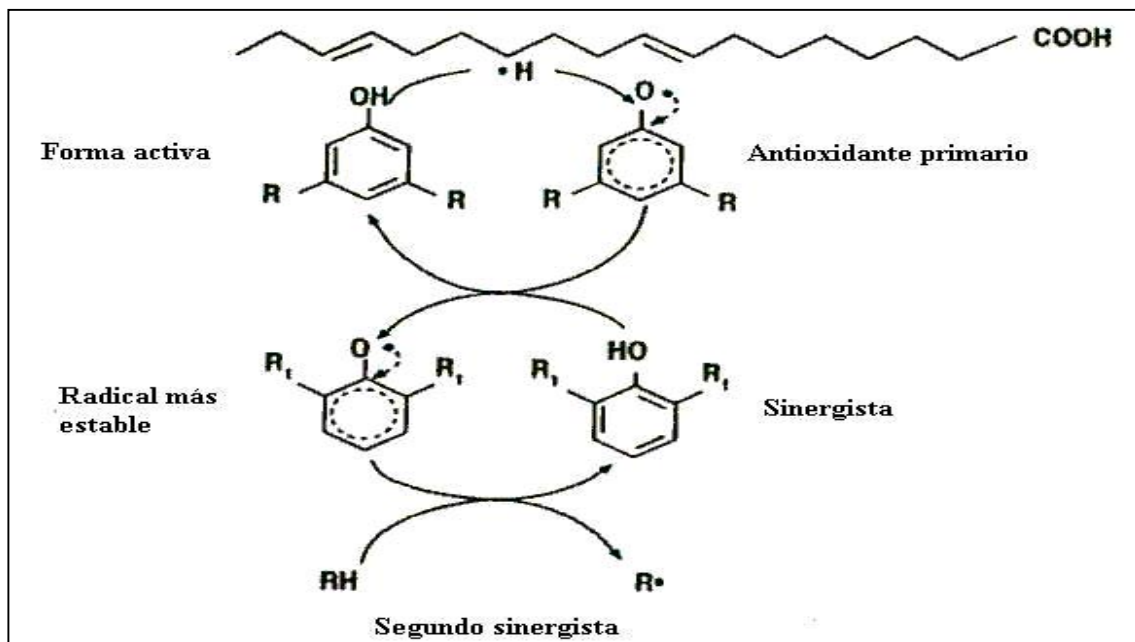


FIGURA 9 Concepto de sinergismo entre antioxidantes.

Se ha estudiado el efecto de varios antioxidantes en la oxidación de grasas comestibles a 115°C por su efecto en el índice de peróxidos, encontrándose que el palmitato de ascorbilo era el más efectivo (MAESTRO – DURAN y BORJA - PADILLA, 1993 b).

Los compuestos como el palmitato de ascorbilo (Figura 10) poseen un efecto antioxidante cuando reaccionan con el oxígeno, por lo que se les denomina barreadores de oxígeno (ADAMS, 1997).

El palmitato de ascorbilo demuestra ser muy efectivo en la protección de aceites vegetales, ya que potencia el alfa y gama tocoferol presentes en los aceites vegetales (VICENTE *et al.*, 1985). Según EVANS (1997) la actividad del palmitato de ascorbilo se comprueba en aceites vegetales solo o en combinación con alfa tocoferol. Según BRUUN – JENSEN *et al.* (1994) se ha observado que el palmitato de ascorbilo tiende a regenerar la actividad de los tocoferoles, y el sinergismo producido reduce las necesidades de antioxidantes para la protección de las grasas del deterioro oxidativo.

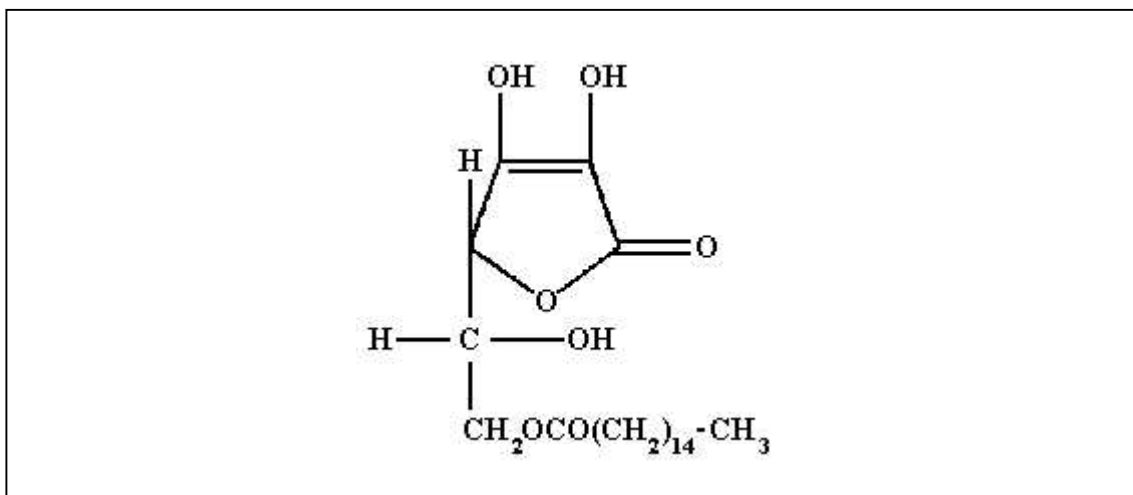


FIGURA 10 Estructura química palmitato de ascorbilo.

La incorporación del palmitato de ascorbilo tiene como objeto mejorar la solubilidad en aceites, aunque este ester tiene límites de solubilidad (EVANS, 1997).

El palmitato de ascorbilo es un derivado liposoluble del ácido ascórbico, protege de la oxidación a las papas fritas mejor que el BHT, así como al aceite en que se fríen estas patatas. También es más efectivo que el BHA y BHT en la conservación de aceites vegetales y de manteca de cacahuete almacenada (GWO *et al.*, 1985).

Según el artículo 143 del Reglamento Sanitario de los Alimentos (CHILE, MINISTERIO DE SALUD, 1997) se permite el uso del palmitato de ascorbilo como antioxidante en concentraciones no mayor a 500 mg/kg.

2.2.4 Factores ambientales. El grado de oxidación de una materia grasa puede ser influenciado por diversos factores ambientales, tales como la temperatura, humedad, luz, oxígeno, iones metálicos y la presencia de enzimas.

2.2.4.1 Temperatura. Al igual que con todas las reacciones químicas, el aumento de la temperatura incrementa la velocidad de la autooxidación (ADAMS, 1997). Esto se debe principalmente a que la energía de activación depende fuertemente de la temperatura (LUCAS, 1999). Además BADUI (1986) señala que para que las reacciones de oxidación se aceleren requieren niveles bajos de energía.

2.2.4.2 Humedad. Si las grasas poseen más de 0.1% de humedad, la hidrólisis de los triglicéridos puede tener lugar generando ácidos grasos libres, los cuales se pueden oxidar fácilmente (ADAMS, 1997). Aunque la rancidez se desarrolla rápidamente tanto a niveles de humedad muy altos como muy bajos. La estabilidad máxima se observa a niveles de humedad intermedia, y se explica debido a que existe un efecto protector del agua a nivel de monocapa, producido por interacciones con posibles catalizadores metálicos presentes, retardo en el transporte de oxígeno a la fase lipídica y por la estabilización de los peróxidos a través de puentes de hidrógeno (BRAVERMAN, 1980).

2.2.4.3 Luz. La luz ultravioleta puede ser un factor en la iniciación de la reacción en cadena, aunque su efecto principal se atribuye a la aceleración de la descomposición del peróxido. Los ácidos grasos insaturados absorben marcadamente la luz ultravioleta, especialmente si los dobles enlaces son conjugados (BRAVERMAN, 1980; LUCAS, 1999).

2.2.4.4 Oxígeno. Si está presente en cantidad limitada, la velocidad de oxidación aumenta proporcionalmente al incrementarse la presión de oxígeno, hasta que más allá de un nivel dado la velocidad de reacción se hace constante. La velocidad absorción de oxígeno así como la velocidad de deterioro varía considerablemente dependiendo de la composición de la materia grasa. Los aceites con alto contenido en ácido oleico y bajo contenido de ácidos poliinsaturados son más sensibles al deterioro por oxígeno que aquellos en que la relación de estos ácidos grasos es inversa (FENNEMA, 1985; ADAMS, 1997; LUCAS, 1999).

2.2.4.5 Iones metálicos. Los iones de los metales pesados son poderosos catalizadores de la oxidación de los lípidos, pues disminuyen el periodo de inducción y aumentan la velocidad de reacción. Los más efectivos son aquellos metales que pueden existir en dos o más estados de oxidación como el hierro, cobre, manganeso. Los niveles de catalizador requeridos son muy bajos, del orden de partes por millón y aún menos

(BRAVERMAN, 1980; LUCAS, 1999). Según ADAMS (1997) Este tipo de catalizadores, son muy efectivos para promover la formación de radicales libres, originando la oxidación de grasas y aceites.

2.2.4.6 Enzimas. Las lipasas liberan ácidos grasos provenientes de los triglicéridos y se facilita así el proceso de autoxidación por las lipoxigenasas o lipoxidasas (ADAMS, 1997). Estas enzimas catalizan la oxidación directa de las moléculas de los ácidos grasos poliinsaturados, como son el ácido linoleico y linolénico produciendo hidroperóxidos (BRAVERMAN, 1980).

2.2.3 Envases. Los envases laminados y bilaminados son los más usados en el envasado de las hojuelas de papas. Consisten de materiales o combinaciones tales como hojas de aluminio, papel encerado con polietileno, polipropileno, polivinil clorado, y otros materiales que incluyen metales (LABUZA, 1982). Como se mencionó, la luz es un importante factor responsable por el desarrollo de la rancidez en las hojuelas de papas. Por lo tanto, envases y materiales de envases pueden influenciar la rancidez en las hojuelas. Los envases que retarden la rancidez pueden ser de cualquier color visible excepto el azul (SMITH, 1978). Según LABUZA (1982), otro elemento que ayuda a retardar el posterior desarrollo de la rancidez, es el uso de nitrógeno gaseoso para desplazar el aire al envasar el producto.

3. MATERIAL Y METODO

3.1 Lugar de ensayo.

Este trabajo se realizó en los Laboratorios de Química de los Alimentos y Materias Grasas, pertenecientes al Departamento de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile, ubicada en Vicuña Mackenna N° 20, en la ciudad de Santiago.

3.2 Características del producto elaborado.

Las materias grasas utilizadas en la fritura de las hojuelas de papa fue aceite de canola y oleína de palma proporcionada por dos industrias nacionales Agromaule y Evercrisp respectivamente.

Hojuelas de papa : *Solanum tuberosum*, variedad Desiree, proporcionada por Evercrisp.

Aceites vegetales : Oleína de palma, especie *Elaeis guineensis*. Aceite de colza tipo canola cero erúxico, especie *Brassica sp.* Utilizadas en una mezcla 80% oleína palma y 20% aceite canola, preparadas en el laboratorio a partir de los aceites originales, designada MOPC.

Material de envase : Bilaminado, polipropileno y aluminio. Proporcionados por Evercrisp.

Sinergista : Palmitato ascorbilo, proporcionado por Roche.

Sal : NaCl comercial.

Las hojuelas de papa se elaboraron en una freidora semi – industrial de capacidad 38 L, marca Maigas que utiliza gas licuado como fuente de energía. El producto terminado, adicionado o no de palmitato de ascorbilo, se envasa en bolsas preparadas en

el laboratorio con un material bilaminado compuesto por una lámina de polipropileno y aluminio, selladas mediante un sistema eléctrico.

3.3 Condiciones en la adición del sinergista a las hojuelas de papa.

Se estudió el comportamiento de la estabilidad oxidativa de hojuelas de papa fritas en un proceso continuo con una MOPC con y sin la adición de PA.

3.3.1 Adición del palmitato de ascorbilo. El palmitato de ascorbilo (PA) tiene una solubilidad muy limitada en aceites vegetales (GORDON y KOURIMSKA, 1995). Después de ensayar diferentes procedimientos, la forma más adecuada de agregarlo al producto fue mediante la sal, al 2.0%. Para esto el PA se disolvió en alcohol etílico y se añadió a la sal agitando por aproximadamente 10 minutos, una vez evaporado el solvente y tamizada la mezcla, se procedió a incorporar la sal directamente sobre las hojuelas de papa recién elaboradas. Según el Reglamento vigente (CHILE, MINISTERIO DE SALUD, 1997) las hojuelas de papa podrán contener como máximo 500 mg/kg de PA.

3.3.2 Adición de sal. Esta se incorporó en una proporción de 1.3%, mediante un equipo rotatorio especialmente diseñado para tal efecto, que consiste en un dispositivo plástico con deflectores que rota a 25 r.p.m. por 5 minutos, para permitir una buena y homogénea incorporación de la sal a las hojuelas de papa recién elaboradas.

3.3.3 Condiciones experimentales de envasado de las hojuelas de papa. Estas se envasaron y sellaron en tres diferentes cantidades, paquetes de 120 g para análisis químico, paquetes de 100 g para análisis sensorial y paquetes de 50 g como resguardo.

3.3.4 Condiciones experimentales de almacenamiento de las hojuelas de papa. Para estudiar el efecto del PA en hojuelas de papa elaboradas con una MOPC durante su almacenamiento, se establecieron las siguientes tres condiciones.

3.3.4.1 Ensayo a temperatura de -23°C . Las muestras envasadas con y sin PA se almacenaron en congelador a -23°C . Se realizó este ensayo debido que a esta temperatura la materia grasa debiera presentar un mínimo de alteración, por lo que se considera como ensayo control para todas las otras formas de almacenamiento en la evaluación sensorial, además de ser una condición más para el análisis químico.

3.3.4.2 Ensayo a temperatura ambiente. Las muestras envasadas con y sin PA se almacenaron en una sala abierta, sin aglomeración de paquetes, manteniendo bajo control la temperatura mediante un termómetro que registra las temperaturas mínimas y máximas. De esta forma se pretendió simular las condiciones reales de comercialización en una estantería a nivel de supermercado.

3.3.4.3 Ensayo acelerado a temperatura de 60°C . Las muestras envasadas se almacenaron en una estufa de aire forzado a 60°C con termómetro digital incorporado. Se realizó esta forma de ensayo con la finalidad de inducir un aumento en la velocidad de oxidación de la materia grasa de las hojuelas de papa, con el propósito de estudiar si los resultados obtenidos en esta condición eran extrapolables a las otras condiciones de almacenamiento ensayados en este estudio.

3.3.5 Toma de muestras. Para estudiar la evolución del deterioro de las hojuelas de papa, a las tres temperaturas se programaron tomar tres paquetes con PA y tres paquetes sin PA de diferente tamaño, para su posterior análisis químico y sensorial por un periodo de almacenamiento total de 120 días, como se detalla en el cuadro 1. Se escogió este tiempo considerando un mes más de lo declarado por el fabricante en el producto elaborado industrialmente.

3.3.5.1 Almacenamiento a -23°C . Se procedió a la toma de muestra cada 30 días, en 5 puntos para su análisis químico y sensorial, para ello se tomaron 2 bolsas de 120 g para el análisis químico, 2 de 100 g para el análisis sensorial y 2 de 50 g como resguardo. El tiempo cero (t_0) representa las hojuelas de papa recién elaboradas.

3.3.5.2 Almacenamiento a temperatura ambiente. Se procedió a la toma de muestra cada 30 días, en 5 puntos para su análisis químico y sensorial, para lo cual se tomaron 2 bolsas de 120 g para el análisis químico, 2 bolsas de 100 g para el análisis sensorial y 2 bolsas de 50g como resguardo. El tiempo cero (t_0) representa las hojuelas de papa recién elaboradas.

3.3.5.3 Almacenamiento a 60 °C. Tiempo propuesto de almacenamiento fue 120 días. Se procedió a la toma de muestra cada 30 días y se procedió a su análisis químico y sensorial, en 5 puntos, para lo cual se tomaron 2 bolsas de 120 g para el análisis químico, 2 bolsas de 100 g para el análisis sensorial y 2 bolsas de 50 g como muestra de resguardo. El tiempo cero (t_0) representa las hojuelas de papa recién elaboradas.

CUADRO 1 Programación de los tiempos de muestreo para las condiciones de almacenamiento a -23°C , temperatura ambiente y 60°C para hojuelas de papa con y sin palmitato de ascorbilo.

Condición de Almacenamiento.	Tiempos de muestreo (días).				
	t_0	t_1	t_2	t_3	t_4
Temperatura ambiente.	0	30	60	90	120
Temperatura 60 °C.	0	30	60	90	120
- 23 °C (Control).	0	30	60	90	120

3.4 Procedimiento.

Se elaboraron aproximadamente 25 kg de hojuelas de papa con la MOPC en una freidora semi industrial con capacidad de 38 L, con reposición del aceite absorbido por las papa simulando un proceso de fritura continua. Posteriormente al 50 % de las hojuelas de papa se les adicionó PA mediante la sal, el 50 % restante se salaron sin PA. Las muestras se envasaron en bolsas bilaminadas, utilizadas comercialmente. Las muestras almacenadas en las diferentes condiciones mencionadas anteriormente, se sometieron a análisis químico y evaluación sensorial de acuerdo al esquema de muestreo detallado en el punto 3.4 Cuadro 1, durante intervalos definidos. Se contó con un panel de jueces entrenado que determinó cuando se detectó la rancidez organoléptica del

producto. Para los ensayos químicos, a las muestras de hojuela de papa se les extrajo la materia grasa, la que se mantuvo congelada a $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su análisis.

3.4.1 Determinaciones químicas. Se procedió a evaluar químicamente el aceite fresco al inicio y al final del proceso de fritura para contar con los datos de referencia del deterioro. En el caso de los productos almacenados a diferentes condiciones se analizó la materia grasa extraída. El punto de inicio correspondió al tiempo cero (t_0) de almacenamiento, el punto final correspondió al tiempo 4 (t_4), para ambos casos con y sin PA.

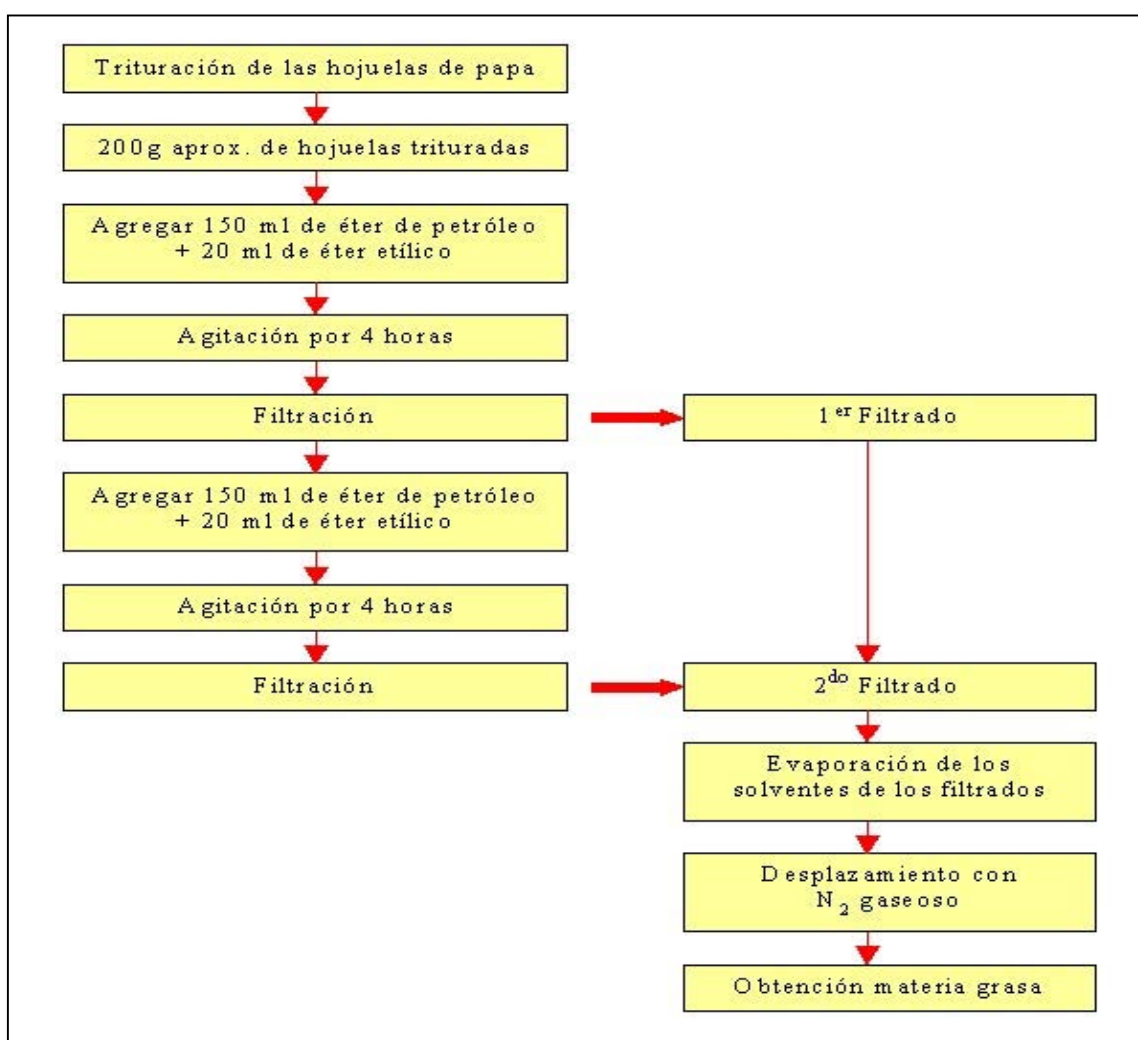


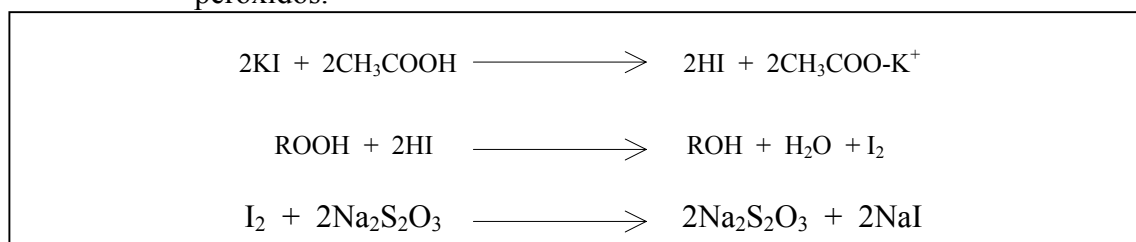
FIGURA 11 Esquema de extracción de la materia grasa de hojuelas de papa.

3.4.1.1 Métodos analíticos. Las muestras de hojuelas de papa se sometieron a extracción en frío de la materia grasa, para lo cual se utilizó éter de petróleo y éter etílico (punto de ebullición 40 – 60 °C). En la Figura 11 se detalla el procedimiento de extracción de materia grasa en frío basado en el método Waltking y Wessels (QUAST y KAREL,1972).

3.4.1.2 Composición en ácidos grasos por GLC. Según la Norma Española UNE 55 – 037 – 73. Este método es aplicable para ésteres metílicos que tienen entre 12 y 24 átomos de carbono, permitiendo una separación cuantitativa de las mezclas que contienen ésteres metílicos saturados e insaturados. Los ésteres metílicos de los ácidos grasos se prepararon con metilato de sodio y su composición fue determinada por cromatografía gas – líquido (GLC) usando un equipo Hewlett Packard modelo 5890 serie 2, un integrador Hewlett Packard modelo 3395, un detector FID a 240 °C, columna capilar de sílica fundida BPX70, 50 m de largo 0.2 μm de grosor de película y 0.22 μm de diámetro interno, temperatura programada entre 160 – 230 °C a 2 °C por minuto, gas portador hidrógeno, para la identificación se usaron ésteres metílicos Sigma y Merk (Anexo 5)

3.4.1.3 Índice de peróxidos. Según la metodología propuesta en la norma Cd 8-53 (AOCS, 1993), el índice de peróxidos se basa en un método de titulación yodométrica que consiste en la medida del yodo producido desde el yoduro de potasio por los hidroperóxidos presentes en el aceite, de acuerdo a las reacciones indicadas en el cuadro 2. El índice de peróxidos se expresa como miliequivalentes de oxígeno por kg de grasa.

CUADRO 2 Reacciones involucradas en la determinación yodométrica de los peróxidos.



3.4.1.4 Determinación de tococromanos por HPLC. Según la metodología propuesta en la norma Ce 8 – 89 (AOCS,1993), el método se basa en disolver la materia grasa en hexano, y los tococromanos se separan por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con un detector de fluorescencia. Para la determinación se utilizó un cromatógrafo Merck Hitachi modelo L – 6200 A con un detector de fluorescencia Hitachi modelo F – 1050, usado a una longitud de excitación de 290 nm y de emisión de 330 nm, un integrador Merck Hitachi modelo 2500 y una columna Merck Superspher Si 60 de 250 mm de largo. La fase móvil utilizada fue 95.5% hexano calidad HPLC y 0.5% isopropanol con un flujo de 1 ml/min (Anexo 2). Se prepararon curvas de calibración para cada tocoferol a través de la cromatografía de las soluciones estándares α , β , γ , δ (Merck) y el contenido se expresó en mg/kg. Se determinó la concentración de los estándares por espectrofotometría.

3.4.1.5 Determinación de compuestos polares. Según la metodología propuesta en la norma 2507 (IUAPC, 1987). Los compuestos polares son todos aquellos que tienen una polaridad mayor que los triglicéridos (DOBARGANES *et al.*, 1989). Estos últimos son la estructura básica fundamental de los aceites y grasas, ya que se encuentran en una proporción superior al 95% y son de carácter apolar o conocidos como lípidos neutros o sin carga (NAWAR, 1993; BADUI, 1986). Se realizó mediante cromatografía en columna rellena de sílica gel 60 (0.063 – 0.200 mm) Merck, donde la muestra de materia grasa se fracciona en triglicéridos no alterados (no polares) y compuestos polares. La fracción no polar se eluye con una mezcla 90:10 de hexano y éter etílico (Figura 12). Para comprobar la buena separación de las dos fracciones se realiza una cromatografía en capa fina en donde la fracción no polar se disuelve en hexano y la fracción polar en tetrahidrofurano y se aplican sobre una placa de sílica gel eluyéndose con una mezcla hexano, éter etílico y ácido acético glacial (Anexo 3). El porcentaje de compuestos polares se calcula por diferencia de pesos entre la materia grasa y la fracción apolar o de triglicéridos no alterados.

3.4.1.6 Determinación de especies de alteración de polares. Basada en la metodología propuesta por DOBARGANES *et al.* (1988). Para la determinación de la distribución de especies se utilizó cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) por exclusión de tamaño, utilizando un cromatógrafo Merck Hitachi modelo L-6200, un detector de Índice de Refracción Merck modelo RI - 71, un integrador Merck Hitachi modelo 2500, dos columnas Hewlett Packard modelos PL gel conectadas en serie, una de columna 200 mm de largo; 7.5 mm diámetro interno, 5 μ m diámetro de la partícula, 100 Å tamaño del poro, y una columna de 300 mm de largo; 7.5 mm diámetro interno, 5 μ m diámetro de la partícula, 500 Å tamaño del poro, con una fase móvil de 100% tetrahidrofurano (THF) con un flujo de 1 ml / min., lo cual se separa e identifica las principales especies de alteración (hidrolítica, térmica y oxidativa) contenidas dentro de los compuestos polares. (Anexo 4).

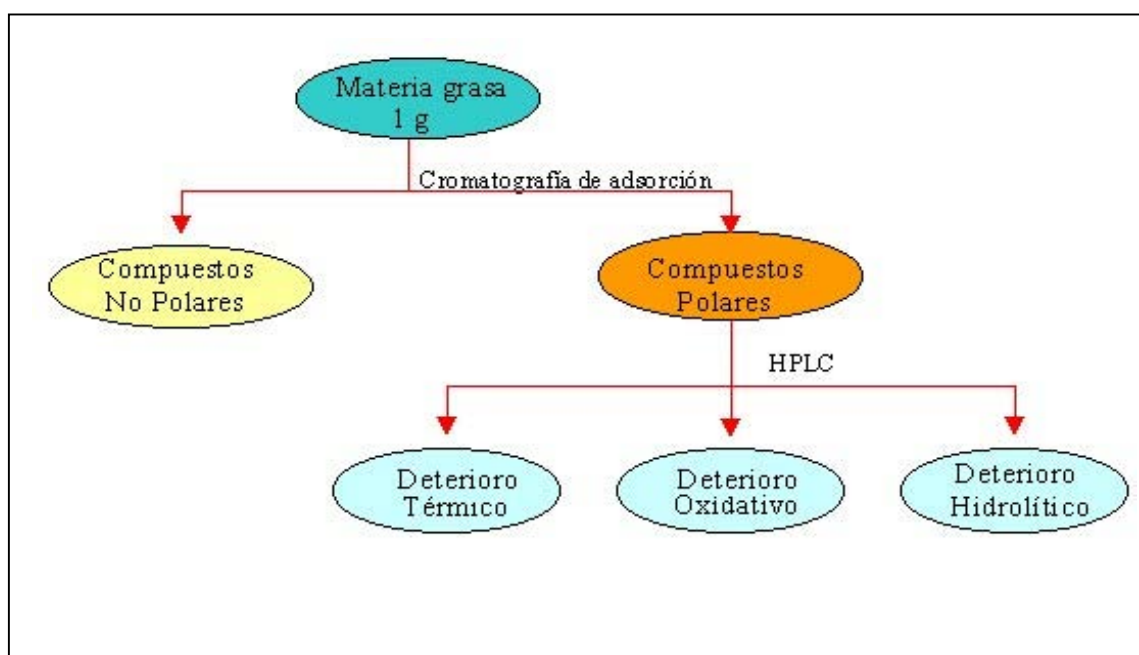


FIGURA 12 Esquema general del análisis de compuestos polares y especies de alteración.

3.4.1.7 Determinación de palmitato de ascorbilo por HPLC. Según la metodología propuesta por VICENTE *et al.* (1985) modificada. La metodología se basa en que el PA

presente en la materia grasa se extrae en metanol calidad HPLC, luego se separa por centrifugación (2500 r.p.m. por 5 minutos), finalmente el PA se determina por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), detectado por UV a 255 nm. Para la determinación se utilizó un bomba HPLC modelo L – 6200 A (Merck Hitachi), un detector UV modelo L – 4250 UV - VIS (Merck Hitachi), un inyector modelo 7210 (Rheodyne), una columna Diamina Spherisorb 5 μ m, 25 cm x 4.6 mm ID (Water Associate), un integrador modelo D – 2500 (Merck Hitachi). La fase móvil fue 70% metanol 0.02 M y 30% buffer fosfato potasio mono – básico pH 3.5, con un flujo de 1.0 ml/min. Se prepararon curvas de calibración para diferentes concentraciones 5 μ g, 10 μ g, 15 μ g y 25 μ g, disolviendo PA directamente en metanol (Anexo 6)

3.4.2 Evaluación sensorial. Mediante esta herramienta se planteó el objetivo de estudiar el comportamiento del deterioro sensorial en las diferentes condiciones de almacenamiento para las hojuelas de papa elaboradas con una MOPC.

3.4.2.1 Panel analítico. El Panel se constituyó de 9 jueces que fueron seleccionados y entrenados con materia grasa deteriorada especialmente para este propósito, para lo cual se realizaron pre – ensayos con el objetivo de identificar la materia grasa más deteriorado sensorialmente y además practicar el uso de la cartilla a utilizar.

3.4.2.2 Ensayo con olores extraños. Mediante el ensayo de intensidad de olor se logró detectar la magnitud de olores atípicos al producto de hojuelas de papa y que pudieran estar asociados de alguna manera al deterioro que experimenta la materia grasa. Este consistió en test descriptivo con una escala no graduada, que consta de una línea horizontal de 10 cm de largo en la que sus extremos y el punto central están identificado con una expresión (LARMOND, 1977). Los jueces registraron su evaluación marcando una línea vertical sobre la horizontal en el punto que mejor identifique su percepción (Anexo 7).

3.4.2.3 Preparación y presentación de las muestras. Las muestras se retiraron de sus diferentes condiciones de almacenamiento aproximadamente una hora antes de su evaluación, se trituraron 30 g de hojuelas de papa y se colocaron en un recipiente de vidrio con tapa rosca envueltos en papel aluminio, luego se calentaron a 50°C por 30 minutos con la finalidad de estimular la aparición de olores, se mantuvieron a 30°C en el momento de ser presentada a los jueces.

Las muestras fueron rotuladas y entregadas a los jueces con códigos compuestos de dos letras escogidas al azar y destapadas individualmente por cada juez, procediendo inmediatamente a oler con tres inhalaciones fuertes al momento de su evaluación, con intervalo de descanso de 5 minutos entre cada muestra, que como máximo fue de cuatro muestras diarias.

3.5 Diseño experimental.

El presente ensayo se realizó en base a una diseño multifactorial con tres variables independientes, tiempo, temperatura y condición (con y sin PA), con cinco, tres y dos niveles respectivamente, y cuatro variables dependientes, índice de peróxidos, contenido total de tocoferoles, contenido de PA y formación de compuestos polares (Anexo 1). Ello da un total de 30 tratamientos con tres repeticiones, donde se consideró un proceso de elaboración de hojuelas de papa como una repetición.

3.6 Procesamiento de datos y análisis estadístico.

En la evaluación sensorial, con la finalidad de establecer si existió diferencia estadísticamente significativa entre las hojuelas de papa elaboradas con y sin PA y si existió diferencia en la evolución en el tiempo de almacenamiento de las hojuelas de papa elaboradas con y sin PA con su respectivo control, se realizó un análisis de varianza multifactorial para cada tiempo y condición de almacenamiento y un test de Tukey al 5% de significancia. Para determinar si las muestras control almacenadas a – 23°C presentaron evolución en su deterioro se realizó un análisis de regresión lineal, donde la variable independiente es el tiempo de almacenamiento y la variable dependiente los puntajes promedio de los jueces.

En la evaluación química se analizaron y compararon estadísticamente los resultados obtenidos mediante análisis de varianza multifactorial y un test de Tukey al 5% de significancia, para las hojuelas de papa elaboradas con y sin PA y las diferentes condiciones de almacenamiento para cada uno de los métodos químicos realizados. Mediante un diseño multifactorial se obtuvieron modelos para la predicción del deterioro químico de las hojuelas de papa y se estudió la correlación entre análisis químicos mediante análisis de variable múltiple.

4. PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 Evaluación Química.

Los análisis químicos se realizaron sobre la materia grasa extraída en frío de la hojuelas de papa, mediante el método de extracción detallado en 3.4.1.1.

4.1.1 Evolución en la calidad del aceite de fritura durante la elaboración. En el Cuadro 3 se presenta la composición en ácidos grasos de la oleína de palma y aceite de canola encontrada en la literatura.

CUADRO 3 Perfil de los ácidos grasos de la oleína de palma y aceite de canola expresada en porcentaje de ésteres metílicos.

ACIDOS GRASOS		Oleína de palma		Aceite de canola		
		1	2	1	2	3
Ac. Dodecanoico	C 12:0	< 0.5	0,1 - 0,5	-	ND	-
Ac. Tetradecanoico	C 14:0	0.5 – 2	0,5 - 1,5	< 0.1	ND - 0,2	Trazas
Ac. Palmítico	C 16:0	40 – 45	38,0 - 43,5	4 – 5	2,5 - 7,0	4,5
Ac. Heptadecanoico	C 17:0	-	ND - 0,2	-	ND - 0,3	-
Ac. Estearico	C 18:0	4 – 6	3,5 - 5,0	< 2	0,8 - 3,0	2,1
Ac. Eicosanoico	C 20:0	< 0.5	ND - 0,6	< 1	0,2 - 1,2	0,8
Ac. Docosanoico	C 22:0	< 0.2	ND - 0,2	< 0.5	ND - 0,6	-
Ac. Tetracosanoico	C 24:0	-	ND	< 0.1	ND - 0,3	-
TOTAL SATURADOS						7,4
Ac. Hexadecaenoico	C 16:1	< 0.5	ND - 0,6	< 0.5	ND - 0,6	0,4
Ac. Oleico	C 18:1 $\Delta^9 c$	36 – 45	39,8 - 46,0	52 – 66	51,0 - 70,0	61,5
Ac. Eicosaenoico	C 20:1	< 0.1	ND - 0,4	1 – 4	0,1 - 4,3	2,5
Ac. Docosaenoico	C 22:1	-	ND	0 – 5	ND - 2,0	1,4
Ac. Tetradocosaenoico	C 24:1	-	ND	< 0.1	ND - 0,4	-
TOTAL MONOINSATURADOS						65,8
Ac. Linoleico	C 18:2 $\Delta^9 c, 12 c$	6 – 21	10,0 - 13,5	17 – 23	15,0 - 30,0	19,4
Ac. Linolénico	C 18:3 $\Delta^9 c, 12 c, 15 c$	< 0.5	ND - 0,6	6 – 11	5,0 - 14,0	7,3
TOTAL POLIINSATURADOS						26,7

FUENTE: ¹ CHILE, MINISTERIO DE SALUD (1997)

² CODEX ALIMENTARIUS (1999)

³ MASSON y MELLA (1985)

En el Cuadro 4 se presentan los valores obtenidos mediante cromatografía gas - líquido la composición en ácidos grasos de una mezcla teórica elaborada a partir de oleína de palma y aceite de canola en una proporción 80:20 (MOPC teórica) y la composición de la MOPC práctica utilizada en el proceso de elaboración de las hojuelas de papa al inicio y final de la fritura.

CUADRO 4 Perfil de los ácidos grasos de OP y AC, MOPC teórica, MOPC práctica de inicio y final de fritura expresado en porcentaje de ésteres metílicos.

ACIDOS GRASOS		Oleína Palma	Aceite Canola	MOPC teórica	MOPC inicial	MOPC Final
Ac. Dodecanoico	C 12:0	0,80	0,00	0,64	0,63	0,30
Ac. Tetradecanoico	C 14:0	1,34	0,06	1,08	1,03	0,68
Ac. Hexadecanoico	C 16:0	39,08	5,44	32,35	31,89	31,28
Ac. Heptadecanoico	C 17:0	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Ac. Estéarico	C 18:0	4,88	2,19	4,34	4,16	4,14
Ac. Eicosanoico	C 20:0	0,36	0,56	0,40	0,41	0,37
Ac. Docosanoico	C 22:0	0,00	0,39	0,08	0,14	0,13
Ac. Tetracosanoico	C 24:0	0,00	0,17	0,03	0,09	0,08
TOTAL SATURADOS		46,56	8,92	39,03	38,44	37,08
Ac. Hexadecaenoico	C 16:1	0,16	0,22	0,17	0,15	Trazas
Ac. Hexadecaenoico isómero probable	C 16:1	Trazas	Trazas	Trazas	0,17	0,00
Ac. Octadecaenoico isómero	C 18:1	0,21	0,38	0,24	0,12	0,00
Ac. Oleico	C 18:1 Δ 9 <i>c</i>	40,38	54,50	43,20	42,39	40,85
Ac. Octadecaenoico isómero	C 18:1 Δ 11 <i>c</i>	0,12	3,37	0,77	1,22	1,30
Ac. Octadecaenoico isómero	C 18:1	0,00	0,22	0,04	0,14	0,00
Ac. Eicosaenoico	C 20:1	0,13	1,24	0,35	0,37	0,35
Ac. Docosaenoico	C 22:1	0,00	0,37	0,07	0,08	0,00
Ac. Tetradocosaenoico	C 24:1	0,00	0,13	0,03	0,00	0,00
TOTAL MONOINSATURADOS		40,99	60,43	44,88	44,63	42,50
Ac. Octadecadienoico isómero probable	C 18:2 Δ 9 <i>c</i> , 12 <i>t</i>	0,20	0,17	0,19	0,16	0,44
Ac. Octadecadienoico isómero probable	C 18:2 Δ 9 <i>t</i> , 12 <i>c</i>	0,17	0,12	0,16	0,14	0,43
Ac: Linoleico	C 18:2 Δ 9 <i>c</i> , 12 <i>c</i>	11,86	21,40	13,77	14,44	13,92
Ac. Octadecatrienoico isómero probable	C 18:3 Δ 9 <i>c</i> , 12 <i>c</i> , 15 <i>t</i>	0,00	0,34	0,07	0,05	0,04
Ac. Octadecatrienoico isómero probable	C 18:3 Δ 9 <i>c</i> , 12 <i>t</i> , 15 <i>c</i>	0,00	0,06	0,01	0,09	0,00
Ac. Octadecatrienoico isómero probable	C 18:3 Δ 9 <i>t</i> , 12 <i>c</i> , 15 <i>c</i>	0,00	0,28	0,06	0,09	0,08
Ac. Linolénico	C 18:3 Δ 9 <i>c</i> , 12 <i>c</i> , 15 <i>c</i>	0,22	8,30	1,84	1,96	1,88
TOTAL POLIINSATURADOS		12,45	30,66	16,09	16,93	16,79
TOTAL NO IDENTIFICADOS		0,00	0,00	0,00	0,00	3,63

De acuerdo a los valores de las referencias bibliográficas del Cuadro 3, la composición en ácidos grasos de la OP y del AC utilizados para elaborar la MOPC, corresponde a cada uno de los aceites, principalmente por los contenidos de los ácidos

palmítico (C 16:0), esteárico (C 18:0), oleico (C 18:1), linoleico (C18:2) y linolénico (C 18:3).

Además se observa en el Cuadro 4 que la OP posee un alto contenido de ácidos grasos saturados 46.56 % en comparación al AC que es de 8.92%, por otro lado el AC posee un mayor contenido de ácidos grasos monoinsaturados (60.43%) que la OP (40.99 %) y un mayor contenido de ácidos grasos poliinsaturados (30.66%) que la OP (12.45 %). Asimismo se aprecia que el contenido de ácido linolénico del AC es de un 8.30%, muy por sobre el 2% que permite el Reglamento vigente (CHILE, MINISTERIO DE SALUD, 1997), en cambio la OP contiene solo un 0.22%. Al observar la composición de la MOPC teórica, la MOPC inicial y MOPC final (después de 8 horas de fritura) no se manifiestan grandes cambios en su composición a excepción de la aparición de compuestos no identificados y el leve descenso en el contenido de los ácidos palmítico (C 16:0), esteárico (C 18:0), oleico (C 18:1), linoleico (C18:2) y linolénico (C 18:3). Este comportamiento es esperable ya que durante la elaboración continua de hojuelas de papa se repuso permanentemente con aceite fresco, lo que ayuda a mantener la calidad de la materia grasa (DOBARGANES, 1980).

CUADRO 5 Análisis químico de aceite inicial y final utilizado en la elaboración de las hojuelas de papa.

Parámetros Químicos	MOPC inicio fritura	MOPC final fritura
Índice peróxidos (meq O ₂ /kg)	1.1	1.6
Compuestos polares (%)	9.3	10.3
Polímeros	0.0	0.0
Dímeros	0.5	1.0
Triglicéridos oxidados	2.4	2.9
Diglicéridos	6.1	6.1
Acidos grasos	0.2	0.3
Tocoferoles (mg/kg)	526	467
α - tocoferol	236	218
γ - tocoferol	64	63
δ - tocoferol	5	3
α - tocotrienol	99	86
γ - tocotrienol	108	88
δ - tocotrienol	14	9

En el Cuadro 5 se presentan los resultados obtenidos de los análisis químicos realizados a la materia grasa utilizada en el proceso de elaboración de hojuelas de papa.

Como se puede observar, la materia grasa no sufrió grandes alteraciones en sus características químicas después de un 8 horas de elaboración. En índice de peróxidos aumentó de 1.1 a 1.6 meq O₂/kg , los compuestos polares de 9.3 a 10.3% entre la MOPC inicial y la MOPC final, por el contrario los tocoferoles disminuyeron de 526 a 467 mg/kg.

Las pequeñas diferencias entre los valores de los análisis químicos de los aceites de inicio y final de fritura se debió principalmente a que se realizó un proceso de fritura similar a uno en continuo, en el cual se mantuvieron constantes las principales variables del proceso: volumen de aceite, temperatura, velocidad de reposición, tipo de materia grasa, etc. La materia grasa estuvo mínimamente expuesta al oxígeno atmosférico y se realizó la fritura de un único producto. En estas condiciones se mantiene la materia grasa a niveles de alteración relativamente constantes sin que sea necesario reemplazarla a corto plazo (PEREZ - CAMINO *et al.*, 1988 a).

De acuerdo al Reglamento vigente (CHILE, MINISTERIO DE SALUD, 1997) el máximo de índice de peróxido a la fecha de elaboración es de 2.5 meq O₂/kg . y 10 meq O₂/kg . en su período de vida útil, encontrándose la MOPC utilizada dentro de los rangos permitido.

Precisamente debido a la continua reposición con aceite fresco, usualmente hay pocos problemas con el deterioro de la materia grasa y es poco probable alcanzar altos niveles de compuestos polares (CUESTA *et al.*, 1993).

En cuanto a las especies de alteración se observó un cambio en la distribución debido, principalmente, a la formación de compuestos de oxidación y polimerización, así, inicialmente el aceite se caracteriza por el predominio de diglicéridos y monómeros de triglicéridos oxidados, característicos de reacciones de hidrólisis y oxidación mientras que, después de la fritura la mayor parte de los compuestos polares correspondieron a la suma de los de oxidación y polimerización, distribución que caracteriza al proceso de fritura (MASSON *et al.*, 1997).

Según SEBEDIO *et al.* (1990), estudios previos de fritura, realizados en condiciones bien controladas, utilizando aceites y grasas de muy distinto grado de insaturación, demuestran que la alteración hidrolítica es la de menor importancia cuantitativa a pesar del elevado grado de humedad de la patata. En este trabajo se observó que los compuestos de alteración hidrolítica permanecieron constantes después del proceso de fritura.

De acuerdo con la literatura la OP presenta un contenido total de tocoferoles de 494 mg/kg (DU PLESSIS y MEREDITH, 1999), otros autores señalan que la OP contiene entre 680 – 760 mg/kg (ONG y CHOO, 1993) y el AC presenta un rango de 430 – 2680 mg/kg (CODEX ALIMENTARIUS, 1999), por lo que la MOPC utilizada en el proceso de elaboración de las hojuelas de papa se encuentra dentro de los rangos esperados. En cuanto al contenido de tocoferoles aportados por la MOPC con un total de 525.9 mg/kg, el principal en la MOPC es el α - tocoferol con 236 mg/kg seguido del γ - tocotrienol con 108 mg/kg. El α - tocoferol disminuyó un 7.6% y el γ - tocotrienol un 18.3 %. Un estudio realizado por DU PLESSIS y MEREDITH (1999) en OP establece como que las pérdidas de α - tocoferol después 9 horas de proceso continuo son de aproximadamente 10.1% y de γ - tocotrienol un 23.9%. En un estudio similar pero en aceite de girasol la pérdida de α - tocoferol durante el proceso de fritura fue de un 9% (OSORIO y VERGARA, 2000).

4.1.2 Índice de Peróxidos. A continuación se presentan los resultados correspondientes al promedio de las tres repeticiones en índice de peróxidos del aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas con y sin PA de la MOPC, almacenadas a -23°C , temperatura ambiente y a 60°C .

4.1.2.1 Almacenamiento a -23°C . Como se observa en la Figura 13 el índice de peróxidos del aceite extraído de las hojuelas de papa elaboradas sin PA almacenadas a -23°C presentó un leve ascenso hacia el final del periodo de almacenamiento, aumentando el valor inicial en el índice de peróxido de 2.0 meq O_2/kg , hasta llegar a un valor de 3.3 meq O_2/kg a los 120 días de almacenamiento. Asimismo, el aceite extraído

de las hojuelas de papa elaboradas con PA mostró un comportamiento similar, alcanzando a los 120 días de almacenamiento un valor de peróxido de 2.9 meq O₂/kg .

Con respecto a si existe diferencia entre el aceite extraído de las hojuelas elaboradas con y sin PA en el retardo de la formación de peróxidos, el análisis estadístico (Anexo 8) indicó que no existe diferencia significativa ($p>0.05$) a lo largo de todo el periodo de almacenamiento a $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ entre ambas condiciones.

Cabe señalar que los valores de índice de peróxido para ambos casos se encuentra muy por debajo del límite máximo permitido por el Reglamento vigente (CHILE, MINISTERIO DE SALUD, 1997), 10 meq O₂/kg, además estos no presentaron evolución significativa ($p>0.05$) en cuanto al aumento del contenido de peróxidos durante el almacenamiento a $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Anexo 9), lo que coincide con la evaluación sensorial que no detectó evolución significativa de los puntajes a lo largo de todo el tiempo de almacenamiento como se expuso en 4.2.1, pero se observa una suave tendencia a la formación de peróxidos con el paso del tiempo.

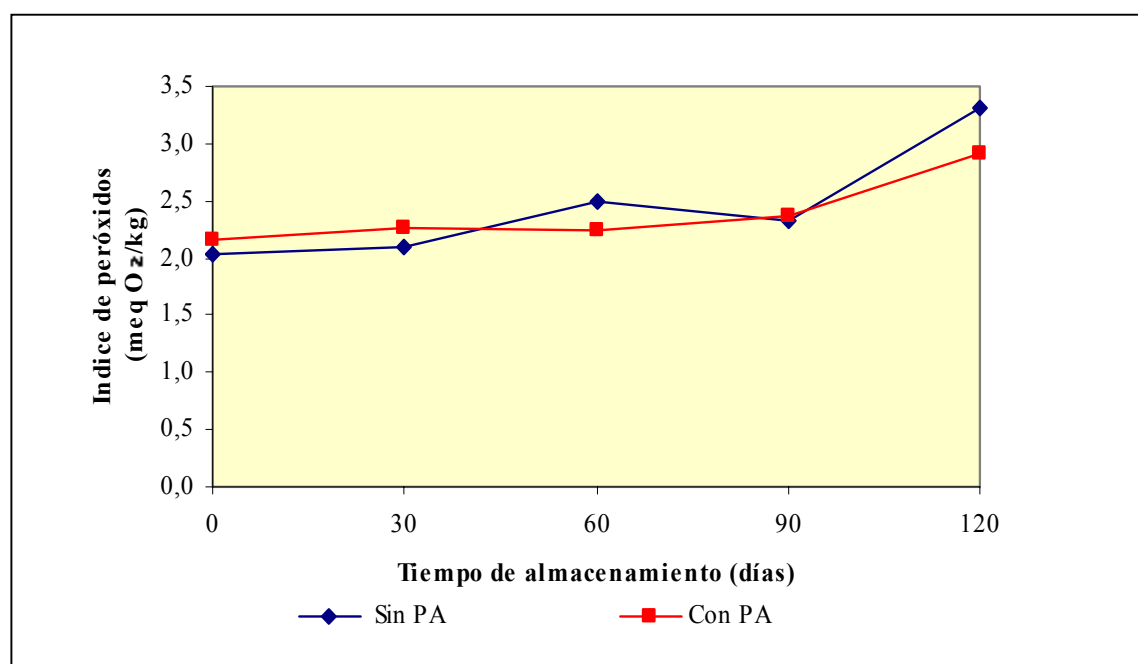


FIGURA 13 Evolución en el contenido promedio de peróxidos de las hojuelas de papa almacenadas a $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.1.2.2 Almacenamiento a temperatura ambiente. En la Figura 14 se observa que el índice de peróxidos del aceite extraído de las hojuelas de papa elaboradas sin PA almacenadas a temperatura ambiente presentó un ascenso desde un valor inicial de 2,0 meq O₂/kg, hasta llegar a un valor de 4.5 meq O₂/kg a los 120 días de almacenamiento, presentado una evolución significativa ($p < 0.05$) en cuanto al contenido de peróxidos (Anexo 9). En cambio el aceite extraído de las hojuelas de papa elaboradas con PA mostró un comportamiento distinto, ya que no presentó una evolución significativa ($p > 0.05$) en cuanto al contenido de peróxidos durante el periodo de almacenamiento a temperatura ambiente, donde el valor inicial fue de 2,2 meq O₂/kg, aumentado levemente hasta obtener un valor máximo de peróxido de 3.2 meq O₂/kg a los 120 días de almacenamiento (Anexo9), sin embargo, aunque este no presente una evolución significativa, existe un tendencia a la formación de peróxidos con el paso del tiempo.

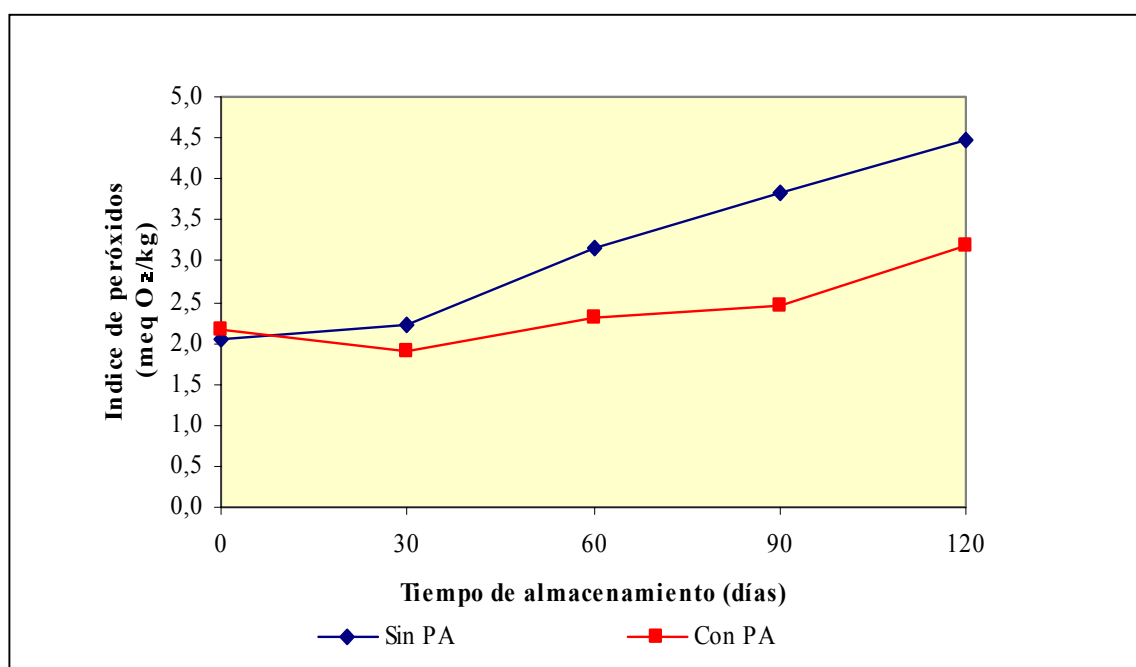


FIGURA 14 Evolución en el contenido promedio de peróxidos de las hojuelas de papa almacenadas a temperatura ambiente.

Con respecto a si existe diferencia entre el aceite extraído de las hojuelas elaboradas con y sin PA en el retardo de la formación de peróxidos, el análisis estadístico señaló que no existe diferencia significativa ($p > 0.05$) hasta los 90 días de

almacenamiento a temperatura ambiente, en cambio a los 120 días de almacenamiento el análisis estadístico señaló que si existe diferencia significativa ($p < 0.05$) entre el aceite extraído de las hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenadas a temperatura ambiente (Anexo 8).

Al igual que las hojuelas de papa almacenadas a -23°C , los valores del contenido de peróxidos para ambos casos, con y sin PA, se encuentran por debajo del límite máximo permitido por el Reglamento vigente (CHILE, MINISTERIO DE SALUD, 1997), 10 meq O_2/kg , y la evaluación sensorial no detectó evolución significativa en los puntajes a lo largo de todo el tiempo de almacenamiento como se expuso en 4.2.2.

4.1.2.3 Almacenamiento a 60°C . Como se observa en la Figura 15 el índice de peróxidos del aceite extraído de las hojuelas de papa elaboradas sin PA almacenadas a 60°C presentó un aumento desde un valor inicial de 2,2 meq O_2/kg , aumentando fuertemente a partir del día 30 hasta llegar a un valor de 231.9 meq O_2/kg a los 120 días de almacenamiento. El aceite extraído de las hojuelas de papa elaboradas con PA mostró un comportamiento similar, con un valor inicial de peróxidos de 2,0 meq O_2/kg , no obstante a los 30 días de almacenamiento presentó un valor de peróxido de 5.9 meq O_2/kg , valor inferior al de las hojuelas elaboradas sin PA (22,2 meq O_2/kg), aumentado hasta obtener un valor máximo de peróxido de 194.9 meq O_2/kg .

De forma contraria a las dos condiciones de almacenamiento estudiadas anteriormente (-23°C y temperatura ambiente), esta condición (60°C) presentó en cuanto al contenido de peróxidos, valores muy superiores a lo permitido por el Reglamento vigente (CHILE, MINISTERIO DE SALUD, 1997), 10 meq O_2/kg , antes del día 30 para aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas sin PA y después de los 30 para el aceite extraído de las hojuelas de papa elaboradas con PA. Este punto fue detectado claramente por la evaluación sensorial como se detalla en 4.2.3, además el análisis estadístico detectó evolución significativa ($p < 0.05$) en cuanto al aumento del contenido de peróxidos durante el almacenamiento (Anexo 9).

Con respecto a si existe diferencia entre el aceite extraído de las hojuelas elaboradas con y sin PA en el retraso en la formación de peróxidos, el análisis

estadístico (Anexo 8) indicó que si existe diferencia significativa ($p < 0.05$) durante el tiempo de almacenamiento a 60°C.

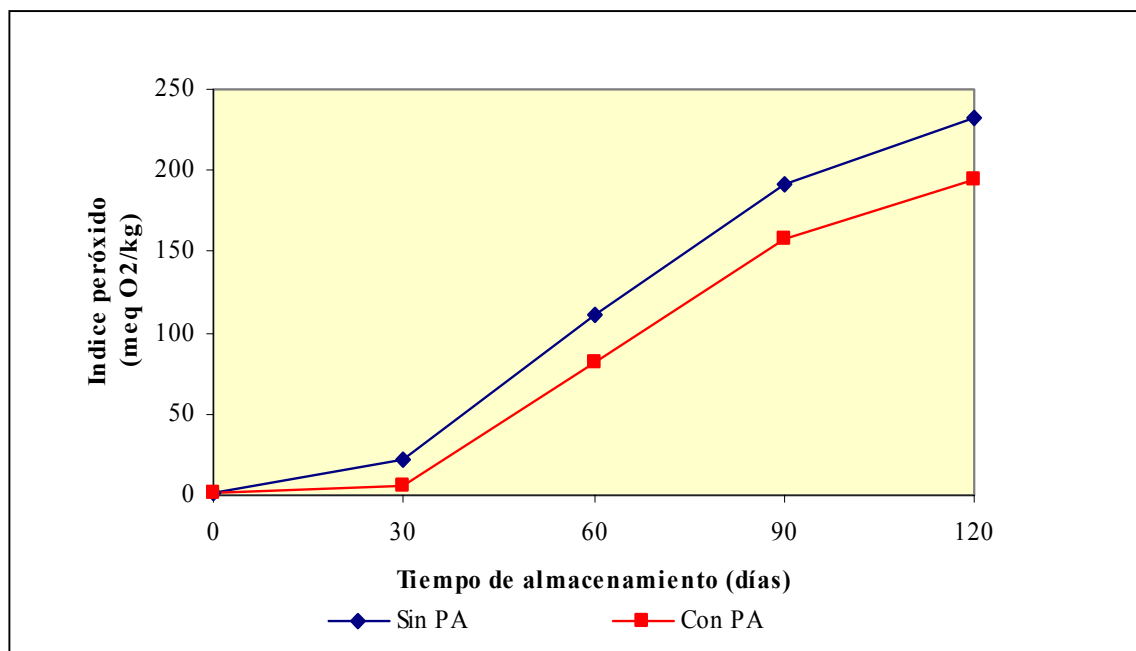


FIGURA 15 Evolución en el contenido promedio de peróxidos de hojuelas de papa almacenadas a 60°C.

En un estudio realizado por CRASPITE *et al.* (1999), se señala que la formación de peróxidos se incrementa notablemente con la temperatura. OSORIO y VERGARA (2000) obtuvieron resultados semejantes en hojuelas papa elaboradas con aceite de girasol almacenadas a 40°C por 120 días, aumentando notablemente el contenido de peróxidos con la temperatura. Lo que concuerda con los resultados obtenidos en el presente estudio.

4.1.3 Contenido de tocoles. A continuación se presentan los resultados obtenidos para el contenido promedio de α , γ y δ tocoferol y α , γ y δ tocotrienol, el aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas con y sin PA de la MOPC, almacenada a -23°C, temperatura ambiente y a 60°C.

4.1.3.1 Almacenamiento a -23°C . En la Figura 16 (a) se presenta el comportamiento del contenido total de tocoles del aceite extraído de las hojuelas de papa elaboradas con y sin PA. almacenadas a -23°C .

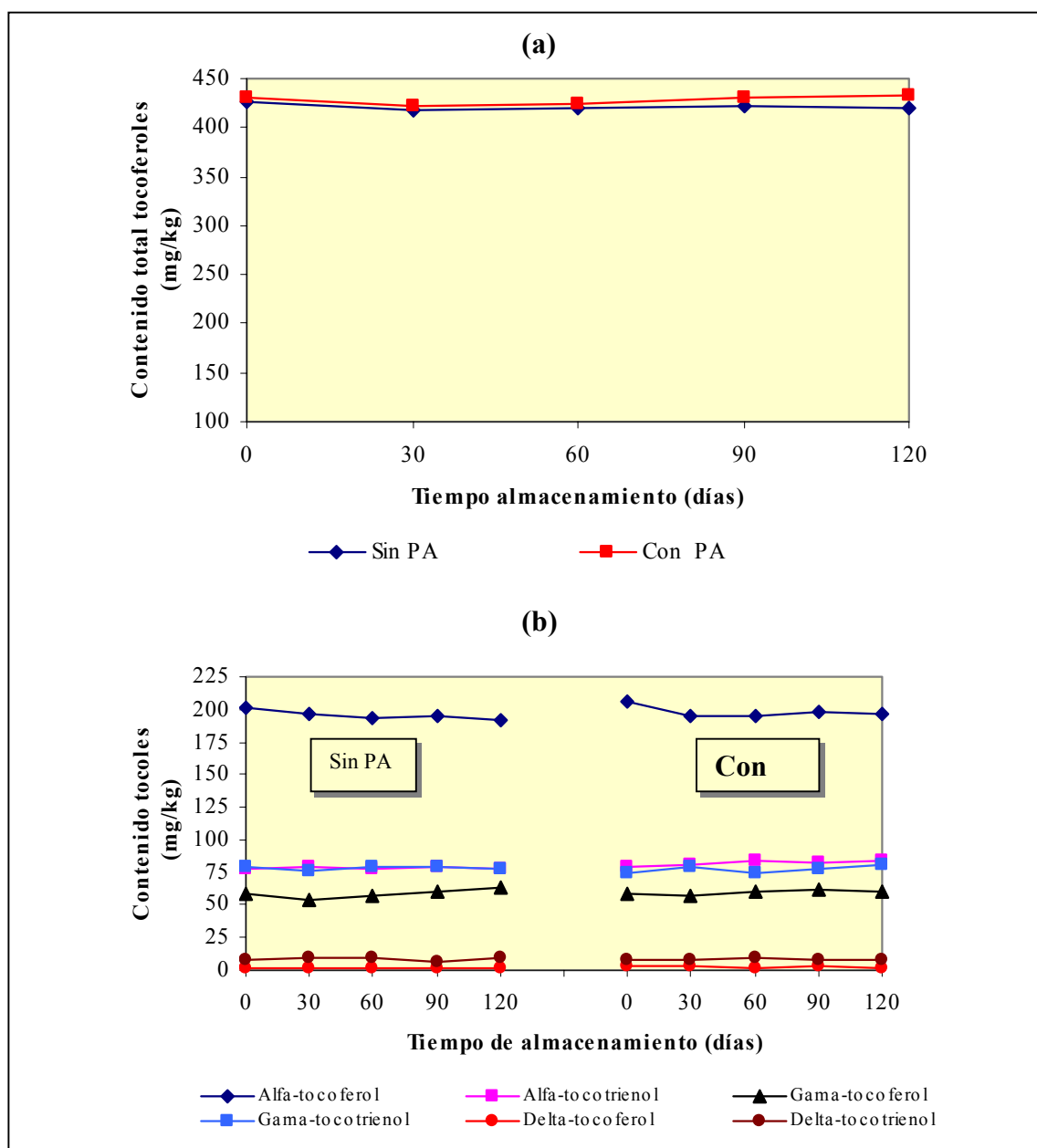


FIGURA 16 Evolución de tocoferoles y tocotrienoles del aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenadas a -23°C .

Se observa que inicialmente el contenido de tocoles es de 430 y 425 mg/kg respectivamente, los cuales se mantuvieron constantes durante el periodo de almacenamiento, con un valor final de 432 y 421 mg/kg. El α - tocoferol fue el principal en ambos aceites extraídos de hojuelas de papa con un contenido de 201 y 206 mg/kg respectivamente, seguido por el α - tocotrienol con 78 y 80 mg/kg y el γ - tocotrienol con 79 y 74 mg/kg respectivamente. El análisis estadístico (Anexo 10) indicó que no existe diferencia significativa ($p>0.05$) en cuanto al descenso total de tocoles durante el periodo de almacenamiento a -23°C , tanto para las hojuelas de papa elaboradas con y sin PA. Con respecto a la protección que ejerce el PA sobre los tocoles el análisis efectuado arrojó que no existe diferencia significativa ($p>0.05$) entre aquellas que contienen o no PA durante el almacenamiento a -23°C . En la Figura 16 (b), se presenta el comportamiento individual de los tocoferoles y tocotrienoles de las hojuelas de papa elaboradas con y sin PA, las cuales no presentaron mayores variaciones en su contenido inicial durante todo el periodo de almacenamiento a -23°C .

En la literatura se encuentran variaciones en el contenido inicial de tocoferoles y tocotrienoles tanto en la OP como en el AC. Según DU PLESSIS y MEREDITH (1999), la OP puede contener inicialmente 139 mg/kg de α - tocoferol, 142 mg/kg de α - tocotrienol y 163 mg/kg de γ - tocotrienol. Así como en el AC puede contener entre 100 y 386 mg/kg de α - tocoferol y entre 189 y 753 mg/kg de γ - tocoferol (CODEX ALIMENTARIUS, 1999). Estos valores hallados en la literatura concuerdan con los valores de la MOPC (80:20) que se utilizó en el presente estudio para la elaboración de las hojuelas de papa.

4.1.3.2 Almacenamiento a temperatura ambiente. En la Figura 17 (a) se observa el comportamiento del contenido total de tocoles del aceite extraído de las hojuelas de papa elaboradas con y sin PA. Al igual que en las hojuelas de papa almacenadas a -23°C , el α - tocoferol fue el principal tocol en ambos aceites extraídos de hojuelas de papa, seguido por el α - tocotrienol y el γ - tocotrienol.

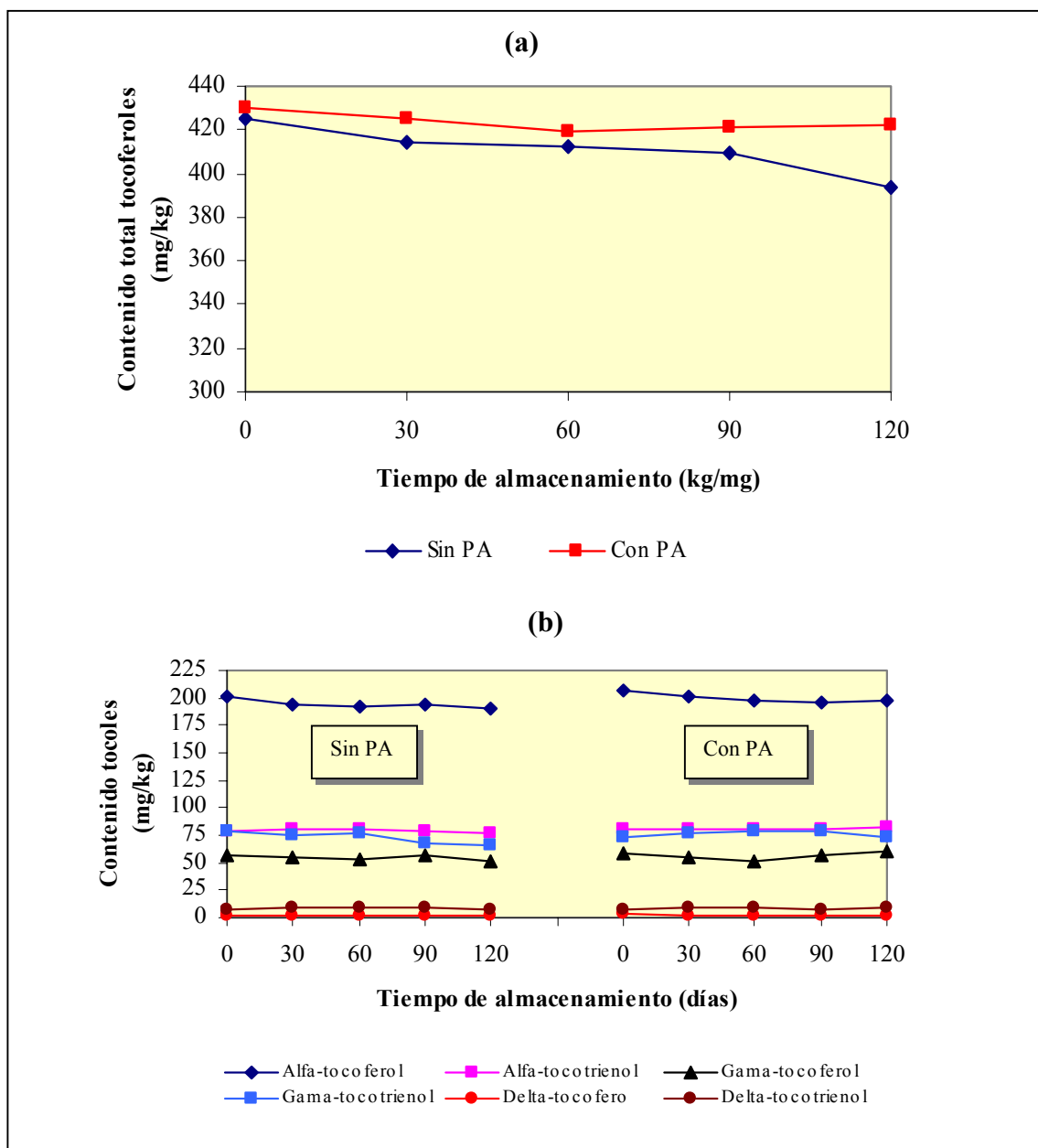


FIGURA 17 Evolución de tocoferoles y tocotrienoles del aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenadas a temperatura ambiente.

El análisis estadístico realizado (Anexo 9), señaló que existe diferencia significativa ($p > 0.05$) en cuanto al descenso total de tocoles durante el periodo de almacenamiento a temperatura ambiente para las hojuelas de papa elaboradas sin PA, en cambio señaló que las hojuelas de papa elaboradas con PA no presentaron diferencia

significativa en cuanto al descenso de los tocoles totales durante el almacenamiento a temperatura ambiente. Con respecto a la protección que ejerce el PA sobre los tocoferoles el análisis efectuado indicó que no existe diferencia significativa ($p > 0.05$) entre aquellos que contienen o no PA durante el periodo de almacenamiento a temperatura ambiente. A partir de los resultados expuestos en la Figura 17 (b), se calculó la pérdida de los principales tocoferoles y tocotrienoles de las hojuelas elaboradas sin PA, el tocoferol que presenta un mayor descenso en el aceite extraído de hojuelas de papa sin PA es el γ - tocotrienol con 10.1%, seguido por el α - tocoferol con un 7.9% y finalmente el α - tocotrienol con un 5.1%. En el caso del aceite extraído de hojuelas elaboradas con PA almacenadas a temperatura ambiente, los tocoferoles y tocotrienoles no presentaron mayores modificaciones en su contenido.

En un estudio sobre los cambios que ocurren en la OP durante la producción industrial de hojuelas de papa, se observó que el γ - tocotrienol fue el que presentó una mayor pérdida en su contenido con aproximadamente un 12%, seguida de α - tocotrienol y α - tocoferol con 8.7% y 7.1% (DU PLESSIS y MEREDITH, 1999). Otro estudio de MARTIN - POLVILLO *et al.*, (1996) sobre el descenso del α - tocoferol en OP almacenada a temperatura ambiente durante 25 semanas (175 días), señala que este desciende en un 4.35%. Siendo los valores encontrados similares a los del presente estudio.

4.1.3.3. Almacenamiento a 60°C. En la Figura 18 (a) se observa el comportamiento del contenido total de tocoles del aceite extraído de las hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenadas a 60°C. El contenido inicial de tocoles (430 y 425 mg/kg respectivamente), descendió bruscamente a 0 a los 90 días de almacenamiento para el aceite extraído de hojuelas sin PA y a los 120 días de para el aceite extraído de hojuelas con PA. El análisis estadístico realizado (Anexo 9), señaló que existe diferencia significativa ($p < 0.05$) en cuanto al descenso total de tocoles durante el periodo de almacenamiento a 60°C, tanto para las hojuelas de papa elaboradas con y sin PA. Con respecto a la protección que ejerce el PA sobre los tocoles, el análisis efectuado indicó

que existe diferencia significativa ($p < 0.05$) entre las hojuelas de papa con PA de aquellas sin PA (Anexo 8), por lo que las pérdidas de tocoles fueron significativamente menores en los aceites extraídos de las hojuelas de papa elaboradas con PA.

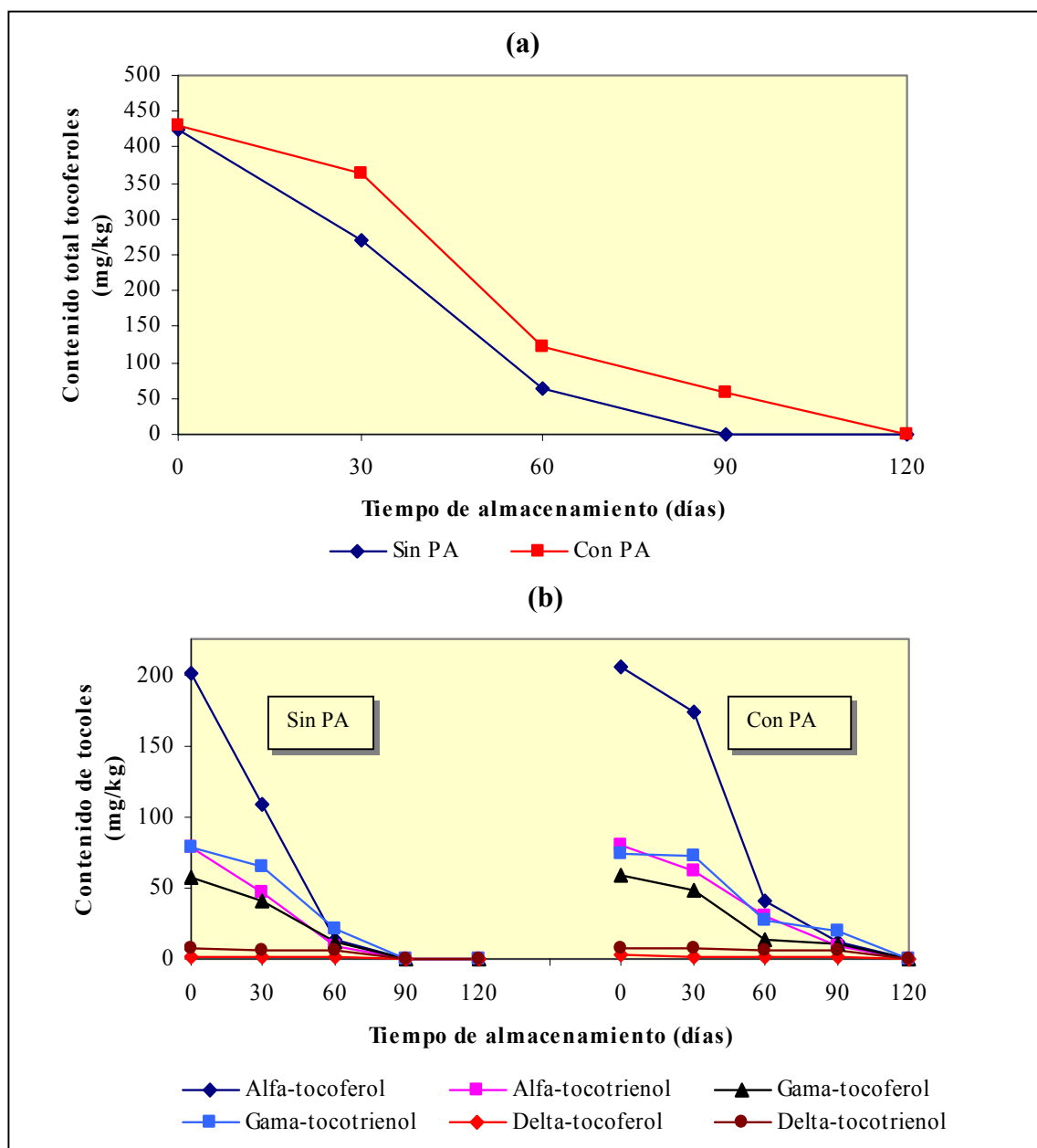


FIGURA 18 Evolución de tocoferoles y tocotrienoles del aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenada a 60°C.

En la Figura 18 (b) se observa la caída en el contenido de los principales tocoferoles y tocotrienoles del aceite extraído de las hojuelas de papa elaboradas con y sin PA, siendo el α - tocoferol el que presenta el mayor descenso en ambos casos, 45.7% en la hojuelas elaboradas sin PA y 15.5% en aquellas elaboradas con PA a los 30 días de almacenamiento a 60°C, seguido por el α - tocotrienol con 39.7 y 23.7% respectivamente, y finalmente el γ - tocoferol con 31 y 18.6% respectivamente a igual tiempo de almacenamiento.

MARTÍN - POLVILLO (1996), en un estudio de la evolución del α - tocoferol en hojuelas de papa elaboradas con OP y aceite de girasol almacenadas a 60°C, determinó que a los 35 días de almacenamiento el aceite extraído de OP aún contenía 64 mg/kg de α - tocoferol, en cambio al aceite de girasol no se le detectó α - tocoferol a partir del día 21 de almacenamiento.

Es interesante observar que los resultados del contenido de α - tocoferol a 60°C difiere de los obtenidos a -23°C y temperatura ambiente, esto confirma que la evolución de la oxidación depende de la temperatura, y por tanto es difícil extrapolar resultados obtenidos a diferentes temperaturas (MARTINEZ DE LA CUESTA et al., 1995).

Otros trabajos mencionan que la pérdida de α - tocoferol es mucho más rápida a 60°C y que no hay una relación clara entre el contenido de tocoles y los productos totales de oxidación (MARTIN - POLVILLO et al., 1996). La literatura señala que las pérdidas parecen depender de la composición en ácidos grasos, del contenido inicial y de la presencia de aditivos (PARKER, 1989).

BARRERA – ARELLANO et al. (1999), realizó un estudio sobre la pérdida de tocoles y la aparición de compuestos de degradación en sistemas modelos de triacilglicerol calentados a altas temperaturas, donde se registraron comportamientos similares, donde la pérdida del α - tocoferol a 180°C fue mucho más rápida respecto de los demás tocoles.

Los aceites expuestos a la acción del oxígeno resistirán más o menos al enranciamiento oxidativo, en función del ritmo de destrucción del α - tocoferol contenido en las condiciones en que se produzca la misma (MARTINEZ DE LA CUESTA et al.,

1995). De esto se deduce que el α - tocoferol no tiene efecto alguno una vez pasado el tiempo de inducción, cuando la oxidación rápida ha comenzado.

En general, la capacidad de los tocoferoles para retrasar el deterioro de los productos fritos está dado por muchos factores, en donde principalmente la mezcla de tocoferoles (α , β , γ y δ), es más efectiva para lograr resultados esperados debido a su estabilidad (SEBEDIO *et al.*, 1996).

4.1.4 Determinación de compuestos polares y especies de alteración de polares. A continuación se presentan los valores de porcentaje de compuestos polares y especie de polares del aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas con y sin PA, almacenadas a -23°C , temperatura ambiente y 60°C .

Según la IUPAC (1987) el método analítico más utilizado para la evaluación de la calidad de las grasas de fritura es la determinación de compuestos polares mediante cromatografía de adsorción en columna de sílice, que proporciona una medida exacta y reproducible del porcentaje de compuestos presentes en la grasa con mayor polaridad que los triglicéridos, la mayor parte de los cuales son compuestos de degradación originados durante el proceso de fritura y almacenamiento.

4.1.4.1 Almacenamiento a -23°C . En la Figura 19 (a) se observa que los compuestos polares del aceite extraído de hojuelas papa elaboradas sin PA presentan un valor inicial de 10.2 % aumentando suavemente hasta 12.5% a los 120 días, al igual que en el aceite extraído de las hojuelas de papa elaboradas con PA donde inicialmente presentan un contenido de polares de 10.0% y al final del periodo de almacenamiento un contenido de 11.3%. El análisis estadístico señaló que no existe diferencia significativa ($p>0.05$) en cuanto a la evolución en la formación de compuestos polares tanto para el aceite extraído de hojuelas de papa con y sin PA (Anexo 9). Cabe señalar que este suave aumento en el contenido de compuestos polares está muy por debajo del valor permitido por el Reglamento vigente (CHILE, MINISTERIO DE SALUD, 1997) para los aceites de fritura (25%). Con respecto a si existió diferencia en el uso del PA en la formación de

compuestos polares el análisis estadístico indicó que no existe diferencia significativa ($p>0.05$) durante el almacenamiento a -23°C (Anexo 8).

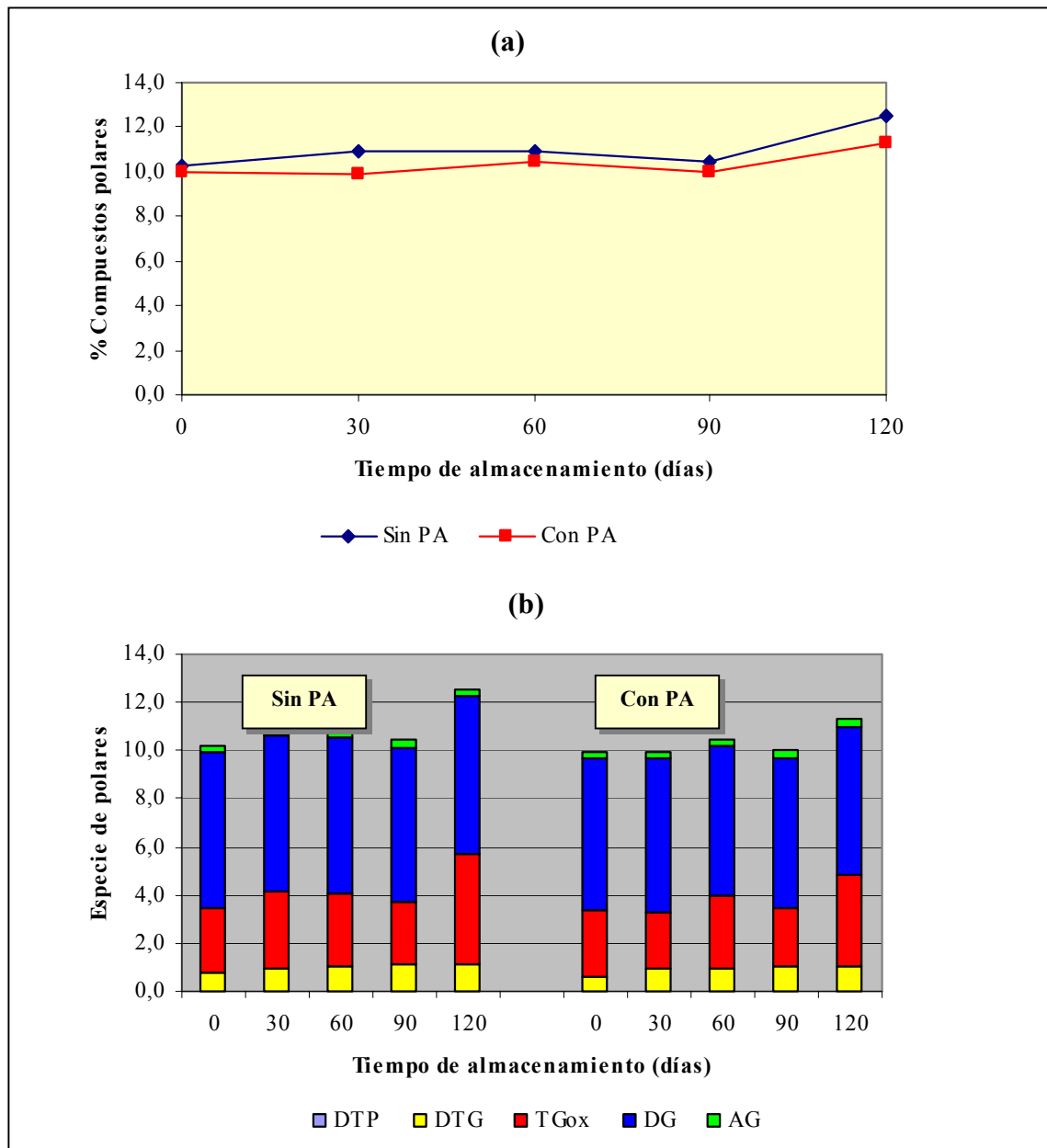


FIGURA 19 Distribución de los compuestos polares y de especies de alteración de los polares en el aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenadas a -23°C .

En la Figura 19 (b) se muestra la distribución de especies de alteración de polares, en la cual se observa un aumento de los triglicéridos oxidados (TGox) originados exclusivamente por la acción del oxígeno del aire y característico de la alteración oxidativa, manteniéndose constante los polímeros (DTP) y los dímeros (DTG) compuestos de polimerización característicos de la alteración térmica, y también los diglicéridos (DG) y los ácidos grasos (AG), característicos de la alteración hidrolítica (DOBARGANES *et al.*,1989).

CRAPISTE *et al.* (1999), señala que a bajas temperaturas prácticamente no se produce oxidación, lo que concuerda con los resultados obtenidos en el presente estudio.

4.1.4.2 Almacenamiento a temperatura ambiente. En la Figura 20 (a) se observa que los compuestos polares del aceite extraído de hojuelas de papas elaboradas sin PA presentan un valor inicial de 10.2 % aumentando a 13.1% a los 120 días, al igual que en el aceite de hojuelas con PA donde inicialmente presenta un contenido de polares de 10.0% y al final del periodo de almacenamiento un contenido de 12.2%. El análisis estadístico señaló que existe diferencia significativa ($p < 0.05$) en cuanto a la evolución en la formación de compuestos polares para el aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas sin PA almacenadas a -23°C , en cambio las hojuelas de papa elaboradas con PA no presentaron un aumento estadísticamente significativo ($p > 0.05$) en la formación de compuestos polares (Anexo 9). Al igual que en las hojuelas de papa almacenadas a -23°C , el suave aumento producido está muy por debajo del contenido de compuestos polares permitido por el Reglamento vigente (CHILE, MINISTERIO DE SALUD, 1997) para los aceites de fritura (25 %). Con respecto a si existió diferencia en el uso del PA en la formación de compuestos polares el análisis estadístico indicó que no existe diferencia significativa ($p > 0.05$) en cuanto retardo de la formación de compuestos polares (Anexo 8). En la Figura 20 (b) se muestra la distribución de especies de alteración de polares, en la cual se observa un suave aumento de los triglicéridos oxidados (TGox), manteniéndose constante los dímeros (DTG), los diglicéridos (DG), los ácidos grasos (AG) y los polímeros (DTP) para ambos casos .

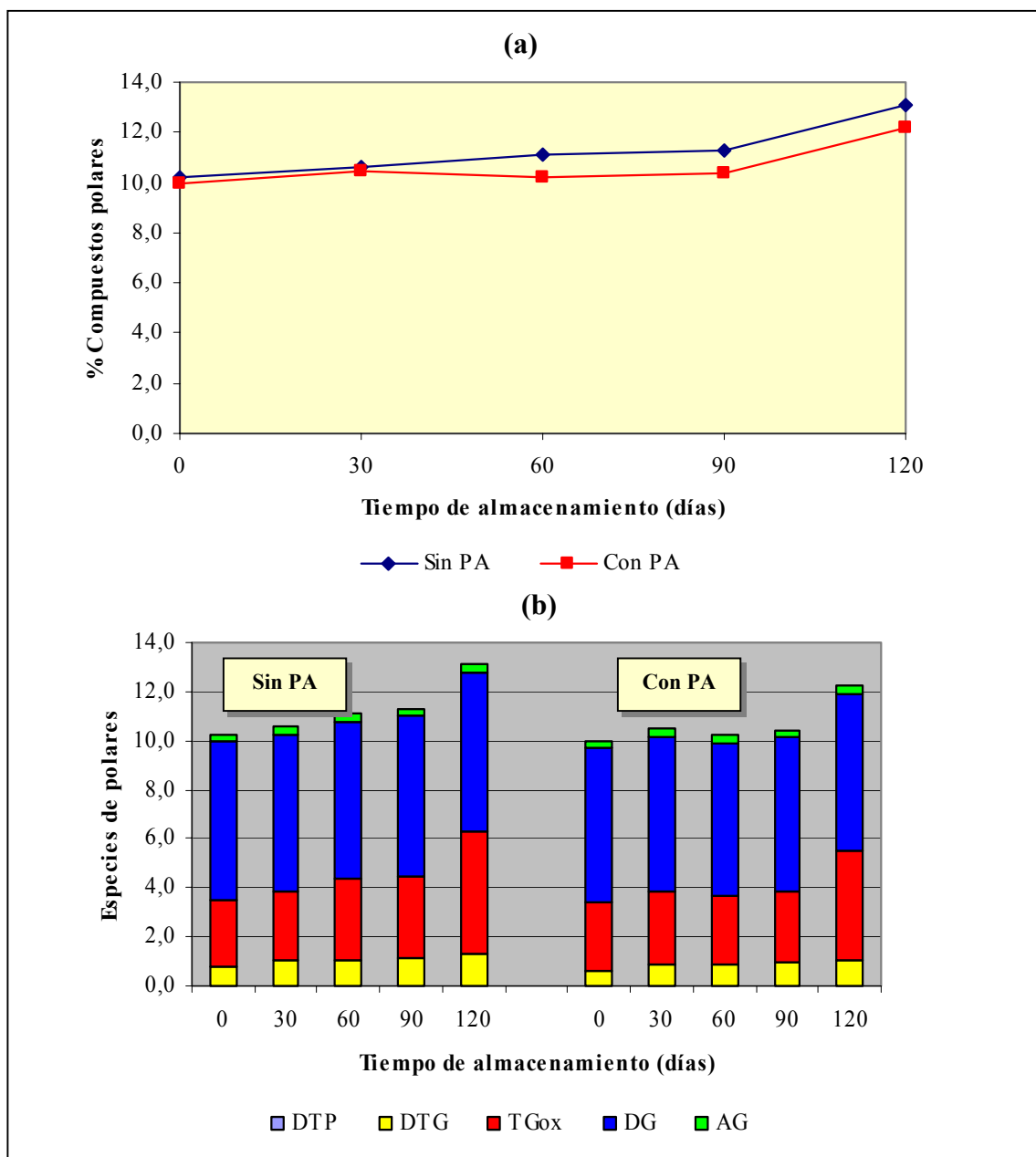


FIGURA 20 Distribución de los compuestos polares y de especies de alteración de los polares en el aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenadas a temperatura ambiente.

En un estudio realizado por MARTÍN - POLVILLO *et al.* (1996) se compararon resultados obtenidos para aceite de girasol, girasol alto oleico y oleína de palma, siendo la hojuelas de papa fritas en aceite de girasol las únicas que mostraron una considerable velocidad de formación de compuestos de oxidación, el resto de los compuestos

atribuidos tanto al deterioro hidrolítico como térmico permanecieron prácticamente constante en los niveles iniciales.

Este aumento fue significativo a los 105 días de almacenamiento a temperatura ambiente. En el caso de las hojuelas de papa elaboradas sin PA almacenadas a temperatura ambiente el aumento se hizo significativo a los 120 días de almacenamiento, debido principalmente a la estabilidad oxidativa que presenta la MOPC utilizada en la elaboración de las hojuelas de papa. En el caso de las hojuelas de papa elaboradas con PA almacenadas a temperatura ambiente, no se detectó aumento significativo en la velocidad de formación de compuestos de oxidación .

4.1.4.3 Almacenamiento a 60°C. En la Figura 21 (a) se observa que los compuestos polares del aceite extraído de hojuelas papa elaboradas sin PA presentan un valor inicial de 10.2% aumentando fuertemente hasta 76.0% a los 120 días de almacenamiento a 60°C, de manera similar el aceite extraído de hojuelas con PA presentó inicialmente un contenido de polares de 10.0% y al final del periodo de almacenamiento un contenido total de 58.8%. El análisis estadístico señaló que existe diferencia significativa ($p < 0.05$) en cuanto a la evolución en la formación de compuestos polares tanto para el aceite extraído de hojuelas de papa con y sin PA (Anexo 8), encontrándose en ambos casos valores muy superior a lo permitido por el Reglamento vigente (CHILE, MINISTERIO DE SALUD, 1997) para los aceites de fritura (25%). Con respecto a si existió diferencia en el uso del PA en la formación de compuestos polares el análisis estadístico indicó que no existe diferencia significativa ($p > 0.05$) hasta el día 30, posteriormente si existe diferencia significativa ($p < 0.05$) en el uso de PA (Anexo 8). En la Figura 21 (b) se muestra la distribución de especies de alteración de polares, en la cual se observa un fuerte aumento en los triglicéridos oxidados (TGox), un aumento de los dímeros (DTG), además de la aparición de polímeros (DTP), manteniéndose constante los ácidos grasos (AG) y los diglicéridos (DG). El análisis estadístico señaló que solo hubo evolución significativa ($p < 0.05$) en la formación de polímeros, dímeros y triglicéridos oxidados, coincidiendo con un estudio realizado por CRAPISTE *et al.* (1999) donde se señala que

durante el almacenamiento a 60°C no se produce deterioro hidrolítico, es decir, los diglicéridos y ácidos grasos se mantienen constante.

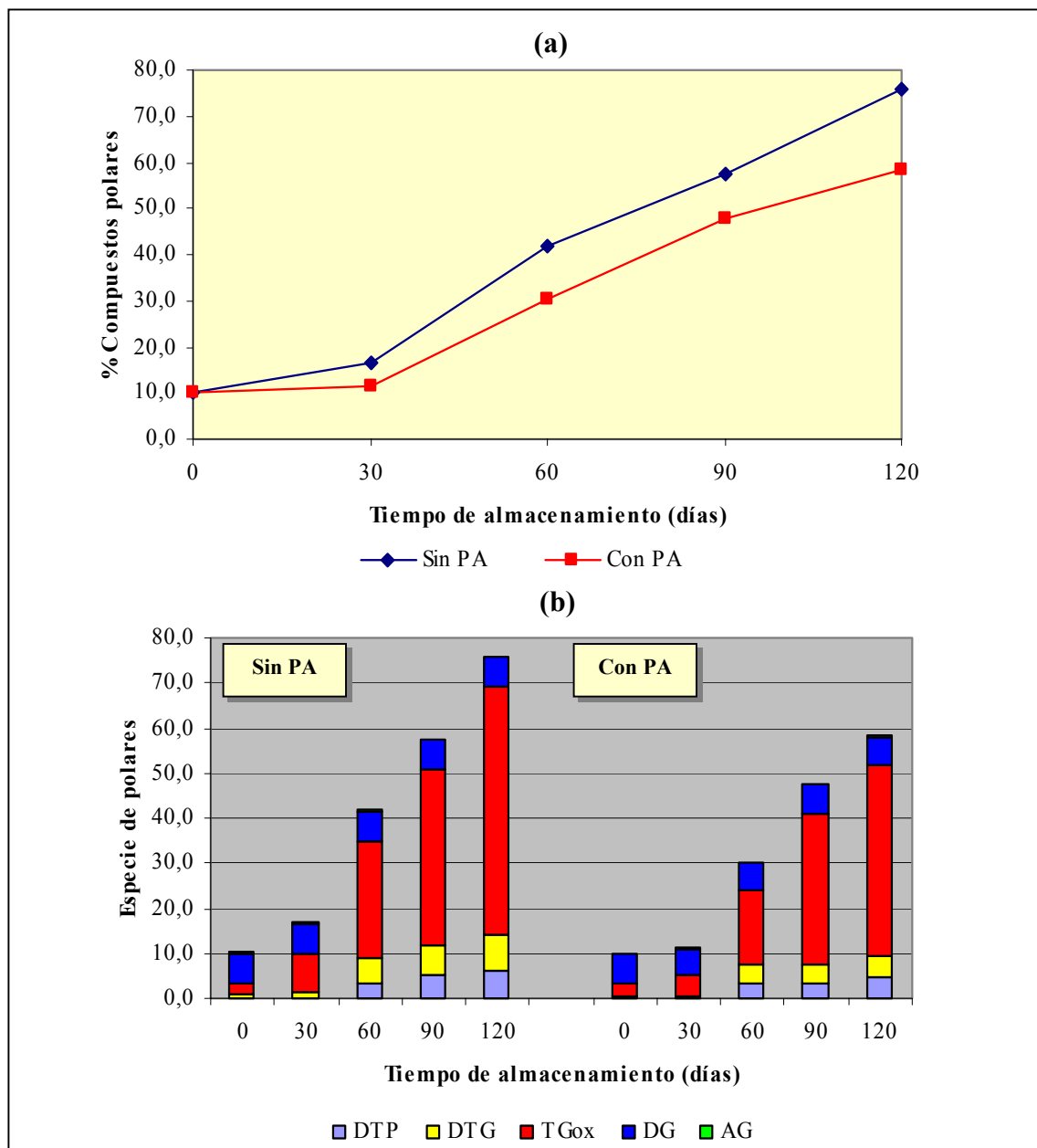


FIGURA 21 Distribución de los compuestos polares y de especies de alteración de los polares en el aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenadas a 60°C.

En un estudio realizado por MÁRQUEZ - RUIZ *et al.* (1999) se señala que, durante las etapas iniciales de la oxidación, sólo los triglicéridos oxidados muestran un incremento gradual, en paralelo al desarrollo de productos primarios de oxidación, y que los polímeros inician un incremento al final del periodo de inducción, indicando que la oxidación se ha acelerado.

MARTÍN - POLVILLO *et al.* (1996) señala que hojuelas de papa elaboradas con oleína de palma almacenadas a 60°C durante 35 días presentan valores de 10.7% en el total de los compuestos de oxidación. En caso de las hojuelas de papa elaboradas sin PA almacenadas a 60°C estas presentaron un contenido de compuestos polares de 16.8% siendo este valor levemente más alto a los encontrados en la literatura para oleína de palma, debido principalmente a que la MOPC utilizada en la elaboración de las hojuelas de papa, posee una proporción de aceite de canola que facilita la formación de compuestos de oxidación a altas temperaturas.

4.1.5 Determinación de palmitato de ascorbilo. A continuación se presentan las concentraciones de PA en las hojuelas de papa adicionadas con PA almacenadas 120 días a -23°C, temperatura ambiente y 60°C .

En la Figura 22 se observa que la pérdida del PA en el aceite extraído de hojuelas de papa fue significativamente mayor durante el almacenamiento a 60°C, éste presentó un contenido inicial de 77 µg/g de hojuela de papa, hasta desaparecer a los 90 días de almacenamiento. En cambio aquellas almacenadas a -23 °C y temperatura ambiente al cabo de 120 días de almacenamiento, presentan un contenido de PA de 67.2 y 35.5 µg/g de hojuela de papa respectivamente.

De acuerdo al análisis estadístico realizado, las condiciones de almacenamiento a temperatura ambiente y 60°C, presentaron evolución significativa ($p < 0.05$) en el descenso del contenido del PA, en cambio las hojuelas de papa almacenadas a -23°C no presentaron diferencia significativa en el descenso del contenido de PA (Anexo 9).

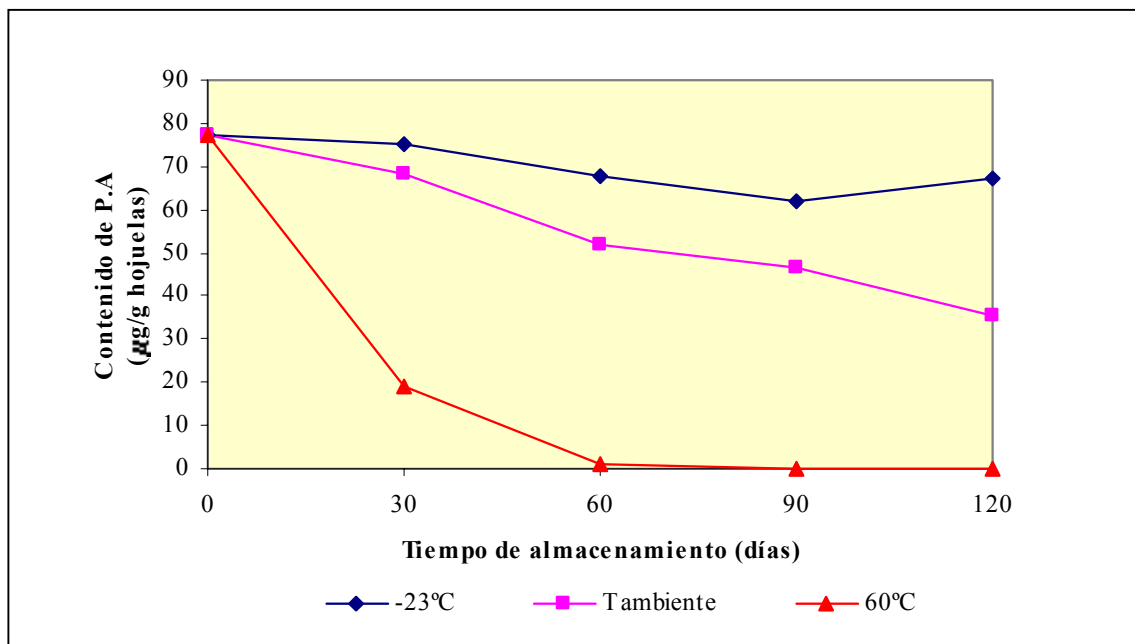


FIGURA 22 Evolución en la caída del contenido de PA, en hojuelas de papa durante diferentes condiciones de almacenamiento.

Como se observa en el Cuadro 6, a medida que disminuye el contenido de PA en las hojuelas de papa almacenadas a 60°C, aumenta progresivamente el índice de peróxidos y el contenido de compuestos polares, de igual manera disminuye el contenido de tocoles. Sin embargo, hasta los 30 días de almacenamiento el PA retardó significativamente el aumento del contenido de peróxidos y compuestos polares, retardando también el descenso brusco de los tocoles, lo que comprueba su actividad sinérgica, coincidiendo con estudios realizados por MASSON *et al.* (2002) donde se señala que la adición de PA en productos fritos contribuye al incremento de la estabilidad oxidativa y al descenso en la pérdida de tocoles. En otro estudio efectuado por ANDRES (1984), se señala que el palmitato de ascorbilo en combinación con los antioxidantes naturales de los aceites vegetales, proporciona un aumento en la vida útil tanto de aceites vegetales como de papa fritas, retardando formación de compuestos de degradación.

CUADRO 6 Evolución en el descenso del PA del aceite extraído de hojuelas de papa elaboradas con PA, comparado con la evolución de los demás parámetros químicos.

Condición	Tiempo de almacenamiento	Contenido PA (µg/g)	Peróxidos (meq O ₂ /kg)	Tocoles (mg/kg)	Compuestos Polares (%)
-23 °C Con PA	0	77.0	2.2	430	10.0
	30	75.1	2.3	422	9.9
	60	68.0	2.2	425	10.5
	90	62.0	2.4	430	10.0
	120	67.2	2.9	432	11.3
Ambiente Con PA	0	77.0	2.2	430	10.0
	30	68.2	1.9	426	10.5
	60	51.7	2.3	420	10.2
	90	46.7	2.5	421	10.4
	120	35.5	3.2	422	12.2
60 °C Con PA	0	77.0	2.2	430	10.0
	30	19.1	5.9	364.7	11.3
	60	1.0	81.4	121.0	30.3
	90	0.0	157.8	57.7	47.7
	120	0.0	194.9	0.0	58.3

Al descender el contenido de PA a un valor de 1.0 µg/g de hojuela (día 60 de almacenamiento), se observó un fuerte aumento en el contenido de los peróxidos y de compuestos polares y por el contrario se originó una fuerte caída en el contenido de tocoles, lo que ratifica que la presencia del PA junto con los tocoles naturales del aceite generan actividad sinérgica retardando la aparición de compuestos de oxidación.

En el caso de las hojuelas de papa almacenadas a -23°C y temperatura ambiente, no se observó un cambio drástico en el descenso del PA ni en el contenido total de tocoles, tampoco en el aumento de índice de peróxido y compuestos polares. Estos resultados se asemejan a los obtenidos por SALAME (2001), donde hojuelas de papa elaboradas con aceite de girasol adicionadas de PA almacenadas a temperatura ambiente y -23°C no presentaron grandes variaciones.

4.1.6 Correlaciones entre los distintos análisis químicos. De acuerdo a los resultados de los distintos análisis químicos realizados, se obtuvieron las correlaciones entre las determinaciones químicas de las hojuelas de papa almacenadas a -23°C y a temperatura

ambiente, además de las hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenadas a 60°C, las cuales presentaron diferencias estadísticamente significativas en el uso del PA.

CUADRO 7 Correlaciones entre los distintos análisis químicos de las diferentes condiciones de almacenamiento.

Condición de almacenamiento	Determinaciones químicas	Correlaciones		
		Índice de peróxidos	Compuestos polares	Tocoles total
-23°C	Compuestos polares	0.8873 ** (p) 0.0006	-	-
	Tocoles total	- 0.8562 ** (p) 0.016	- 0.7603 ** (p) 0.0107	-
Ambiente	Compuestos polares	0.8386 ** (p) 0.0024	-	-
	Tocoles total	- 0.9077 * (p) 0.0337	- 0.8169 * (p) 0.0062	-
Sin PA 60°C	Compuestos polares	0.9945 * (p) 0.0005	-	-
	Tocoles total	-0.9287 * (p) 0.0226	-0.9222 * (p) 0.0257	-
Con PA 60°C	Compuestos polares	0.9996 ** (p) 0.0000	-	-
	Tocoles total	-0.9592 * (p) 0.0098	-0.9620 * (p) 0.0088	-
	Palmitato ascorbilo	-0.7098 (p) 0.1792	-0.7154 (p) 0.1753	0.8383 ** (p) 0.0762

* Diferencia significativa al 5%.

* Diferencia significativa al 10%.

De los resultados del Cuadro 7 se deduce que los análisis químicos efectuados presentaron una correlación significativa entre sí para las condiciones de almacenamiento a -23°C, temperatura ambiente y 60°C. Exceptuando en el almacenamiento a 60°C la determinación de PA, que presentó una correlación estadísticamente no significativa con los análisis de índice de peróxidos y determinación de compuestos polares. Este comportamiento entre análisis químicos coincide con investigaciones realizadas por PEREZ - CAMINO *et al.* (1988 b), que señalan que la formación de peróxidos, compuestos polares y el descenso de los tocoles son característicos de la degradación de los aceites originada en los procesos de fritura.

Estudios efectuados por ROBERT *et al.* (2001) han descrito resultados similares en hojuelas de papa fritas elaboradas con aceite de girasol y almacenadas a diferentes temperaturas.

4.1.7 Correlaciones entre los análisis químicos y la evaluación sensorial. Se realizó un análisis de correlación entre los parámetros químicos y la evaluación sensorial, mediante el método de análisis de variable múltiple. Para tal efecto se escogieron los siguientes parámetros químicos: índice de peróxidos, tiempo de inducción, compuestos polares, contenidos de tocoferoles y contenido de palmitato de ascorbilo, que son los parámetros que correlacionaron mejor con el deterioro de la materia grasa y que además presentaron buena correlación entre ellos, como se puede ver en el punto 4.2.6.

CUADRO 8 Correlaciones entre los análisis químicos y la evaluación sensorial.

Puntaje evaluación Sensorial	Correlaciones			
	Índice de Peróxidos	Compuestos polares	Tocoles total	Palmitato ascorbilo
-23°C	0.84136 ** (p) 0.0024	0.7701 ** (p) 0.0092	- 0.8580 ** (p) 0.0130	-
Ambiente	0.8476 ** (p) 0.0020	0.8954 ** (p) 0.005	-0.8499 ** (p) 0.0018	-
Sin PA 60°C	0.9270 * 0.008	0.9108 * (p) 0.009	-0.9839 * (p) 0.002	-
Con PA 60°C	0.9130 * (p) 0.009	0.9228 * (p) 0.007	-0.9929 * (p) 0.001	-0.9095 * (p) 0.0132

* Diferencia significativa al 5%.

* Diferencia significativa al 10%.

En el Cuadro 8 se observa que para todas las condiciones de almacenamiento la evaluación sensorial presentó correlaciones estadísticamente significativas. En la condición de almacenamiento a 60°C donde la formación de compuestos de oxidación es mucho mayor, las correlaciones entre la evaluación sensorial y las determinaciones químicas son mayores. Lo que ratifica a la evaluación sensorial como un excelente método de detección de la rancidez oxidativa en hojuelas de papa.

NAWAR (1993), sostiene que el último juicio con respecto al desarrollo de olores y sabores extraños y que son resultado de la acumulación o descomposición de productos de las reacciones de deterioro de la materia grasa en los alimentos requiere siempre de un análisis sensorial, y el valor de cualquier método físico o químico, depende en gran medida de lo bien que correlacione con las propiedades organolépticas.

CUADRO 9 Valores de los parámetros químicos detectados por la evaluación sensorial a 60°C comparado con su control a -23.

Parámetro químico	Día 30 a -23°C		Día 30 a 60°C	
	Hojuelas de papa sin PA	Hojuelas de papa con PA	Hojuelas de papa sin PA	Hojuelas de papa con PA
Índice peróxidos (meq O ₂ /kg)	2.1	2.3	22.2	5.9
Compuestos polares (%)	10.9	9.9	16.8	11.3
Palmitato ascorbilo (µg/g hojuela)	-	75.0	-	19.1
Tocoles total (mg/kg)	418	422	270	365

En el cuadro 9 se muestran los valores para los parámetros químicos medidos en el momento que se detectó diferencia significativa sensorial (día 30) para las hojuelas de papa almacenadas a 60°C, con respecto al control almacenada a -23°C. Como se observa, el valores de peróxidos para las hojuelas de papa sin PA fue de 22.2 meq O₂/kg a los 30 días de almacenamiento a 60°C, valor superior al permitido por el Reglamento vigente (CHILE, MINISTERIO DE SALUD, 1997), que es de 10 meq O₂/kg, por el contrario en las hojuelas de papa elaboradas con PA se determinó un contenido de peróxidos de 5.9 meq O₂/kg a igual tiempo, este ultimo valor coincide con la calificación otorgada por los jueces en evaluación sensorial, donde no se detectó olor a rancio en este mismo punto para las hojuelas de papa elaboradas con PA. Con respecto a los compuestos polares, en ambos casos (con y sin PA), aunque el panel detecta diferencia se encuentran dentro del límite permitido por la norma vigente (25%). La literatura señala que para aceites, el parámetro olor a rancio se detecta a niveles de 5 meq O₂/kg . o superior, en el caso de las hojuelas de papa fritas, donde la materia grasa es solo un componente de la matriz, la situación es diferente (WARNER *et al.*, 1994). A nivel industrial un índice de peróxidos de 10 meq O₂/kg se considera como el punto de rancidez organoléptico (LABUZA y BERGQUIST, 1983).

En un estudio similar realizado en hojuelas elaboradas con aceite de girasol adicionadas de PA y almacenadas a 60°C, los niveles peróxidos detectados por el panel sensorial fue de 10.3 meq O₂/kg . (SALAME, 2001).

Con respecto a los compuestos polares DOBARGANES *et al.* (1989), señala que estos miden el deterioro global de la materia grasa, particularmente los compuestos de alteración no volátiles, y su importancia no radica en las características organolépticas, sino más bien son de interés nutricional, pero su valor proporciona una medida directa de la alteración producida por las diferentes variables implicadas en el proceso. En un trabajo realizado en roscas fritas correlacionaron los compuestos polares con la evaluación sensorial, señalando que se detectó un cambio sensorial cuando se alcanzó un nivel de 15% de compuestos polares (MELTON *et al.*, 1994), lo cual es similar al 16.8% obtenido este trabajo para las hojuelas de papa elaboradas sin PA.

4.1.8 Estimación de los parámetros. Con la finalidad de predecir los valores de los análisis químicos para hojuelas de papa elaboradas con una MOPC (80:20), y de acuerdo a los datos químicos obtenidos (Anexo 11), se realizó un estudio de estimación de los parámetros químicos a partir de las diferentes condiciones de almacenamiento y elaboración, utilizando solo aquellos que poseen significancia estadística.

En el Cuadro 10 se presentan las ecuaciones de predicción para los diferentes parámetros de alteración química, donde el peróxido se expresa en meq O₂/kg de materia grasa; los compuestos polares en porcentaje; los tocoles en mg/kg y el palmitato de ascorbilo en mg/kg de hojuela.

CUADRO 10 Ecuaciones para la predicción de los valores de los parámetros químicos.

$$\text{Peróxidos} = (0,227 \times t) - (1,265 \times T) + (0,023 \times t \times T) + (0,028 \times T^2) - 22,962$$

$$\text{Polares} = (0,074 \times t) - (0,319 \times T) + (0,006 \times t \times T) + (0,007 \times T^2) + 3,653$$

$$\text{Tocoles} = (2,190 \times T) - (0,748 \times t) - (0,042 \times t \times T) - (0,068 \times T^2) + 485,01$$

$$\text{PA} = (40,161 \times C) - (0,2 \times t \times C) - (0,268 \times T \times C) - (0,2 \times t) - (0,268 \times T) + 40,161$$

T: temperatura (°C); t: tiempo (días); C: condición (con:1 y sin:-1)

4.2 Evaluación sensorial.

Se determinó la intensidad de olor a rancio en las hojuelas de papa debido a que el sentido del olfato posee un poder de discriminación mayor que el sentido del gusto (WITTIG, 1981).

Se determinaron los puntajes promedios para las tres condiciones de almacenamiento detectados por el panel analítico a través del tiempo, comparando las hojuelas de papa elaboradas con y sin palmitato de ascorbilo.

4.2.1 Almacenamiento a -23°C . A continuación se presenta la evolución de los puntajes promedios obtenidos para olor a rancio en las hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenadas a -23°C .

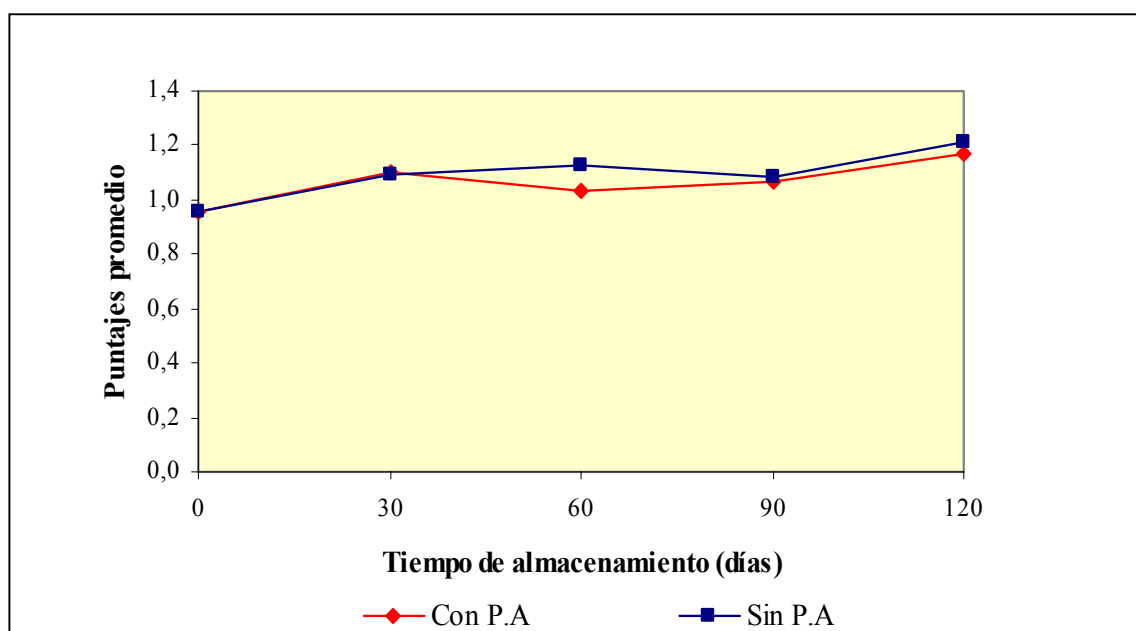


FIGURA 23 Evolución de los puntajes promedios para olor a rancio de las hojuelas de papa almacenadas a una temperatura de -23°C .

En la Figura 23 se puede observar que los puntajes promedios obtenidos para el parámetro olor a rancio de las hojuelas de papa sin PA, fueron levemente más altos que aquellos obtenidos para las hojuelas de papa con PA. Además se observó que para ambas condiciones los valores promedio se mantuvieron relativamente constante, con

una rango que varió entre 0.96 y 1.21 para las hojuelas de papa sin PA y entre 0.96 y 1.17 para las hojuelas de papa con PA. El análisis estadístico (Anexo 8) señaló que no hubo diferencia significativa ($p>0.05$) entre las hojuelas de papa elaboradas con y sin PA a lo largo de todo el tiempo de almacenamiento. Además el análisis estadístico (Anexo 9) indicó que no hubo diferencia significativa ($p>0.05$) en la evolución de los puntajes a lo largo de todo periodo de almacenamiento, es decir, las hojuelas de papa almacenadas a -23°C elaboradas con y sin PA se mantuvieron organolépticamente inalterables en cuanto a la presencia de olor a rancio.

4.2.2 Almacenamiento a temperatura ambiente. A continuación se presenta la evolución de los puntajes promedios obtenidos para olor a rancio en las hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenadas a temperatura ambiente.

En la Figura 24 se puede observar el comportamiento en el tiempo de los puntajes promedios obtenidos en hojuelas de papa elaboradas con y sin PA almacenadas a temperatura ambiente ($24 \pm 2^{\circ}\text{C}$). Para esta condición de almacenamiento, el parámetro de olor a rancio en las hojuelas de papa sin PA presentó puntajes promedios levemente más altos que aquellos obtenidos para las hojuelas de papa con PA. Sin embargo, los puntajes promedios se mantuvieron relativamente constante, con un rango que varió entre 0.98 y 1.4 para las hojuelas de papa sin PA y entre 0.96 y 1.25 para las hojuelas de papa con PA. El análisis estadístico (Anexo 8) señaló que no hubo diferencia significativa ($p>0.05$) entre las hojuelas de papa elaboradas con y sin PA a lo largo de todo el tiempo de almacenamiento. En cambio, el análisis estadístico (Anexo 9) señaló que existe diferencia significativa ($p<0.05$) en cuanto a la evolución de los puntajes en el tiempo para ambas condiciones (con y sin PA). Cabe señalar que el puntaje máximo obtenido (1.4) está muy por debajo de un valor cercano a 5.0 que equivale a “medianamente con olor a rancio” según la cartilla de evaluación utilizada (Anexo 7).

Al comparar estadísticamente la evolución de los puntajes en el tiempo para las hojuelas elaboradas con y sin PA almacenadas a temperatura ambiente y su respectivo control (-23°C), no se detectó diferencia significativa ($p>0.05$) durante todo el periodo de almacenamiento (Anexo 10).

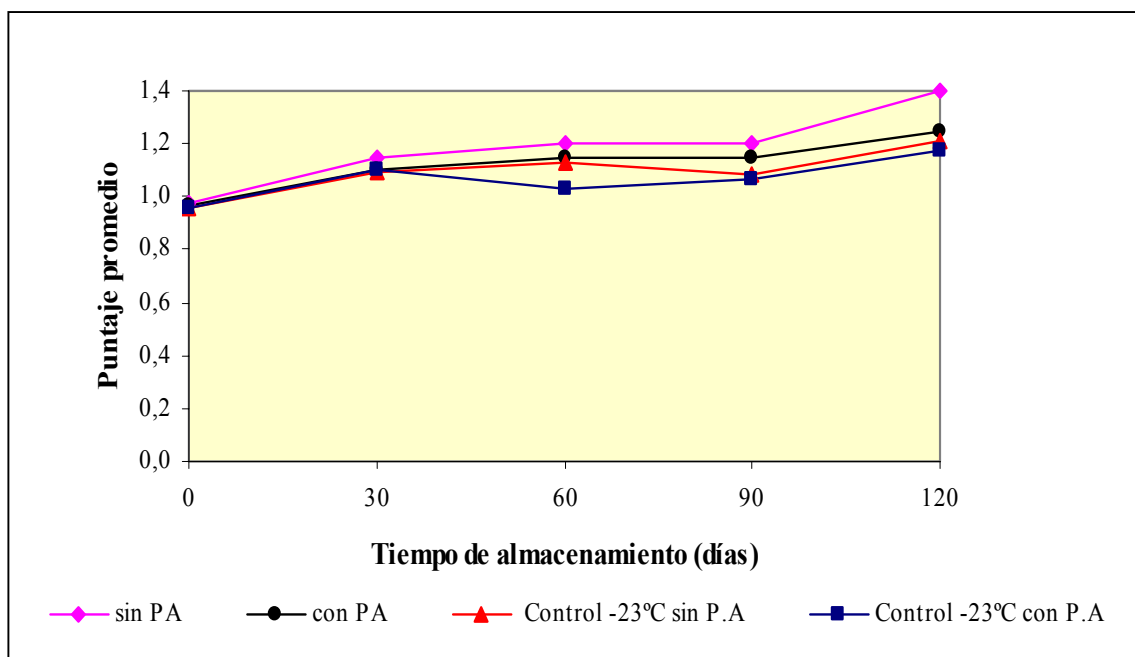


FIGURA 24 Evolución de los puntajes promedios para olor a rancio de las hojuelas de papa almacenadas a temperatura ambiente y sus respectivos controles.

Según BARRERA – ARELLANO y ESTEVES (1992) las hojuelas de papa, desde el punto de vista sensorial, presentan una gran heterogeneidad en los resultados cuando se almacenan a 25°C, además señala que el producto presenta una vida útil de 24 a 48 días. En otro estudio sobre hojuelas de papa elaboradas con aceite de girasol y almacenadas a temperatura ambiente, se detectaron características rancias a partir de los 120 días (RAOUX *et al.*, 1996).

4.2.3 Almacenamiento a 60°C. A continuación se presenta la evolución de los puntajes promedios obtenidos para olor a rancio en las hojuelas de papa almacenadas a 60°C.

En la Figura 25 se puede observar que los puntajes promedios obtenidos para el parámetro olor a rancio de las hojuelas de papa elaboradas con PA presentaron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) con respecto a aquellas elaboradas sin PA a los 30 días de almacenamiento, con un puntaje promedio para las hojuelas de papa elaboradas sin PA de 6.46, valor que se encuentra por sobre la intensidad de olor “medianamente con olor a rancio” y de 3.77 para aquellas elaboradas con PA. No se

obtuvo diferencia significativa ($p>0.05$) a los 60 y 90 días de almacenamiento (Anexo 8), dado que los puntajes para ambos tratamientos alcanzaron los valores más altos de la escala, indicando una fuerte actividad oxidativa, lo que provocó que los jueces no discriminaran si hubo o no efecto del PA. El rango de puntajes promedio que varió entre 0.98 y 9.40 para las hojuelas de papa sin PA y entre 0.96 y 9.48 para las hojuelas de papa con PA. Además el análisis estadístico (Anexo 9) señaló que hubo diferencia significativa ($p<0.05$) en la evolución de los puntajes a la largo del periodo de almacenamiento.

Al comparar estadísticamente la evolución de los puntajes para las hojuelas elaboradas con y sin PA almacenadas a una temperatura de 60°C y su respectivo control a -23°C, se detecta diferencia significativa ($p<0.05$), debido a que los puntajes obtenidos para las hojuelas de papa con y sin PA durante el periodo de almacenamiento a 60°C, fueron muy superior a este.

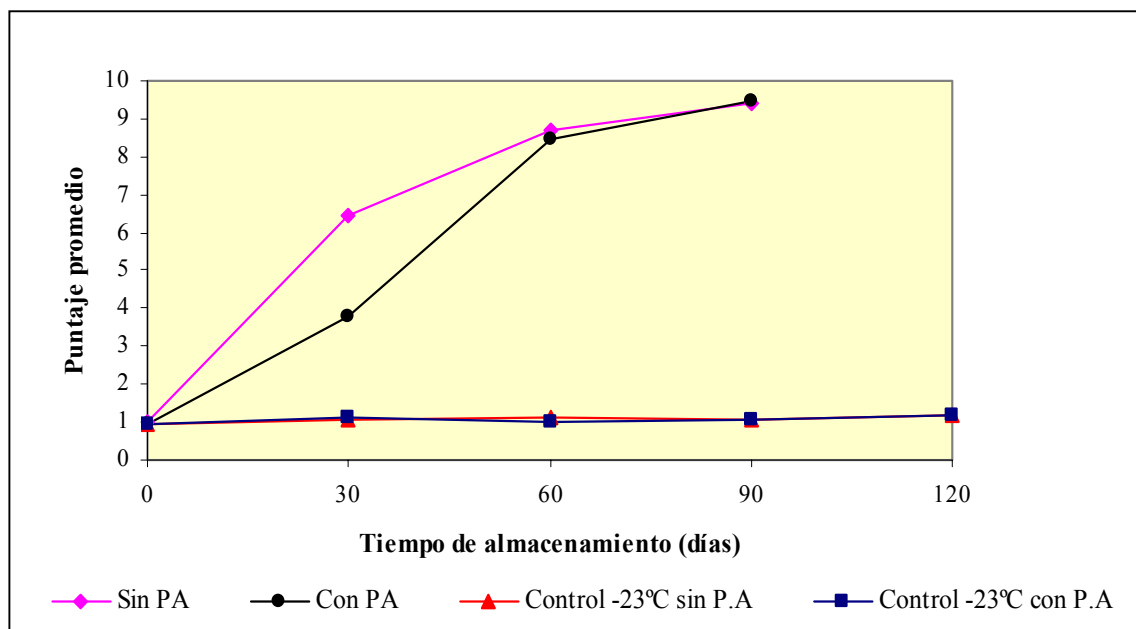


FIGURA 25 Evolución de los puntajes promedios para olor a rancio de las hojuelas de papa almacenadas a 60°C y sus respectivos controles.

PETUKHOV et al., (1999), realizó un estudio en hojuelas de papa elaboradas con aceite de canola alto oleico almacenándolas a 60°C, detectando a través de un panel sensorial el desarrollo de olor a rancio sobre los 16 días de almacenamiento. Otros autores señalan que las hojuelas de papa almacenadas a 60°C presentan una vida útil de 35 días, lo que coincide con la vida útil de las hojuelas de papa elaboradas con la MOPC almacenadas a 60°C de aproximadamente 30 días.

5. CONCLUSIONES

- El PA retarda el deterioro oxidativo determinado químicamente en las hojuelas de papa elaboradas con la MOPC almacenadas a 60°C, potenciando la actividad antioxidante de los tocoles naturales presentes.
- En la condición de almacenamiento a -23° el PA no presenta actividad sinergista, siendo innecesaria su aplicación en este tipo de aceite y condición de almacenamiento, lo que confirma que a -23°C el deterioro oxidativo es mínimo.
- El PA fue efectivo en prolongar la vida útil sensorial de las hojuelas de papa elaboradas con la MOPC almacenadas a 60°C, sin embargo debido a la condición extrema de oxidación, el PA no pudo prolongar por más tiempo la vida útil de las hojuelas de papa.
- Al finalizar el periodo de almacenamiento a temperatura ambiente, no se detectó sensorialmente el efecto del PA, debido principalmente a la estabilidad oxidativa natural que presenta la MOPC, a pesar de que químicamente el PA si demostró ser efectivo.

6. RESUMEN

El principal inconveniente asociado con los procesos de fritura es el deterioro que sufre la materia grasa incorporada al producto. Este proceso de deterioro provoca la formación de sabores y olores extraños que afectan la aceptación por parte del consumidor. Factores tales como el tiempo, la temperatura de almacenamiento y el uso de antioxidantes son importante a la hora de evaluar la vida útil de los alimentos.

Hojuelas de papa fritas, con y sin palmitato de ascorbilo, envasadas en bolsas bilaminadas (polipropileno y aluminio) elaboradas con una mezcla de oleína de palma y aceite de canola en una proporción 80:20, fueron almacenadas a diferentes condiciones de temperatura (-23°C, temperatura ambiente y 60°C), con el propósito de estudiar el efecto de la adición del palmitato de ascorbilo en la estabilidad oxidativa de las hojuelas de papa elaboradas con esta MOPC. Mediante la determinación del índice de peróxidos, compuestos polares y su distribución de especies de alteración, contenido de tocoles y de palmitato de ascorbilo, se procedió a evaluar el grado de oxidación del aceite extraído de la hojuelas en las distintas condiciones. Además se complementó el estudio durante el periodo de almacenamiento (120 días) sensorialmente, utilizando para ello un test de intensidad de olor rancio. Los datos químicos y sensoriales fueron tratados estadísticamente mediante análisis de regresión y de varianza ($p < 0.05$).

El palmitato de ascorbilo presentó actividad sinérgica con los tocoles contenidos en la mezcla oleína de palma y aceite de canola utilizada para la elaboración de hojuelas de papas, retrasando la pérdida de tocoles y el deterioro químico de la hojuelas de papas almacenadas a 60°C, asimismo este efecto sinergista fue detectado hasta los 30 días de almacenamiento por la evaluación sensorial.

SUMMARY

The main problem associated with deep fat frying process is the deterioration compound produced in the fatty material incorporated which are fried in the product. The deterioration process produce the formation off flavors and odors that affect the acceptance by the consumer. Factor such as time and storage, temperature storage, and the use of antioxidants are important when shell life of food is evaluated.

The purpose of this investigation was to study the effect of the addition of ascorbyl palmitate in the oxidative stability of the potato chips fried in the MOPC. Fried potatoes chips with and without ascorbyl palmitate, packed in bilaminated bags (propylene and aluminum), elaborated with a mixture of palm olein and canola oil in a ratio 80:20, were stored at different temperature (-23°C, room temperature and 60°C). The evaluation of the oxidation rate of the oil extracted from the potatoes chips in the three different condition was performed by determining the peroxide value, polar compounds, the distribution of alteration species, tocols and ascorbyl palmitate content. The study was also complemented until 120 days with a sensory evaluation, using a rancid odors intensity test. The chemical and sensory data were analyzed statistically by regression and variance analysis ($p < 0.05$).

The ascorbyl palmitate presented synergic activity with the contained tocoles in the mixture palm olein and canola oil used for the elaboration of potatoes chips, retarding the tocoles loss and the chemical deterioration of the potatoes chips stored at 60°C, also this synergic effect was detected until 30 days of storage by the sensorial evaluation.

7. BIBLIOGRAFIA

- ADAMS, C. 1997. El rol de los antioxidantes en el mantenimiento de la calidad de la grasa. *Aceites y Grasas*. 391 –399 p.
- ANDRES, C. 1984. Ascorbic acid ester significantly increase life for frying oil. *Food – Processing*. 45 (8): 22 – 23.
- AOCS, 1993. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society*. 4^a edition, Champaign, Illinois, USA.
- ASAP, T., AUGUSTIN, M. A. 1986. Effect of frying oil quality and TBHQ on the shelf – life of potato crisps. *J. Sci. Food Agric*. 37: 1045 – 1051.
- BADUI, D. 1986. Lípidos. En: *Química de los alimentos*. Editorial Alhambra. México D. F. pp. 159 – 203.
- BARRERA - ARELLANO, D., ESTEVES, W. 1992. Oxidative stability of potato chips determined by Rancimat. *J. Am. Oil Chemists Soc*. 59 (4): 335 – 338.
- BARRERA - ARELLANO, D., MARQUEZ – RUIZ, G., DOBARGANES, M.C. 1997. A simple procedure to elevate the performance of fats and oils at frying temperatures. *Grasas y aceites*. 48: 231 – 235.
- BARRERA - ARELLANO, D. 1998. Estabilidad y utilización de nitrógeno en aceites y grasas. *Grasas y aceites*. 49: 55 - 63.

- BARRERA - ARELLANO, D., RUIZ - MÉNDEZ, V., MÁRQUEZ - RUIZ, G., DOBARGANES, M. C. 1999. Lost of tocopherols and formation of degradation compounds in triacylglycerol model systems heated at high temperature. *J. Sci. Food Agri.* 79: 1923 - 1928.
- BOSKOU, D., ELMADFA, I. 1999. Frying of food. In: *Palm oil in frying*. Technomic Publishing Co. Inc. USA. pp 223 – 251.
- BRAVERMAN, J.B.S. 1980. Introducción a la Bioquímica de los Alimentos. En: *Oxidación de Lípidos*. Editorial “El manual moderno”. Mexico D.F. pp 248 – 266.
- BRUUN - JENSEN, L., SKOVGAARD, M., SKIBSTED, L. H., BERTELSEN, G. 1994. Antioxidant synergism between tocopherols and ascorbyl palmitate in cooked, minced turkey. *Lebensm Unter Forsch.* 199: 210 – 213.
- CHILE, MINISTERIO DE SALUD, 1997. Reglamento Sanitario de los Alimentos. *Diario oficial de la República de Chile*. Mayo 1997. pp 32.
- CHIPAULT, J. R. 1962. Antioxidant for use in food. *Lipids and their oxidation*. Vol. 2, Chap. 12.
- COTTRELL, R. 1996. Aspectos nutricionales del aceite de palma. *Aceites y Grasas*. 65 – 98 p.
- CODEX ALIMENTARIUS, 1999. Codex standard for named vegetable oils. *Codex Stan 210*. 1 – 16.
- CRAPISTE, G., BREVEDAN, M., CARELLI, A. 1999. Oxidation of sunflower oil during storage. *JAACS*. 76: 1437 – 1443.

- CUESTA, C., SANCHEZ - MUNIZ, F. J., GARRIDO - POLONIO, C., LOPEZ - VARELA, S., ARROLLO, R. 1993. Thermoxidative and hydrolytic changes in sunflowers used in frying with a fast turnover of fresh oil. *J. Am. Oil Chemist Soc.* 70 (11): 1069 – 10763.
- DOBARGANES, M. C. 1980. Aspectos generales de las grasas calentadas. *Grasas y Aceites.* 31: 417-422.
- DOBARGANES, M. C., RIOS, J. J., PEREZ - CAMINO, M. C. 1986. Relaciones entre la composición de aceites vegetales y los componentes volátiles producidos durante su termoxidación. *Grasas y Aceites.* 37: 61 –67.
- DOBARGANES, M. C., PÉREZ - CAMINO, M. C., MARQUEZ – RUIZ, G. 1988. High performance size exclusion chromatography of polar compounds in heated and non-heated fats. *Fat Sci. Technol.* 90 (8): 308 - 311.
- DOBARGANES, M. C., PEREZ – CAMINO, M. C., MARQUEZ – RUIZ, G. 1989. Determinación de compuestos polares en aceites y grasas de fritura. *Grasas y aceites.* 40: 35 –38.
- DOBARGANES, M. C., PEREZ – CAMINO, M. C. 1991. Frying process: selection of fats and quality control. In: *Proceeding of the international meeting on fats and oil technology.* Campinas. Brazil. pp. 57 – 56.
- DU PLESSIS, L. M., MEREDITH, A. J. 1999. Palm Olein quality parameter changes during industrial production of potato chips. *JAACS.* 6: 731 –738.
- DUSTAN, A. B., HARRIS, S. R., 1994. Oxygen free radicals and antioxidants. *J. Am. Pharm.* 34 (9): 26 – 35.

- EVANS, R. J. 1997. Natural Antioxidants. Editorial Fereidoon Shahidi. Canadá. pp 230 – 243.
- FINNE, G., IKINS, G.W., WILLIAMS, J.J., WELBORN, J.L., 1998. Antioxidants and lipid oxidation in foods. Inside laboratory management. 6: 24 – 26.
- FENNEMA, O. 1985. Foods Chemistry. In: Lipids. Editorial Marcel Dekker Inc. Unit State. pp.139 – 244.
- GWO, Y., FLICK, G., DUPUY, H. 1985. Effect of ascorbyl palmitate on the quality of frying fats for deep - frying operations. J. Am. Oil Chemist's Soc. 62: 1666 - 1671.
- GORDON, M., KOURIMSKA, L. 1995. The effects of antioxidants on changes oils during heating and deep frying. J. Sci. Food Agric. 68: 347 – 353.
- IUPAC, 1987. Determination of polar compounds on frying fat. standard methods for analysis of oils, fats and derivatives. Method 2507. Blackwell scientific publications, 7th edition.
- JONSON, A., PETERSON, M. 1996. Componente específicos de los aceites vegetales Tocoferoles. Aceites y Grasas. Marzo1996: 99 –103.
- LARMOND, E. 1977. Métodos de laboratorio para la evaluación sensorial de alimentos. En: Análisis sensorial descriptivo. Departamento de Agricultura de Canadá. Canadá. pp. 53 – 63.
- LUCAS, E. 1999. Deterioro de las materias grasas por acción del calor. Tesis Mg. Cs. Alim. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. 71 p.

- LABUZA, T. P. 1982. Shelf-life dating of foods. Foods & Nutrition Press. Westport, Connecticut, USA. 999 p.
- LABUZA, T. P., BERGQUIST, S. 1983. Kinetics of oxidation of potato chips under constant temperature and sine wave temperature conditions. J. Food Sci. 48: 712-715.
- MAESTRO - DURAN, R., BORJA - PADILLA, R. 1993 a. Actividad antioxidante de las vitaminas C y E y de la provitamina A. Grasas y Aceites. 44: 107 – 111.
- MAESTRO - DURAN, R., BORJA - PADILLA, R. 1993 b. Actividad antioxidante de compuestos fenólicos. Grasa y Aceites. 44: 101 – 106.
- MARQUEZ - RUIZ, G., MARTÍN - POLVILLO, M., JORGE, N., RUIZ - MÉNDEZ, M. V., DOBARGANES, M. C. 1999. Influence of Used Frying Oil Quality and Natural Tocopherol Content on Oxidative Stability of Fried Potatoes. J. Am. Oil Chemist's Soc. 76 (4): 421 - 425.
- MARTIN - POLVILLO, M., MARQUEZ - RUIZ, N., JORGE, N., RUIZ - MENDEZ, M. V., DOBARGANES, M. C. 1996. Evolution of oxidation during storage of crips and french fries prepared with sunflower oil and high oleic sunflower oil. Grasas y Aceites. 47 (1 - 2): 54 – 58.
- MARTINEZ DE LA CUESTA, P. J., RUIZ - MARTINEZ, E., GALEANO - CHAPARRO, M. 1995. Enranciamiento oxidativo de aceites vegetales en presencia de α - tocoferol. Grasas y Aceites. 46: 349 – 353.
- MASSON, L., MELLA, M. A. 1985. Materias grasas de consumo habitual y potencial en Chile. Universidad de Chile. Santiago, Chile. 30 p.

- MASSON, L., ROBERT, P., ROMERO, N., IZAURIETA, M., VALENZUELA, S., ORTIZ, J., DOBARGANES, M. C. 1997. Comportamiento de aceites poliinsaturados en la preparación de patatas fritas para consumo inmediato: formación de nuevos compuestos y comparación de métodos analíticos. *Grasas y Aceites*. 48 (5). 273 – 281.
- MASSON, L., URRRA, C., IZAURIETA, M., ORTIZ, J., ROBERT, P., ROMERO, N., WITTIG, E. 1999. Estabilidad de papas sometidas a diferentes condiciones de almacenamiento. *Grasas y aceites*. 50: 460 – 468.
- MASSON, L., ROBERT, P., DOBARGANES, M. C., URRRA, C., ROMERO, N., ORTIZ, J., GOICOECHEA, E., PEREZ, P., SALAME, M., TORRES, R. 2002. Stability of potato chips fried in vegetable oils with different degree of unsaturation, effect of palmitate during store. Aceptado para publicación. *Grasas y Aceites*. Fasc. 2 Vol. 53 (2002).
- MEDINA, L. A. 1997. Protección de aceites con antioxidantes. *Soya noticias*. 251: 6 – 10.
- MELTON, S. L., JAFAR, S., SYKES, D., TRIGIANO, M. K. 1994. Review of stability measurements for frying oils and fried food flavor. *J. Am. Chem. Soc.* 12: 1301-1308.
- MORRISON, R., BOYD, R., 1990. Química Orgánica. En: *Grasas*. Editorial Addison – Wesley Iberoamericana. Nueva York. pp. 1241 – 1256.
- NAWAR, W. 1993. Lípidos. En: *Química de los alimentos*. Editorial Acribia. Zaragoza, España. pp 157 – 274.

- NORMA ESPAÑOLA UNE 55-037-73. 1973. Determinación de ácidos grasos por cromatografía gaseosa. Madrid, España.
- ONG, A. S. H., CHOO, Y. M. 1993. Carotenoids and tocopherols from palm oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 7: 811 – 821.
- OSORIO, C., VERGARA, M. 2000. Efecto de dos condiciones de almacenamiento en el deterioro termoxidativo de la materia grasa de hojuelas de papa. Tesis Ing. Ind. Alim. Santiago. Facultad de Ingeniería. Universidad Tecnológica Metropolitana.
- PARKER, R., S. 1989. Dietary and biochemical aspect of vitamin E. In: *Advances food nutrition research*. Academy press, Inc. N.Y. USA. pp. 157-223
- PEREZ - CAMINO, M. C., GUINDA, G., MARQUEZ - RUIZ, G., DOBARGANES, M. C. 1988 b. Alteración de grasas utilizadas en fritura. II. Variables que influyen en el proceso continuo y análisis real en freidoras industriales. *Grasas y aceites*. 39: 39- 43.
- PEREZ - CAMINO, M. C., MARQUEZ - RUIZ, G., SALGADO - RAPOSO, A., DOBARGANES, M. C. 1988 b. Alteración de grasas utilizadas en frituras. III. Correlación entre índices analíticos y métodos de evaluación directa de compuestos de degradación. *Grasas y Aceites*. 39: 72 – 76.
- PETUKHOV, I, MALCOLMSON, L. J., PRZYBYLSKI, R., ARMSTRONG, L. 1999. Storage stability of potato chips fried in genetically modified canola oils. *JAACS*. 76: 889 –896.
- QUAST, D., KAREL, M. 1972. Effects of environmental factors on the oxidation of potatoes chips. *J. Food Sci.* 37: 584 – 588.

- RAOUX, R., MORIN, O., MORDRET, F. 1996. Sensory assessment of stored French fries in sunflower and high oleic sunflower oils. *Grasas y aceites*. 47: 63 – 74.
- ROBERT, P., MASSON, L., ROMERO, N., DOBARGANES, M. C., IZAURIETA, M., ORTIZ, J., WITTIG, E. 2001. Fritura industrial de patatas críps, influencia del grado de insaturación de la grasa de fritura durante el almacenamiento. Aprobado para su publicación en revista *Grasas y Aceites*.
- SALAME, M. 2001. Estabilidad de hojuelas de papa elaboradas con aceite de girasol y adicionadas de palmitato de ascorbilo como sinergista. Tesis Lic. Alimentos. Santiago. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. 94 p.
- SANINO, J. 1999. Estudio del deterioro térmico de fracciones de aceites, en condiciones de temperatura y humedad controlada. Tesis Q.F. Valparaíso. Universidad de Valparaíso, Facultad de Medicina. 84p.
- SEBEDIO, J. L., DOBARGANES, M. C., MARQUEZ, G., WESTER, I. CHRISTIE, W. W., DOBSON G., SWOBADA, F., CHARDIGNY, J. M., MARIOT, Th., LAHTINEN, R. 1996. Industrial production of críps and prefried french fries used sunflower oils. *Grasas y Aceites*. 47 (1 – 2): 5 – 13.
- SHERWIN, E. R. 1979. Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 5: 809 – 814.
- SMITH, O. 1978. Potato chips. In: *Potato processing*. The Avi Publishing Company. Westport, Connecticut. USA. pp. 305 – 402.
- TYAGI, V. K., VASISHTHA, A. K. 1996. Changes in the characteristic and composition of oils during deep – fat frying. *JAOCS*. 73: 499 – 506.

- URI, N. 1961. Mechanism of antioxidation. Autoxidation and antioxidants. Vol. 1, Chap 12.
- VALENZUELA, A., NIETO, S. 1995. Los antioxidantes: protectores de la calidad en la industria alimentaria. Aceites y Grasa. Septiembre 1995. 310 –321.
- VICENTE, T., WAYSEK, E., CORT, W. 1985. Determination of ascorbyl palmitate by high performance liquid chromatography. JAOCS. 62: 745 –747.
- WARNER, K., ORR, P., GLYNN, M. 1994. Effects of frying oil composition on potato chip stability. J. Am. Oil Chem. Soc. 10: 1111-1121.
- WITTIG, E. 1981. Evaluación sensorial. Talleres Universidad de Santiago. Santiago, Chile. 124 p.

Anexo 1

BASE DEL DISEÑO ESTADISTICO FACTORIAL DE MÚLTIPLE NIVEL.

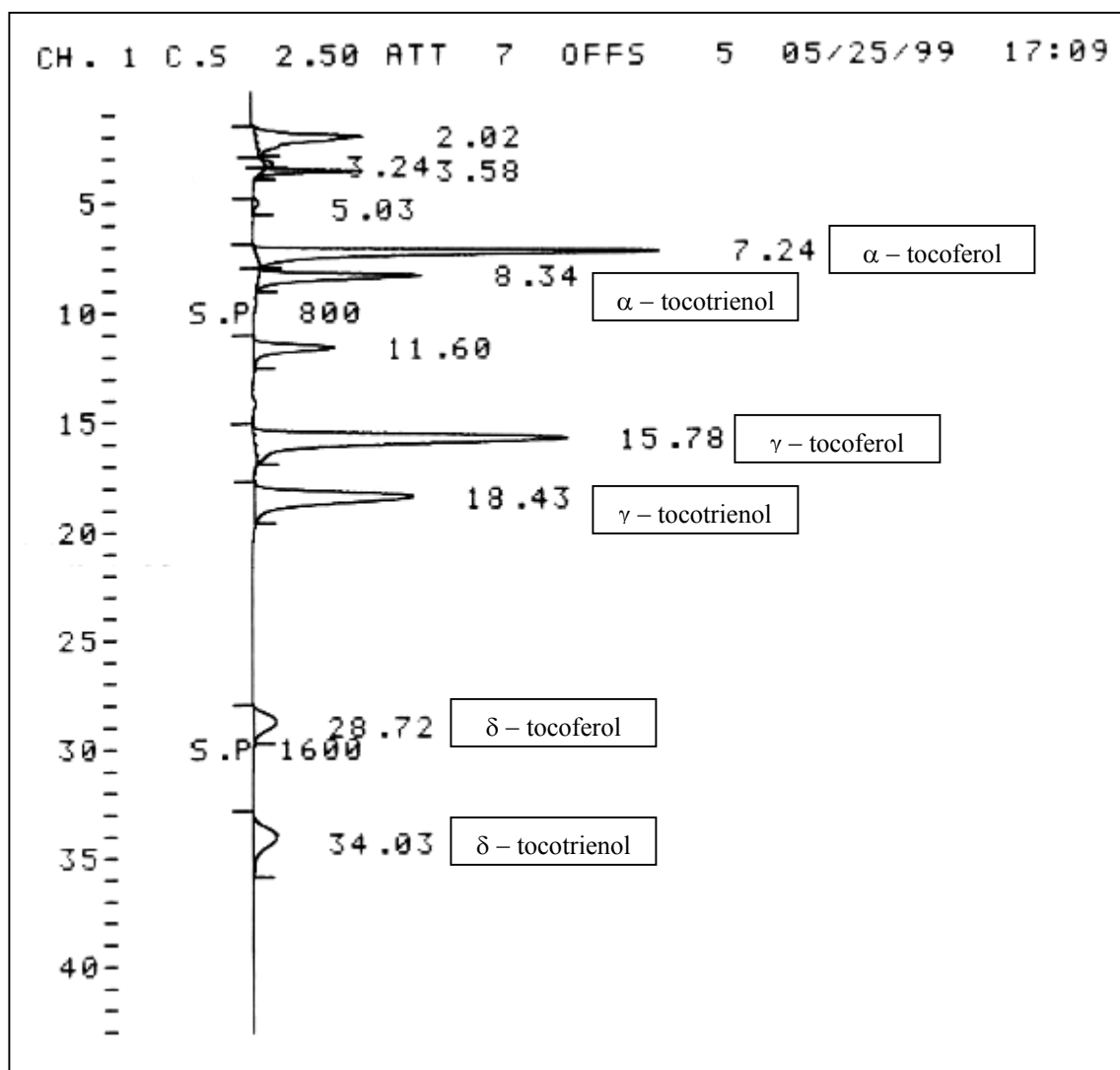
Base del diseño				

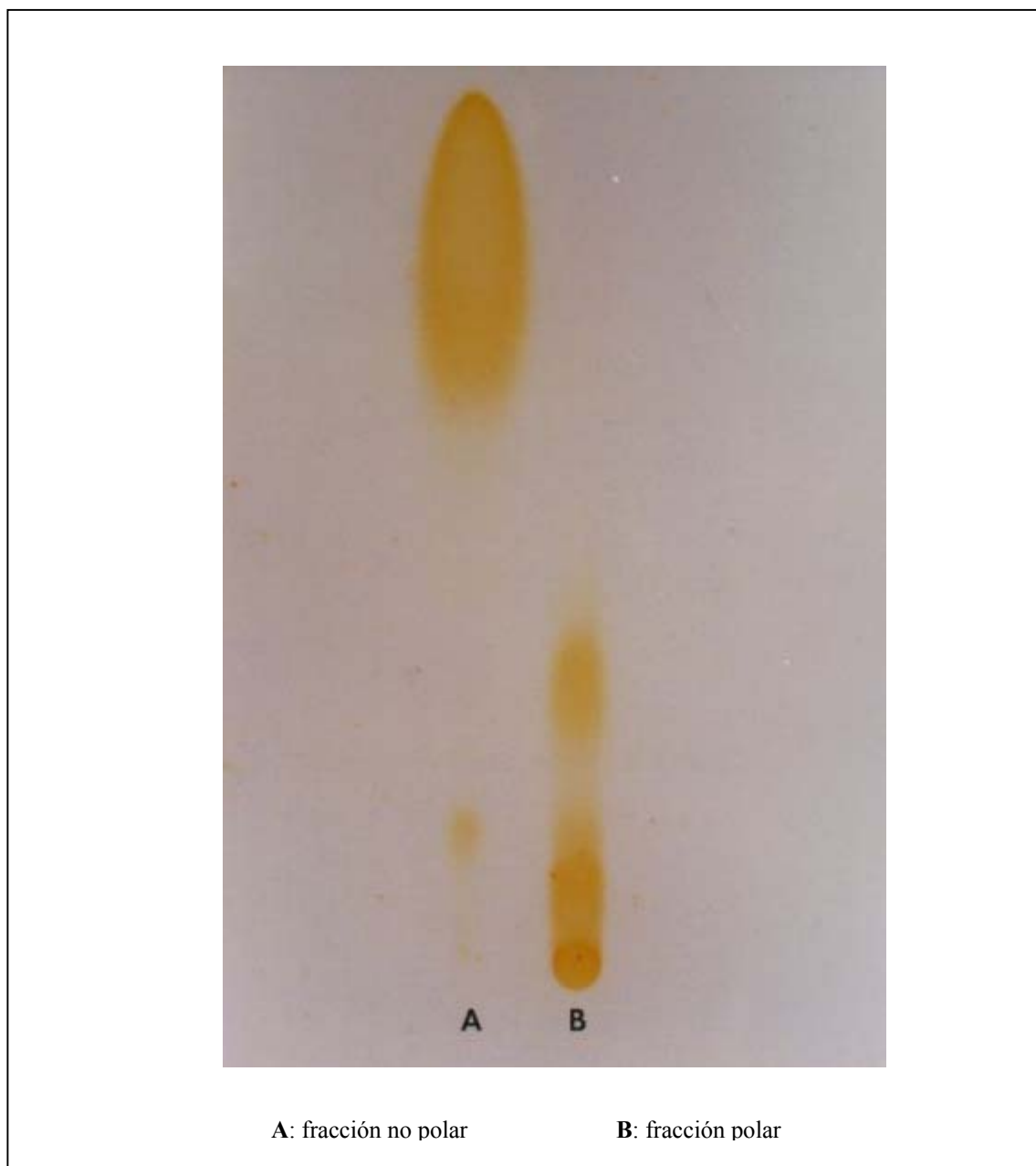
Numero de factores experimentales: 3 Números de bloques: 1				
Número de respuestas: 4				
Numero de tratamientos: 30				
Factores	Bajo	Alto	Niveles	Unidades

Tiempo	0,0	120,0	5	días
Temperatura	-23,0	60,0	3	°C
Condición	-1,0	1,0	2	
Respuesta	Unidades			

Peróxidos	meq O ₂ /kg m.g.			
Tocoles	mg/kg			
Palmitato de Ascorbilo	mg/kg de hojuelas			
Polares	%			

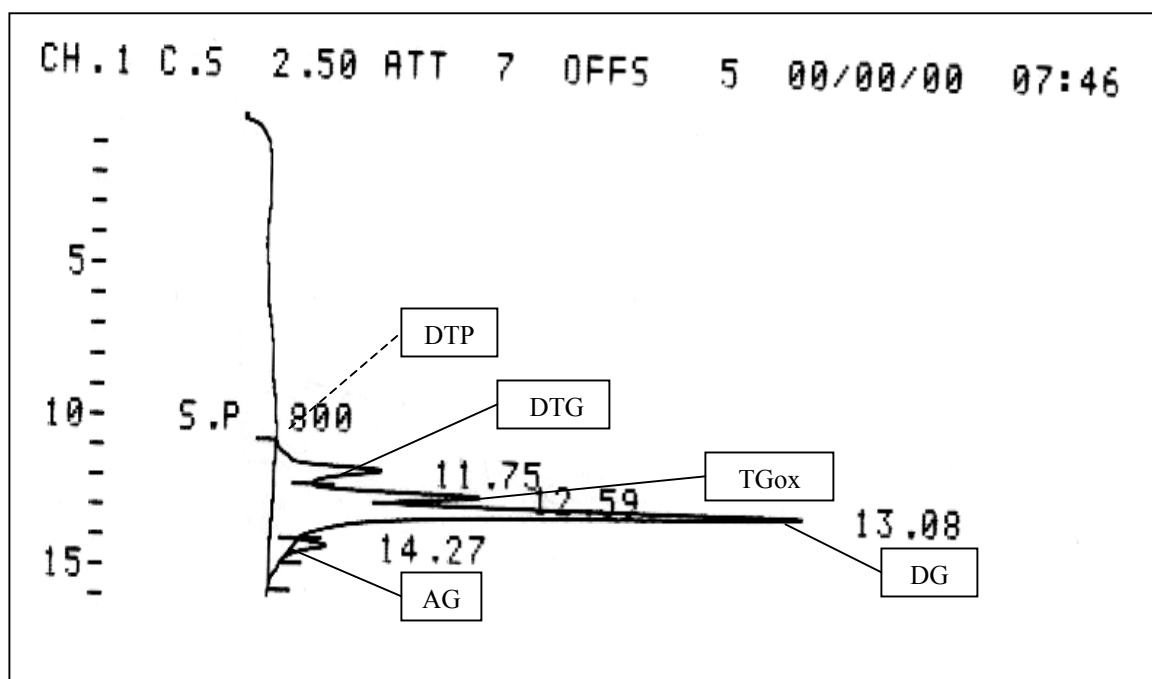
Anexo 2

CROMATOGRAMA DE LA DETERMINACIÓN DE TOCOLES EN LA MEZCLA 80% OLEÍNA DE PALMA Y 20% ACEITE DE CANOLA (MOPC).

Anexo 3**RESULTADOS DE LA CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA EN LA SEPARACIÓN DE COMPUESTOS POLARES Y NO POLARES.**

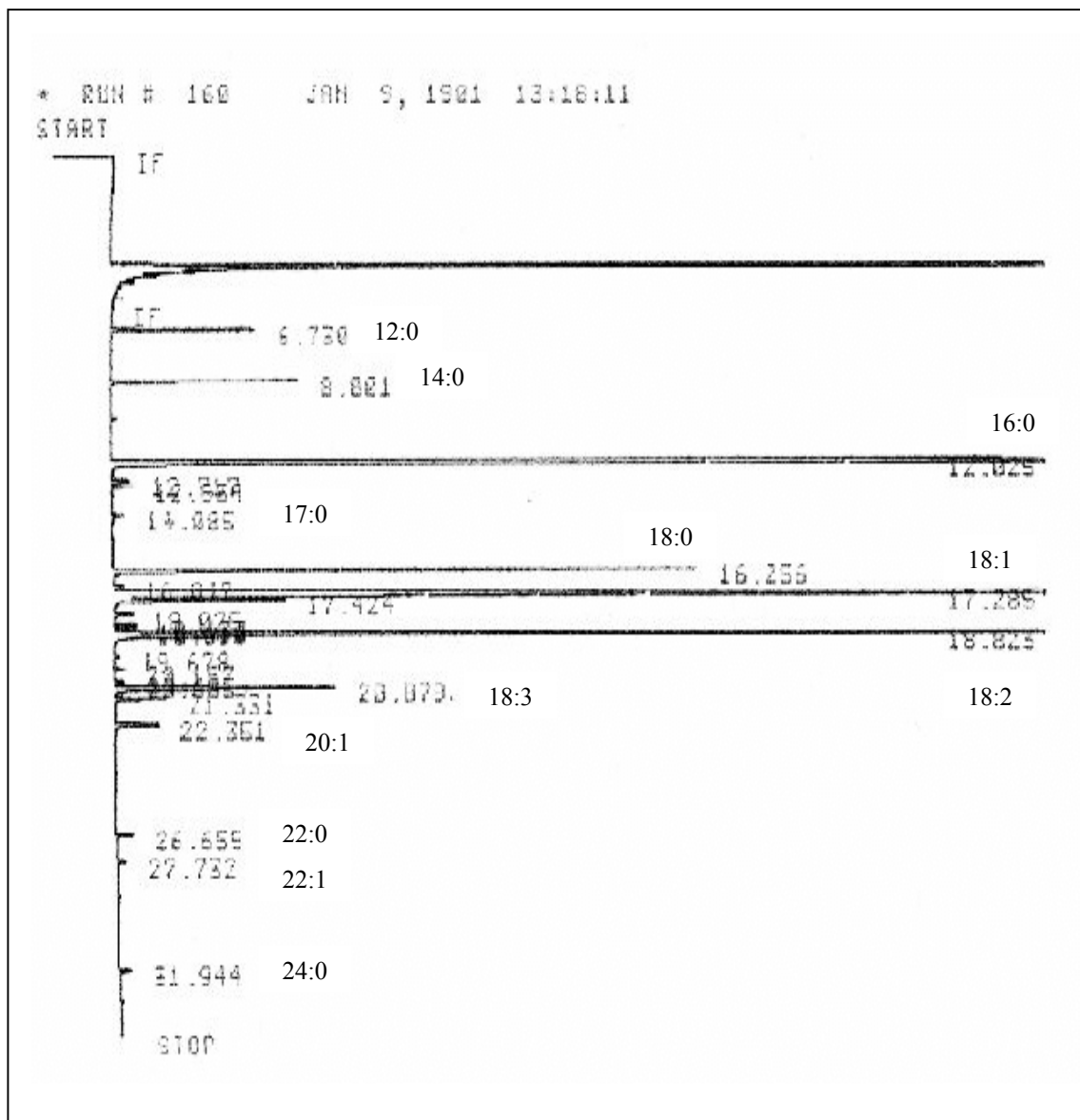
Anexo 4

CROMATOGRAMA DE LA DETERMINACIÓN DE ESPECIES DE POLARES EN LA MEZCLA 80% OLEÍNA DE PALMA Y 20% ACEITE DE CANOLA (MOPC).



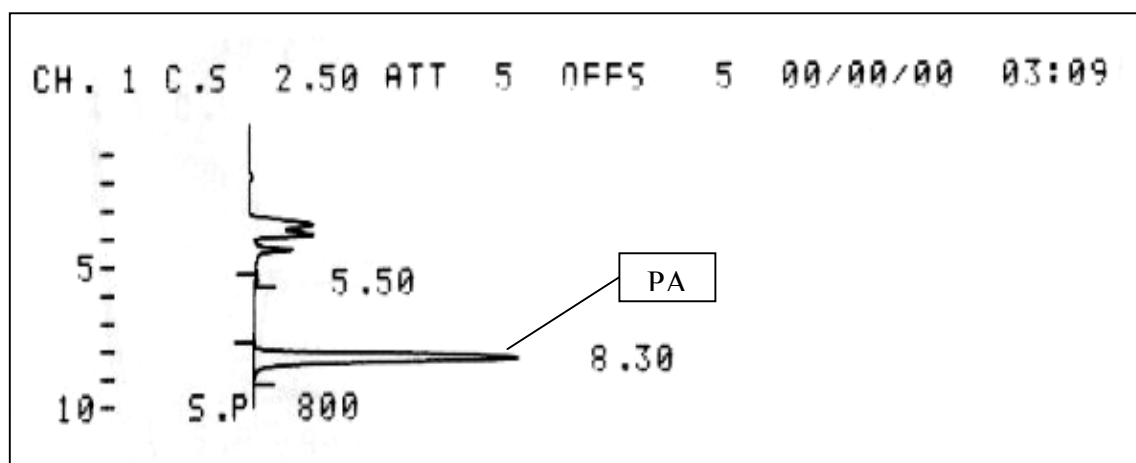
Anexo 5

CROMATOGRAMA DE LA COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA 80% OLEÍNA DE PALMA Y 20% ACEITE DE CANOLA (MOPC).



Anexo 6

CROMATOGRAMA DE LA DETERMINACIÓN DE PALMITATO DE ASCORBILO (PA) EN LA MEZCLA 80% OLEÍNA DE PALMA Y 20% ACEITE DE CANOLA (MOPC).



Anexo 8

RESUMEN DE LOS ANÁLISIS DE VARIANZA REALIZADOS A LOS ANALISIS QUIMICOS Y SENSORIAL DE LAS HOJUELAS DE PAPA A DIFERENTES CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO.

Temperatura	Tiempo	Valor – p			
		Índice de peróxidos	Tocoles totales	Compuestos polares	Puntaje promedio
-23°C	0	0.0742	0.1388	0.1835	0.8674
	30	0.1181	0.3602	0.1068	0.8695
	60	0.1732	0.2814	0.2004	0.1599
	90	0.3001	0.3542	0.0955	0.8805
	120	0.0742	0.2539	0.1345	0.6400
Ambiente	0	0.0742	0.4575	0.1835	0.8674
	30	0.1885	0.2474	0.3323	0.8503
	60	0.1124	0.4708	0.0665	0.88570
	90	0.0305*	0.1287	0.3261	0.5871
	120	0.0355 *	0.1028	0.1245	0.4468
60°C	0	0.0742	0.1388	0.1835	0.8674
	30	0.0486 *	0.0382 *	0.2354	0.0000 *
	60	0.0137 *	0.0142 *	0.011 *	0.8705
	90	0.0079 *	0.0176 *	0.0118 *	0.9224
	120	0.0188 *	0.0211 *	0.0039 *	-

* Diferencia significativa al 5%.

Anexo 9

RESUMEN DE LOS ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL REALIZADOS A LA EVOLUCIÓN QUÍMICA Y SENSORIAL DE LAS HOJUELAS DE PAPA A DIFERENTES CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO.

a) Evaluación química.

Parámetro químico	Condición		Coefficiente de correlación	p – valor
Índice de Peróxidos (meq O ₂ /kg m.g.)	-23°C	Sin P.A	0.855186	0.0647
		Con P.A	0.813489	0.0939
	Ambiente	Sin P.A	0.986945	0.0018 *
		Con P.A	0.844441	0.0719
	60°C	Sin P.A	0.984082	0.0024 *
		Con P.A	0.974132	0.0050 *
Tocoles (mg/kg)	-23°C	Sin P.A	-0.849524	0.0685
		Con P.A	-0.820530	0.0890
	Ambiente	Sin P.A	-0.94866	0.0139*
		Con P.A	-0.755807	0.1394
	60°C	Sin P.A	-0.939403	0.0177 *
		Con P.A	-0.96576	0.0076 *
Compuestos polares (%)	-23°C	Sin P.A	0.747146	0.1467
		Con P.A	0.728931	0.1624
	Ambiente	Sin P.A	0.921824	0.0259*
		Con P.A	0.770812	0.1271
	60°C	Sin P.A	0.989617	0.0013 *
		Con P.A	0.977272	0.0041 *
Palmitato ascorbilo (µg/g hojuela)	-23°C	Sin P.A	-	-
		Con P.A	-0.842583	0.0732 *
	Ambiente	Sin P.A	-	-
		Con P.A	-0.989541	0.0013 *
	60°C	Sin P.A	-	-
		Con P.A	-0.824345	0.0860 **

* Diferencia significativa al 5%.

** Diferencia significativa al 10%.

b) Evaluación sensorial.

	Condición		Coefficiente correlación	p – valor
Puntaje promedio	-23°C	Sin P.A	0.787598	0.1137
		Con P.A	0.854016	0.0655
	Ambiente	Sin P.A	0.93856	0.0181 *
		Con P.A	0.946676	0.0147 *
	60°C	Sin P.A	0.930685	0.0693 *
		Con P.A	0.97513	0.0249 *

* Diferencia significativa al 5%.

Anexo 10

RESUMEN DE LOS ANÁLISIS DE VARIANZA REALIZADOS A LA EVOLUCION DE LOS PUNTAJES SENSORIALES OBTENIDOS VERSUS SU CONTROL ALMACENADOS A -23°C .

Tiempo	Condición	Condición de almacenamiento	p - value
0	Sin P.A	-23°C \forall s Temperatura ambiente	1.0000
30	Sin P.A	-23°C \forall s Temperatura ambiente	0.2008
60	Sin P.A	-23°C \forall s Temperatura ambiente	0.6883
90	Sin P.A	-23°C \forall s Temperatura ambiente	0.2123
120	Sin P.A	-23°C \forall s Temperatura ambiente	0.7248
0	Con P.A	-23°C \forall s Temperatura ambiente	1.000
30	Con P.A	-23°C \forall s Temperatura ambiente	0.1009
60	Con P.A	-23°C \forall s Temperatura ambiente	0.5521
90	Con P.A	-23°C \forall s Temperatura ambiente	0.1686
120	Con P.A	-23°C \forall s Temperatura ambiente	0.8434
0	Sin P.A	-23°C \forall s 60°C	1.000
30	Sin P.A	-23°C \forall s 60°C	0.000 *
60	Sin P.A	-23°C \forall s 60°C	0.000 *
90	Sin P.A	-23°C \forall s 60°C	0.000 *
0	Con P.A	-23°C \forall s 60°C	1.000
30	Con P.A	-23°C \forall s 60°C	0.000 *
60	Con P.A	-23°C \forall s 60°C	0.000 *
90	Con P.A	-23°C \forall s 60°C	0.000 *

* Diferencia significativa al 5%.

Anexo 11

DATOS PROMEDIOS DE LOS ANÁLISIS QUÍMICOS REALIZADOS A LA MOPC.

Condicion	Tiempo Almacenamiento (días)	Peróxidos (meq O ₂ /kg m.g)	Total tocoles (mg/kg)	Tocoles (mg/kg)					
				α - T	α - T3	γ - T	γ - T3	δ - T	δ - T3
60°C sin P.A.	0	2,0 ± 0,1	425 ± 3,8	201	78	58	79	2	7
	30	22,2 ± 4,4	270 ± 22,6	109	47	40	65	2	7
	60	110,7 ± 4,5	65 ± 6,0	14	9	12	21	2	6
	90	191,7 ± 5,7	0 ± 0,0	0	0	0	0	0	0
	120	231,9 ± 14,6	0 ± 0,0	0	0	0	0	0	0
60°C con PA	0	2,2 ± 0,1	430 ± 15,4	206	80	59	74	3	8
	30	5,9 ± 2,1	365 ± 25,6	174	61	48	72	2	8
	60	81,4 ± 2,6	121 ± 19,7	41	31	13	27	2	7
	90	157,8 ± 11,0	58 ± 12,1	12	8	11	19	2	5
	120	194,9 ± 7,2	0 ± 0,0	0	0	0	0	0	0
Ambiente sin PA	0	2,0 ± 0,1	425 ± 3,4	201	78	58	79	2	7
	30	2,2 ± 0,2	414 ± 11,5	194	80	54	76	2	9
	60	3,2 ± 0,8	412 ± 10,8	192	80	54	77	2	9
	90	3,8 ± 0,7	409 ± 3,3	194	79	56	68	2	10
	120	4,5 ± 0,4	394 ± 4,4	185	74	54	71	2	8
Ambiente con PA	0	2,2 ± 0,1	430 ± 15,4	206	80	59	74	3	8
	30	1,9 ± 0,1	426 ± 23,4	202	81	55	77	2	9
	60	2,3 ± 0,2	419 ± 24,6	198	81	52	78	2	9
	90	2,5 ± 0,1	421 ± 17,1	196	81	56	78	2	7
	120	3,2 ± 0,1	422 ± 22,6	197	82	60	73	2	9
-23°C sin P.A.	0	2,0 ± 0,1	425 ± 11,1	201	78	58	79	2	7
	30	2,1 ± 0,2	418 ± 12,5	196	80	54	77	2	9
	60	2,5 ± 0,5	420 ± 9,0	194	78	57	80	2	9
	90	2,3 ± 0,4	423 ± 2,5	195	79	60	80	2	7
	120	3,3 ± 0,2	421 ± 10,5	191	77	64	77	2	10
-23°C con PA	0	2,2 ± 0,1	430 ± 15,4	206	80	59	74	3	8
	30	2,3 ± 0,1	422 ± 17,9	195	81	57	79	2	8
	60	2,2 ± 0,2	425 ± 15,5	195	83	61	75	2	9
	90	2,4 ± 0,3	430 ± 18,5	199	83	62	77	2	7
	120	2,9 ± 0,3	432 ± 12,8	197	84	60	81	2	9

Condicion	Tiempo Almacenamiento (días)	Palmitato (mg/kg)	Compuestos polares (%)	Especie de polares				
				DTP	DTG	Tgox	DG	AG
60°C sin P.A.	0	0,0 ± 0,0	10,2 ± 0,2	0,0	0,8	2,7	6,5	0,3
	30	0,0 ± 0,0	16,8 ± 5,3	0,0	1,4	5,9	9,1	0,4
	60	0,0 ± 0,0	41,7 ± 8,3	3,4	5,7	23,0	9,3	0,3
	90	0,0 ± 0,0	57,5 ± 7,2	5,0	6,8	36,2	9,2	0,3
	120	0,0 ± 0,0	76,0 ± 6,6	6,1	7,8	52,7	9,1	0,3
60°C con PA	0	77,0 ± 8,8	10,0 ± 0,4	0,0	0,6	2,6	6,5	0,3
	30	19,1 ± 1,0	11,3 ± 0,4	0,0	0,7	4,5	5,8	0,3
	60	1,0 ± 1,8	30,3 ± 2,6	3,5	4,1	16,3	6,1	0,4
	90	0,0 ± 0,0	47,7 ± 5,8	3,5	4,2	33,3	6,3	0,3
	120	0,0 ± 0,0	58,3 ± 6,9	4,6	5,0	42,1	6,1	0,4
Ambiente sin PA	0	0,0 ± 0,0	10,2 ± 0,2	0,0	0,8	2,7	6,5	0,3
	30	0,0 ± 0,0	10,6 ± 0,7	0,0	1,1	2,8	6,4	0,3
	60	0,0 ± 0,0	11,1 ± 0,4	0,0	1,1	3,3	6,4	0,3
	90	0,0 ± 0,0	11,3 ± 0,5	0,0	1,2	3,3	6,6	0,3
	120	0,0 ± 0,0	13,1 ± 0,1	0,0	1,3	5,0	6,4	0,4
Ambiente con PA	0	77,0 ± 8,8	10,0 ± 0,4	0,0	0,6	2,8	6,3	0,3
	30	68,2 ± 8,7	10,5 ± 0,6	0,0	0,9	3,0	6,3	0,3
	60	51,7 ± 7,2	10,2 ± 0,3	0,0	0,8	2,8	6,2	0,3
	90	46,7 ± 7,4	10,4 ± 0,5	0,0	0,9	2,9	6,3	0,3
	120	35,5 ± 11,0	12,2 ± 0,6	0,0	1,0	4,5	6,4	0,3
-23°C sin P.A.	0	0,0 ± 0,0	10,2 ± 0,1	0,0	0,8	2,7	6,5	0,3
	30	0,0 ± 0,0	10,9 ± 0,1	0,0	1,0	3,2	6,5	0,3
	60	0,0 ± 0,0	10,9 ± 0,2	0,0	1,0	3,0	6,5	0,3
	90	0,0 ± 0,0	10,5 ± 0,1	0,0	1,1	2,6	6,4	0,3
	120	0,0 ± 0,0	12,5 ± 0,3	0,0	1,1	4,6	6,5	0,3
-23°C con PA	0	77,0 ± 8,8	10,0 ± 0,2	0,0	0,6	2,8	6,3	0,3
	30	75,1 ± 10,2	9,9 ± 0,2	0,0	0,9	2,4	6,3	0,3
	60	68,0 ± 3,0	10,5 ± 0,1	0,0	0,9	3,0	6,3	0,3
	90	62,0 ± 3,4	10,0 ± 0,3	0,0	1,0	2,5	6,2	0,3
	120	67,2 ± 2,1	11,3 ± 0,1	0,0	1,1	3,8	6,2	0,3