

Fritura industrial de patatas críps. Influencia del grado de insaturación de la grasa de fritura sobre la estabilidad oxidativa durante el almacenamiento

Por Paz Robert¹, Lilia Masson¹, Nalda Romero¹, MC Dobarganes², Macarena Izaurieta¹, Jaime Ortíz¹ y Emma Wittig¹

¹ Departamento de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile. Casilla 233, Santiago 1, Chile. e-mail: proberts@uchile.cl
² Instituto de la Grasa (CSIC), Avda. Padre García Tejero 4. 41012, Sevilla, España

RESUMEN

Fritura industrial de patatas críps. Influencia del grado de insaturación de la grasa de fritura sobre la estabilidad oxidativa durante el almacenamiento.

Se estudia la estabilidad oxidativa de patatas críps elaboradas con dos aceites: girasol (AG), girasol parcialmente hidrogenado (AGPH). Las patatas se almacenan a temperatura ambiente con luz, a 40°C en estufa de aire forzado, y a -23°C, como control. La evaluación durante el almacenamiento se realiza mediante métodos químicos y sensoriales.

El olor y sabor rancio del producto elaborado con AG, se manifestó a 180 y 49 días, a temperatura ambiente y 40°C respectivamente, aumentando, en paralelo, el índice de peróxidos (IP), los compuestos polares (CP) y los triglicéridos oxidados (TGox), y disminuyendo la concentración de alfa tocoferol (AT) y el tiempo de inducción (TI), confirmando la inestabilidad del producto. Las patatas críps elaboradas en AGPH se mostraron estables a temperatura ambiente y 40°C. Los ensayos se detuvieron a los 210 días, sin detectarse olor y sabor a rancio. Los parámetros químicos confirmaron la estabilidad oxidativa del AGPH y la influencia de la composición en ácidos grasos en la vida útil del producto. Mediante análisis estadístico se demostró la existencia de coeficientes de correlación significativos entre IP, CP, TGox y AT. Finalmente, se estimó la vida útil de las patatas críps elaboradas con AG, encontrándose que 1 día de almacenamiento a 40°C equivalen a 4.9 días a temperatura ambiente.

PALABRAS-CLAVE: Aceite girasol - Aceite girasol parcialmente hidrogenado - Estabilidad - Fritura - Patatas críps - Poliinsaturación.

SUMMARY

Industrial frying of crisps. Influence of the unsaturation degree of frying fat on the oxidative stability during storage.

Oxidative stability of crisps fried in two vegetable oils: sunflower oil (SO) and partially hydrogenated sunflower oil (PHSO), was studied. Crisps were stored at temperature at daylight, at 40°C in oven, and a -23°C as a control. Evaluation of the samples was carried out by chemical and sensory analyses. Rancid odour and flavour were detected at 180 and 49 days of storage, at room temperature and 40°C respectively. In parallel, Peroxide value (PV), polar compounds (PC) and TGox increased, while alpha tocopherol (AT) and the induction time (IT) decreased, confirming the low oxidative stability of the crisps fried in SO. On the contrary, crisps fried in PHSO, showed a good oxidative

stability in both storage conditions until the end of the storage (210 days). Chemical analyses confirmed the high stability of crisps fried in PHSO and hence the influence of fatty acid composition in crisps shelf life. Statistical analysis showed a good correlation between PV, PC, TGox and AT. Finally, shelf life of crisps fried in SO was estimated from PV and it was found that one day of storage at 40°C was equivalent at 4.9 days at room temperature.

KEY-WORDS: Partially hydrogenated sunflower oil - Potatoes chips - Stability - Sunflower oil - Unsaturation degree.

1. INTRODUCCIÓN

La aplicación industrial del proceso de fritura, presenta amplias ventajas ya que al introducir el alimento en un medio de fritura constituido por una materia grasa calentada a temperaturas entre 170 - 180 °C por breve tiempo, cambia rápidamente sus características físicas, químicas y sensoriales. Se obtiene un alimento de color dorado, sabor agradable y normalmente de textura crujiente, que en el caso de las patatas críps, se realiza con la adición de un pequeño porcentaje de sal. Sin embargo, la fritura no está libre de desventajas, porque la materia grasa empieza a sufrir un deterioro irreversible al que contribuyen diversos factores propios del proceso, sea continuo o discontinuo. El alimento al ser introducido en el baño a la temperatura de fritura, libera parte de su propia humedad, lo que va a contribuir a favorecer el deterioro hidrolítico. El oxígeno del aire en contacto con la superficie de la materia grasa, entra al medio de fritura, con lo cual se catalizan los procesos oxidativos y la alta temperatura inicia el deterioro de tipo térmico. Debe destacarse en este punto que el tipo de materia grasa empleado como medio de fritura, sobre todo su grado de insaturación y su calidad inicial, afectan la estabilidad del producto durante el almacenamiento y son factores fundamentales en el desarrollo de los deterioros químicos señalados (Martín-Polvillo *et al.*, 1996; Lahtinen *et al.*, 1996; Warner *et al.*, 1994; Márquez-Ruiz *et al.*, 1999). De allí el interés en estudiar los distintos tipos de compuestos de alteración formados, tanto volátiles como no volátiles, especialmente estos últimos, ya que

permanecen en el medio de fritura incorporándose al alimento, pasando a ser parte de la dieta al consumir el producto frito (Min y Schweizer, 1983; Masson *et al.*, 1997). Con este fin se han desarrollado diferentes metodologías, entre las cuales cabe destacar la determinación de compuestos polares y sus especies de deterioro, asociada a determinaciones tradicionales como índice de peróxidos, valor de anisidina, tiempo de inducción (Dobarganes *et al.*, 1989; Barrera-Arellano y Esteves, 1992). Un aspecto adicional de estudio, lo constituyen los productos fritos que deben almacenarse por un cierto tiempo, antes de su consumo, como es el caso de las patatas crisps. En este caso, posterior al deterioro producido durante la fritura, el producto queda expuesto a la acción del aire y, en consecuencia, al desarrollo de la autoxidación de la grasa durante el almacenamiento con los consiguientes cambios químicos y sensoriales (Gemert, 1996; Raoux *et al.*, 1996). En este proceso oxidativo, además del tipo y porcentaje de insaturación de la materia grasa empleada, influye el contenido natural de antioxidantes como lo son los tocoferoles y la presencia de antioxidantes sintéticos que eventualmente pudieran haberse adicionado al medio de fritura. Estudios previos efectuados sobre vida útil de patatas fritas elaboradas con aceite de maíz y mantenidas en condiciones de almacenamiento a temperatura ambiente, señalaron que hubo cambios organolépticos, reconocidos por el panel sensorial como olor y sabor extraño, a los 48 días, en cambio, a 40°C este cambio se produjo a los 9 días, en ambos casos tomando como control las patatas crisps mantenidas a -23°C. Este cambio organoléptico se produjo en etapas muy tempranas de oxidación química (Masson *et al.*, 2001). En otro trabajo con patatas crisps elaboradas con aceite de girasol convencional y alto oleico, almacenadas a 60°C, se obtuvo que el fin del período de inducción fue a los 11 y 35 días de almacenamiento respectivamente (Martin-Polvillo *et al.*, 1996). En otros trabajos, se ha medido la estabilidad del alfa tocoferol en el proceso de fritura y durante el almacenamiento a 60°C de patatas fritas elaboradas con aceites de distinto grado de poliinsaturación, encontrándose que durante el proceso de fritura el alfa tocoferol se perdió más rápidamente en el aceite menos insaturado, pero a 60°C el antioxidante decayó más rápidamente en los aceites más insaturados (Márquez-Ruiz *et al.*, 1999).

El presente trabajo tiene como objetivo general comparar la estabilidad oxidativa de patatas crisps elaboradas industrialmente con dos materias grasas de diferente grado de insaturación, aceite de girasol (AG) convencional y aceite de girasol parcialmente hidrogenado (AGPH) durante su almacenamiento a temperatura ambiente, a 40°C para acelerar el proceso oxidativo y a -23°C como ensayo control. La evaluación se realizó aplicando métodos sensoriales y químicos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Muestras

Se trabajó con patatas crisps envasadas, provenientes de dos industrias líderes en el mercado y que emplearon diferentes medios de fritura, aceite de girasol (AG, Industria A), y aceite de girasol parcialmente hidrogenado (AGPH, Industria B).

En las dos industrias las muestras se tomaron al azar de un mismo lote y día de elaboración. Como referencia de la calidad de la materia prima empleada en la elaboración de las patatas crisps, se tomaron muestras del aceite del estanque de servicio (ES), y de la freidora (F) al finalizar el turno de 8 horas de fritura.

Cada paquete contenía 280 gramos de producto. El material de envase fue un bilaminado compuesto por polipropileno y una lámina de aluminio. La vida útil del producto declarada por ambas industrias correspondió a 60 días en condiciones normales de almacenamiento.

2.2. Condiciones de almacenamiento.

- Temperatura ambiente, $17 \pm 2^\circ\text{C}$ en presencia de luz, simulando la situación habitual de comercialización.
- Estufa a 40°C en oscuridad (ensayo acelerado), para inducir un aumento en la velocidad de oxidación.
- Congelador a -23°C en oscuridad. Ensayo control.

2.3. Métodos

2.3.1. Evaluación sensorial

El panel analítico estuvo constituido por ocho jueces entrenados con el producto en estudio, aplicando el ensayo de intensidad de olor y sabor a rancio. Se diseñó una ficha de evaluación con escala de uno a nueve puntos. El término del ensayo quedó predefinido cuando el panel sensorial encontrara diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) entre las condiciones de almacenamiento y el control a -23°C , ó a los 210 días de almacenamiento. La diferencia detectada por el panel sensorial se corroboró con un panel ampliado de veinte a veinticinco consumidores, sin experiencia en análisis sensorial.

2.3.2. Evaluación química

Se controló químicamente el aceite del estanque de servicio (ES) y de la freidora (F) para tener una referencia de la calidad inicial del medio de fritura y su comportamiento al final del proceso, como también el aceite extraído de las patatas crisps en las

tres condiciones de almacenamiento señaladas y a los diferentes tiempos de muestreos predeterminados.

Las determinaciones analíticas realizadas fueron: Acidez libre (AGL) e índice de peróxidos (IP), métodos Cd 3d-63 y Cd 8-53 (AOCS, 1993) respectivamente; terc-butilhidroquinona (TBHQ) y tocoferoles por cromatografía líquida (HPLC), según metodologías Ce 6-86 y Ce 8-89 (AOCS, 1993) respectivamente; valor de anisidina (VA) según norma ISO/TC 34 (ISO, 1985), compuestos polares (CP) según norma 2.507 (IUPAC, 1987) y su distribución de especies de alteración mediante cromatografía líquida de exclusión por tamaño molecular (Dobarganes *et al.*, 1988); los ésteres metílicos de los ácidos grasos se prepararon de acuerdo a Norma Española (AENOR, 1991) y su composición por cromatografía gas-líquido se determinó usando un cromatógrafo HP 5890, detector FID, columna capilar de sílica fundida BPX70, 50m, 0.25 µm grosor de película, temperatura del horno entre 160- 230° C, 2° por minuto, gas portador hidrógeno. El tiempo de inducción (TI) se determinó en un equipo Rancimat por el método Cd 12b-92 (AOCS, 1993).

2.4. Frecuencia de muestreo

Para el ensayo a temperatura ambiente en presencia de luz y control a -23°C, la frecuencia de muestreo fue cada treinta días. Para el ensayo acelerado a 40°C y control a -23°C, la frecuencia fue cada 14 días.

El punto cero correspondió al aceite extraído de las patatas antes de ser sometido a las distintas condiciones de almacenamiento y el último punto a la muestra en que se encontró diferencia significativa para olor y sabor a rancio con relación al control, ó a los 210 días de almacenamiento.

2.5. Procesamiento de los datos

Se realizó un análisis de regresión lineal para las diferentes condiciones de almacenamiento, donde la variable independiente fue el tiempo de almacenamiento y la variable dependiente los distintos parámetros químicos medidos. Además, se llevó a cabo el análisis de las correlaciones entre los resultados químicos para cada tipo de aceite de fritura. Se analizó, finalmente, la relación entre los resultados del ensayo a 40°C y temperatura ambiente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla I se presenta la caracterización química de los aceites correspondientes al estanque y freidora para las dos industrias. La composición en ácidos grasos correspondió a lo declarado por los fabricantes (Reglamento Sanitario de los Alimentos, 1997, Masson y Mella, 1985). Para AG se encontró

un porcentaje de poliinsaturación de 62.6%, representado mayoritariamente por el ácido linoleico C18:2 w6, en cambio para AGPH la poliinsaturación sólo alcanzó a 4.3%. No se observaron cambios importantes en la composición en ácidos grasos para las dos materias grasas durante el proceso de fritura.

Todos los parámetros químicos medidos inicialmente revelaron una buena calidad de la materia prima utilizada en la elaboración de las patatas críps. Al final del turno de fritura se observó, principalmente, un aumento en los compuestos polares y en el índice de anisidina, superior para AG con relación a AGPH.

En cuanto a las especies de alteración se observó, en ambos casos, un cambio en su distribución debido, principalmente, a la formación de compuestos de polimerización y oxidación que afectó en mucha mayor extensión al AG. Así inicialmente, ambos aceites se caracterizaban por el predominio de diglicéridos y ácidos grasos, característicos de las reacciones de hidrólisis mientras que, después de la fritura, la mayor parte de los compuestos polares correspondieron a la suma de los de oxidación y polimerización, sobre todo en el AG en el que predominó el deterioro térmico, característico de aceites altamente

Tabla I
Caracterización del AG y AGPH correspondiente al estanque de servicio (ES) y freidora (F)

Parámetro	AG		AGPH	
	ES	F	ES	F
Acidos grasos (% ésteres metílicos)				
Ac. palmítico C16:0	6,2	6,3	10,5	10,6
Ac. esteárico C18:0	3,8	3,9	6,2	6,7
Ac. elaidico C18:1 w9 t.	0,1	0,2	35,2	33,9
Ac. oleico C18:1 w9	24,5	25,8	27,5	26,1
Ac. oleico C18:1 isóm	—	—	12,0	11,2
Ac. linoleico C18:2 w6 tt	—	—	1,1	2,1
Ac. linoleico C18:2 w6	62,4	60,7	3,2	3,6
Ac. linoléico C18:3 w3	0,2	0,1	—	—
Otros	2,8	3,0	4,3	5,8
Ac. poliinsaturados totales	62,6	60,8	4,3	5,7
AGL (% ác. oleico)	0,06	0,2	0,05	0,11
IP (meqO ₂ /kg)	2,0	3,7	0,6	1,3
VA	7,6	67,8	3,1	6,2
CP (%)	3,1	11,0	4,4	8,4
PTG (%)	—	0,5	—	—
DTG (%)	0,6	4,9	0,7	1,8
TGox (%)	0,8	3,2	1,2	2,8
DG (%)	1,3	1,9	2,1	3,3
AG (%)	0,4	0,5	0,4	0,5
AT (mg/kg)	504	460	416	346
TBHQ (mg/kg)	67	9	288	tz
TI (h)	8,3	3,8	50,0	22,0

Abreviaturas: AGL, Acidos grasos libres; IP, Índice de peróxidos; VA, Valor de Anisidina; DG: Diglicéridos; AG: ácidos grasos; CP, Compuestos Polares; PTG: Polímeros; DTG: Dímeros; TGox: Triglicéridos oxidados; AT: alfa-tocoferol; TBHQ, t-butilhidroquinona; TI, tiempo de inducción tz, trazas.

poliinsaturados (Sebedio *et al*, 1996). El contenido de alfa tocoferol (AT) para AG en el aceite de estanque fue de 504 mg/kg, lo que está dentro del valor que indica la literatura (Ong and Choo, 1997), para AGPH el valor en el aceite de estanque fue algo inferior (416 mg/kg). Durante el proceso de fritura se obtuvo una pérdida de AT de un 9% y de un 17% para AG y AGPH, respectivamente. Ambas materias primas estaban adicionadas de TBHQ, que fue el antioxidante que sufrió una mayor pérdida durante el proceso de fritura, del orden del 85% para el AG y de un 100% para el AGPH. Estos resultados concuerdan con los reportados en trabajos previos (Asap y Augustin, 1986; Masson *et al.*, 2001).

3.1. Almacenamiento a temperatura ambiente

El panel analítico encontró diferencia significativa para olor y sabor a rancio con relación al control a los

180 días de almacenamiento para las patatas críps elaboradas con AG, lo cual fue corroborado por el panel ampliado de consumidores. Para AGPH no se detectó diferencia significativa aún a los 210 días de almacenamiento.

En la Tabla II se presentan los resultados de la evolución del deterioro del aceite extraído de las patatas críps elaboradas con AG y AGPH, durante el almacenamiento a temperatura ambiente.

Las características químicas del aceite extraído a tiempo cero fueron, como era de esperar, muy similares a las de los aceites de fritura para los dos aceites. La evolución de los parámetros analíticos fue, sin embargo, muy diferente a la experimentada como consecuencia del proceso de fritura, mostrando así la drástica influencia de la temperatura en la degradación de los aceites.

Tabla II
Evolución del deterioro del AG y AGPH de patatas críps durante el almacenamiento a temperatura ambiente

Aceite	Parámetro	Días								Control
		0	30	60	90	120	150	180*	210	
AG	AGL (% ácido oleico)	0.20	0.23	0.26	0.24	0.25	0.27	0.29		0,25 ± 0,03
	IP (meq O ₂ /kg)	2.8	5.5	8.4	11.4	19.5	18.5	44.2		2,0 ± 0,58
	VA	65	62	60	61	62	60	59		64 ± 1,2
	AT (mg/kg)	464	452	434	429	421	423	383		448 ± 19
	TBHQ (mg/kg)	7.7	8.4	8.1	7.5	7.4	4.2	4.1		7,2 ± 0,3
	TI (horas)	4.9	2.7	2.8	2.3	2.2	3.2	1.4		4,1 ± 0,7
AGPH	AGL (% ácido oleico)	0.12	0.17	0.15	0.17	0.16	0.17	0.18	0.18	0,16 ± 0,02
	IP (meq O ₂ /kg)	1.4	1.4	2	2.2	2.3	2.3	2.7	3.1	2,2 ± 0,4
	VA	8	8	8	9	9	9	10	10	8 ± 0,4
	AT (mg/kg)	322	337	335	326	324	321	322	321	325 ± 5
	TBHQ (mg/kg)	tz								
	TI (horas)	28.2	21.7	19.3	19.4	19	19.1	19.3	18.6	23,1 ± 2,6

* diferencia significativa para olor y sabor rancio con respecto al control 23°Cen AG
Ver abreviaturas en Tabla I

Así, los valores anisidina, que aumentaron enormemente durante el proceso de fritura, se mantuvieron sin variación significativa, al igual que la acidez, durante el almacenamiento para las patatas críps fritas en ambos aceites.

Por el contrario, la formación de peróxidos, que no se aprecia durante el proceso de fritura aumentó significativamente ($p < 0.05$) con el tiempo de almacenamiento, en el aceite extraído de las patatas críps elaboradas con AG con una pendiente de 0.19 ± 0.04 peróxidos/día. Estos resultados muestran la elevada descomposición de los peróxidos a la temperatura de fritura con formación de productos secundarios que aumentan el índice de anisidina, y la estabilidad de los mismos a temperatura ambiente, a la que la

formación de productos secundarios fue mínima durante estos ensayos.

El índice de peróxidos del AG sobrepasó el valor de 40 meqO₂/kg, cuando el panel detectó características de olor y sabor rancio a los 180 días de almacenamiento. En cambio, en el aceite extraído de las patatas críps elaboradas con AGPH, el IP no mostró una evolución significativa durante los 210 días de almacenamiento.

En estudios similares, se han encontrado características de olor y sabor a rancio en patatas críps elaboradas con AG y almacenadas a temperatura ambiente (20°C), a partir de la semana 17 (119 días), período relativamente inferior a los 180 días encontrados en este estudio (Raoux *et al*, 1996).

Esta diferencia se explica ya que las patatas críps no son un producto absolutamente homogéneo, lo que se ha confirmado por los resultados de otros estudios en que se ha correlacionado el índice de peróxido con el desarrollo de aromas y sabores rancios y los resultados no fueron consistentes, aún tratándose de un mismo alimento (Cheftel, 1992).

Cabe destacar que en el aceite extraído de las patatas críps fritas en AG a los 60 días de almacenamiento a temperatura ambiente, que corresponde al período de vida útil declarado por el fabricante, el IP alcanzó un valor de 8.4 meq O₂/kg. Este valor está dentro del límite de 10 meq O₂/kg que estipulan algunas regulaciones (Reglamento Sanitario de los Alimentos Chilenos, 1997; Codex Alimentarius, 1998). En otros ensayos para patatas críps elaboradas en AG, se han encontrado resultados similares, al obtenerse un IP de 10 meq O₂/kg después de 8 semanas (56 días) de almacenamiento a temperatura ambiente en presencia de luz natural, (Lahtinen *et al.*, 1996). En cambio, en las patatas críps elaboradas con AGPH, se sobrepasó el período de vida útil declarado por el fabricante, ya que a los 60 días de almacenamiento el IP del aceite extraído sólo alcanzó un valor de 2.0 meq O₂/kg e incluso a los 210 días de almacenamiento el aceite tenía tan sólo 3.1 meq O₂/kg.

Respecto a los cambios en los antioxidantes naturales, el AT sufrió una disminución durante el almacenamiento de 464 a 383 mg/kg en el caso de las patatas fritas en AG, lo que demuestra que el desarrollo de olor y sabor a rancio tiene lugar en etapas tempranas del proceso oxidativo siendo compatible la rancidez con cantidades elevadas de antioxidantes. Por el contrario, en el AGPH los valores de AT se mantuvieron constantes hasta los 210 días de almacenamiento en correspondencia a los valores de los restantes índices, en especial el índice de peróxido.

El deterioro oxidativo también se reflejó en el TI del AG extraído de las patatas críps, el que disminu-

yó de 4.9 h a tiempo cero a 1.4 h a los 180 días de almacenamiento, corroborando un descenso notorio en la estabilidad del AG. En el caso de las patatas críps elaboradas con AGPH, el TI del aceite extraído de 28.2 h a tiempo cero, que es bastante alto comparado con el del AG, disminuyó a 18.6 h a los 210 días de almacenamiento, reflejando un menor deterioro oxidativo y como consecuencia una mayor estabilidad que AG. Valores similares se han observado en AG alto oleico y aceite de palma durante 25 semanas de almacenamiento (Martin-Polvillo *et al.*, 1996).

Esta notable diferencia entre AG y AGPH para desarrollar deterioro oxidativo medido por IP, TI y AT reflejan la influencia que tiene el grado de insaturación de la materia prima empleada, en la estabilidad del producto y en su vida útil, que en el caso de patatas críps elaboradas con AGPH supera largamente la declarada por el fabricante.

En la Figura 1 se muestra la evolución de los compuestos polares y de las especies de deterioro para las patatas críps elaboradas con AG y AGPH, almacenadas a temperatura ambiente. En el aceite extraído de las patatas críps preparadas con AG la evolución de la oxidación estuvo dada principalmente por los monómeros de triglicéridos oxidados (TGox), alcanzando niveles de 5.3% a los 180 días de almacenamiento, los otros compuestos separados por cromatografía de exclusión permanecieron prácticamente a los niveles iniciales. En AGPH prácticamente no se observó evolución significativa de los TGox. Resultados similares fueron obtenidos al estudiar la evolución de la oxidación en patatas chips y french fritas en AG y AG alto oleico, almacenadas por 25 semanas (175 días) a temperatura ambiente, en que se obtuvieron valores de 6.1% y 1.6% de TGox respectivamente (Martín-Polvillo *et al.*, 1996). Estos valores confirman de nuevo la mayor estabilidad oxidativa de AGPH con relación a AG.

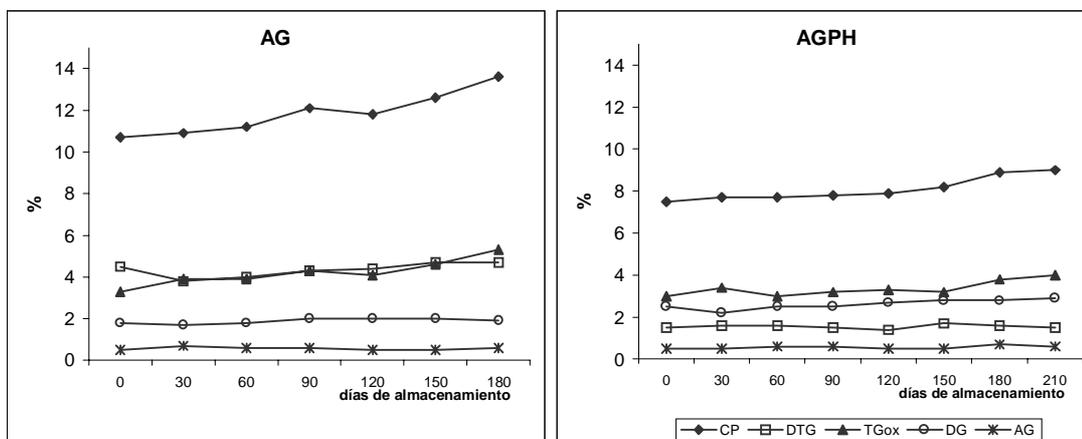


Figura 1

Evolución de los compuestos polares y de las especies de deterioro del aceite extraído de las patatas críps elaboradas con AG y AGPH, almacenadas a temperatura ambiente.

3.2. Almacenamiento a 40°C

Con el objeto de visualizar en forma acelerada el comportamiento oxidativo de las dos materias primas estudiadas en este trabajo, se realizó el almacenamiento de las patatas críps a 40°C. En la Tabla III se presentan los resultados obtenidos para este ensayo.

En el caso de las patatas críps elaboradas con AG el panel analítico encontró diferencia significativa con relación al control para olor y sabor rancio, a los 49 días de almacenamiento, lo cual fue corroborado por el panel ampliado de consumidores. Para el producto elaborado con AGPH no se detectó diferencia significativa aún a los 210 días de almacenamiento.

Al igual que a temperatura ambiente la modificación de los valores de acidez libre y valor de anisidina fueron mínimos.

Se observó claramente el efecto catalizador de la temperatura en la formación de peróxidos. Como era de esperarse fue mayor para AG que para AGPH, con una pendiente de 0.91 ± 0.18 y 0.017 ± 0.003 peróxido/día respectivamente. Este mismo comportamiento fue observado al comparar aceite de canola regular con el aceite hidrogenado de canola, en patatas críps almacenadas a 60°C (Petukhov *et al.*, 1999).

Para AG y AGPH extraído del producto se alcanzó un IP de 40 y 5.0 meq O₂/kg a los 49 y 210 días de almacenamiento respectivamente, confirmando-se la alta estabilidad de ésta última materia prima.

La pérdida de AT fue también mucho más rápida a 40°C que a temperatura ambiente para las patatas críps fritas en AG, con una pendiente de -3.97 ± 0.76 . La estabilidad dada por el TI también disminu-

yó de 4.9 a 0.7 h. La evolución de la oxidación dependió de la temperatura, porque para iguales niveles de estabilidad dado por TI, la retención de AT fue mayor en el almacenamiento a temperatura ambiente que a 40°C (Frankel, 1993). Durante el almacenamiento de las patatas críps elaboradas con AGPH no se obtuvieron cambios en el contenido de AT, lo que coincidió con la tendencia observada a temperatura ambiente. La literatura señala que las pérdidas dependen de la composición en ácidos grasos del aceite, del contenido inicial de tocoferoles y de la presencia de antioxidantes sintéticos (Martín-Polvillo *et al.*, 1996). En este estudio, la presencia de TBHQ no jugó ningún papel protector, por los altos porcentajes de pérdida ya comentados. El resultado más interesante a remarcar en este ensayo es que, a pesar de la influencia de la temperatura en la aceleración del desarrollo de la oxidación, las patatas fritas en AGPH permanecían prácticamente en valores de los parámetros químicos y sensoriales similares al control, de lo que se deduce que su vida útil a temperatura ambiente sería muy superior a los 210 días establecidos como tiempo de almacenamiento máximo.

En la Figura 2 se muestra la evolución de los compuestos polares y de las especies de deterioro de los productos elaborados con AG y AGPH, con respecto al tiempo de almacenamiento.

En el AG extraído, el %CP aumentó de 10.7 a 16.7% a los 49 días de almacenamiento, con una pendiente de 0.12 ± 0.02 CP/día, mientras que el %CP en el AGPH extraído, aumentó de 7.7 a 9.0% a los 210 días de almacenamiento. En relación con las especies de alteración que constituyen los CP, se observó un aumento de los TGox en el aceite extraí-

Tabla III

Evolución del deterioro del AG y AGPH extraído de patatas críps durante el almacenamiento a 40°C

Aceite	Parámetro	Días									Control
		0	14	28	42	49*	56	148	180	210	
AG	AGL (% ácido oleico)	0.2	0.25	0.28	0.26	0.29					0,25 ± 0,03
	IP (meq O ₂ /kg)	2.8	7.2	23.5	42.5	43.4					1,7 ± 0,7
	VA	65	61	61	60	59					67 ± 3
	AT (mg/kg)	464	435	384	291	193					457 ± 5
	TBHQ (mg/kg)	7.7	6.4	5.6	4.1	3.7					6,5 ± 1,1
	TI (horas)	4.9	2.8	1.6	1.4	0.7					4,6 ± 0,3
AGPH	AGL (% ácido oleico)	0.12	0.14	0.17	0.18		0.2	0.21	0.25	0.27	0,16 ± 0,02
	IP (meq O ₂ /kg)	1.4	1.7	1.8	2		2.3	4	4.5	5	2,0 ± 0,5
	VA	8	9	9	9		10	11	11	13	9 ± 1
	AT (mg/kg)	322	327	328	328		320	325	323	317	325 ± 5
	TBHQ (mg/kg)	tz	tz	tz	tz		tz	tz	tz	tz	tz
	TI (horas)	28.2	25.3	24.3	22		20.5	19	17.2	15.6	23,7 ± 2,7

* diferencia significativa para olor y sabor rancio con respecto al control (-23°C) en AG. Ver abreviaturas en Tabla I

do de las patatas críps elaboradas con AG, sin embargo, los dímeros de triglicéridos (DTG) permanecieron en los niveles iniciales, revelando que el proceso de oxidación se encuentra en el período de inducción. Se ha observado que los compuestos dimericos aumentan significativamente al final del período de inducción (Marquez-Ruiz *et al.*, 1996). En patatas almacenadas a 60°C se señala que después del período de inducción, el aumento de los TGox fue paralelo a la polimerización oxidativa, y que los compuestos intermediarios como monómeros oxidados y dímeros tendieron a estabilizarse debido a su participación en la formación de compuestos más estables como son los polímeros de triglicéridos. En este trabajo, este comportamiento no alcanzó a observarse durante el almacenamiento a 40°C de las patatas críps elaboradas con AG y con AGPH, debido probablemente a que aún no se ha llegado al final del período de inducción.

El aceite extraído de las muestras de papas críps controles correspondientes al almacenamiento -23°C y elaboradas con AG y AGPH, no presentaron cambios significativos en los distintos parámetros químicos analizados, manteniéndose los valores prácticamente constantes a lo largo del almacenamiento, como se muestra en las Tablas II y III, donde se han incluido los valores promedio \pm DS obtenidos para cada parámetro químico medido, con relación al respectivo tiempo de almacenamiento.

3.3. Estimación de la vida útil

En un trabajo anterior se estimó la vida útil de patatas críps elaboradas con aceite de maíz, obteniéndose una relación 1:7.1 entre temperatura a 40 y a 22°C para CP% y evaluación sensorial (Masson *et al.*, 2001). En el presente trabajo, la mejor estimación para la vida útil se obtuvo para IP entre almacenamiento a 40°C y temperatura ambiente, con una relación de 1:4.9. Este valor fue el más cercano a la relación para olor y sabor rancio obtenida por análisis sensorial que fue de 1:4.2. La aplicación práctica de estos ensayos a dos temperaturas, radica en que se podría estimar la vida útil del producto a temperatura ambiente a partir del ensayo acelerado a 40°C, que evidentemente es más rápido de realizar. En el presente estudio, un día de almacenamiento a 40°C de patatas críps elaboradas con AG correspondió a 4.9 días de almacenamiento del mismo producto a temperatura ambiente. Las ecuaciones correspondientes fueron:

$$IP (40^{\circ}C) = 0.91 * \text{días} - 0.82$$

$$IP (t^{\circ} \text{amb}) = 0.19 * \text{días} - 1.52$$

Para el producto elaborado con AGPH no se pudo calcular esta relación, puesto que el panel sensorial no detectó olor y sabor a rancio incluso hasta

los 210 días de almacenamiento a las dos temperaturas, con relación al control.

3.4. Coeficientes de correlación

La validez de los datos obtenidos en el aceite extraído de patatas críps fritas en AG, se comprobó considerando el aumento del IP como una medida habitual del deterioro oxidativo, y comparándolo con el aumento de los nuevos compuestos formados que miden deterioro integral y específico como lo son CP% y TGox, y disminución del valor de AT. Para ello, se calcularon los respectivos coeficientes de correlación. Los resultados indicaron correlación significativa entre IP v/s CP, TGox y AT: $r=(0.90)$; $r= (0.88)$ y $r=(-0.87)$ respectivamente. En el caso de AGPH las correlaciones para estos mismos parámetros fueron IP v/s CP y TGox : $r=(0.93)$ y $r= (0.86)$ respectivamente. Para IP v/s AT no se obtuvo correlación significativa.

4. CONCLUSIONES

Las patatas críps fritas en AGPH, que tiene un porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados muy bajo, presentaron una enorme diferencia en la estabilidad oxidativa medida por diferentes parámetros químicos con respecto al mismo producto elaborado con AG, tanto durante el almacenamiento a 40 °C como a temperatura ambiente. Se confirmó con estos experimentos, la importancia que tiene en el desarrollo del proceso oxidativo la composición en ácidos grasos de la materia prima empleada como medio de fritura. En el caso del producto elaborado con AGPH, se sobrepasó largamente el período de vida útil de 60 días declarado por el fabricante, sin detectarse olor y sabor a rancio por el panel sensorial, incluso cuando el ensayo se realiza a 40°C.

Durante el almacenamiento de patatas críps elaboradas tanto con AG como con AGPH, la evolución del deterioro oxidativo se encontró en el período de inducción, lo que se confirmó con el aumento del IP y TGox y la disminución del AT, obteniéndose buenas correlaciones entre estos parámetros.

El IP presentó la mejor relación con los resultados sensoriales, para la estimación de la vida útil de patatas críps elaboradas con AG, lo que permitiría calcular su durabilidad a temperatura ambiente a partir de los datos obtenidos a 40°C. La detección de olor y sabor rancio por el panel sensorial se alcanzó en el período de inducción de la oxidación, con niveles de IP de 40 meq O₂/kg.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es parte del Proyecto FONDECYT N° 1981056.

Se agradece a las Empresas Nacionales, por haber proporcionado las muestras de patatas críps utilizadas en este estudio.

BIBLIOGRAFIA

- Aenor. (1991). Asociación española de normalización. Norma UNE 55037-73. Catálogo de normas UNE, Madrid.
- AOCS. (1993) Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society, Champaign, Illinois.
- Asap, T. y 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.
- ISO (1985) Animal and Vegetable fats and oils – Determination of Anisidine Value. ISO/TC, 34. International Standard Organization.
- Barrera-Arellano, D. y Esteves, W. (1992). Oxidative stability of potato chips determined by Rancimat. *JAOC*. **69**, 335-337.
- Cheftel, J.C. (1992) Oxidación de lípidos. In: Introducción a la bioquímica y Tecnología de alimentos. Editorial Acribia. Zaragoza, España, pp. 265-289.
- Dobarganes, M.C., Perez-Camino, M.C. y Marquez-Ruiz, G. (1989). Determinación de compuestos polares en aceites y grasas de fritura. *Grasas y Aceites*, **40**, 35-38.
- Dobarganes, M.C., Pérez-Camino, M.C. y Márquez Ruiz, G. (1988) High performance size exclusion chromatography of polar compounds in heated and non-heated fats. *Fat Sci Technol.* **90**, 308-311.
- Frankel, E.N. (1993) In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. *Trends Food Sci. Technol.* **4**, 220-225.
- Gemert Van, L.J. (1996). Sensory properties during storage of crisps and french fries prepared with sunflower oil and high oleic sunflower oil. *Grasas y Aceites*, **47**, 75-80.
- IUPAC (1987) Standard Methods for the analysis oils and fats and derivatives, 7th edition, Pergamon Press, Oxford, England.
- Lahtinen, R.M., Wester, I. y Niemela, J.R.K. (1996). Storage stability of crisps measured by headspace and peroxide value analyses. *Grasas y Aceites*, **47**, 59-62.
- Masson, L. y Mella, M.A. (1985). Materias grasas de consumo habitual y potencial en Chile. Editorial Universitaria, Santiago, Chile.
- Masson, L., Robert P., Romero N., Izaurieta, M., Valenzuela S., Ortiz, J. y 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**, 273-281
- Masson, L., Robert P., Izaurieta, M., Romero N. y Ortiz, J. (1999) Fat deterioration in deep fat frying of french fries potatoes at restaurant and food shop sector. *Grasas y Aceites*, **50**, 460-468.
- Masson, L., Urra, C., Izaurieta, M., Ortiz, J., Robert P., Romero N. y Wittig, E. (2001) Estabilidad de patatas críps sometidas a diferentes condiciones de almacenamiento. *Grasas y Aceites*, **52**, 175-183.
- Martin-Polvillo, M., Marquez-Ruiz G., Jorge, N., Ruiz-Mendez, M.V. y Dobarganes, M.C. (1996). Evolution of oxidation during storage of crisps and french fries prepared with sunflower oil and high oleic sunflower oil. *Grasas y Aceites*, **47**, 54-58.
- Marquez-Ruiz G., Martin-Polvillo, M. y Dobarganes, M.C. (1996). Quantitation of oxidized triglyceride monomers and dimers as a useful measurement for early and advanced stages of oxidation. *Grasas y Aceites*, **47**, 48-53.
- Marquez-Ruiz, G., Martin-Polvillo, M., Jorge, N., Ruiz-Méndez., M.V. y Dobarganes, M.C. (1999). Influence of used frying oil quality and natural tocopherol content on oxidative stability of fried potatoes. *J.A.O.C.S.* **76**, 421-425.
- Min, D.B. y Schweizer, D.Q. (1983). Lipid oxidation in potato chips. *JAOC*, **60**, 1662-1669.
- Ong, A.S.H. y Choo, Y.M. (1997). Carotenoids and tocopherols from palm oil. In Natural Antioxidants. Edited by F.Shahidi. Cap.8, pag 133- 149, AOCS Press Champaign Illinois USA.
- Petukhov, I., Malcolmson, L.J., Przybylski, R. y Armstrong L. (1999). Storage stability of potato chips fried in genetically modified canola oils. *JAOC*, **76**, 889-896.
- Raoux, R., Morin, O. y Mordret, F. (1996). Sensory assessment of stored french fries and crisps fried in sunflower and high oleic sunflower oils. *Grasas y Aceites*, **47**, 63-74.
- Reglamento Sanitario de los Alimentos. Ministerio de salud. Diario Oficial de la República de Chile, Mayo de (1997).
- Sebedio, J.L., Dobarganes, M.C., Márquez, G., Wester, I., Christie, W.W., Dobson, G., Zwobada, F., Chardigny, J.M., Mairrot, Th. y Lahtinen, R. (1996) Industrial production of crisps and prefried french fries using sunflower oils. *Grasas y Aceites*. **47**, 5-13.
- Speek, A.J., Schrijver, J. y Schreurs, W.H. (1985). Vitamin E composition of some seed oils as determined by high-performance liquid chromatography with fluorimetric detection. *J. Food Sci.* **50**, 121-124.
- Warner, K., Orr, P., Panot, L. y Glynn, M. (1994). Effects of frying oil composition on potato chip stability. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **71**, 1117-1121.

Recibido: Febrero 2001
 Aceptado: Junio 2001