

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. Optimización de métodos analíticos

IV.1.1. Extracción de la grasa en patatas fritas y productos de aperitivo fritos

Se realizó una búsqueda bibliográfica sobre este tipo de extracción y se observó una gran disparidad de métodos aplicados para extraer la fracción lipídica de los productos de aperitivo y patatas fritas. En algunos casos se propuso una extracción por presión (Min y Schweizer, 1983; Plessis y col., 1999), pero se consideró que este sistema podría no extraer ciertos compuestos más unidos a la matriz de la patata. Como alternativa, otros autores realizaron la extracción con disolventes apolares como el éter de petróleo (Lolos y col., 1999) o el hexano (Gordon y Kouriska, 1995). Por otro lado, también se han utilizado mezclas de disolventes con mayor polaridad como cloroformo/metanol (Keijbets y col., 1985; Lake y Scholes, 1997) o hexano/isopropanol (Lahtinen y col., 1996).

Se descartó la extracción con un único disolvente apolar, porque con ello podría disminuir la recuperación de ciertos compuestos polares de interés analítico como los peróxidos o algunos componentes aldehídicos o cetónicos.

Se decidió realizar la extracción según el método de Folch y col. (1957), modificado en función de las matrices estudiadas. En las pruebas iniciales se observó un problema de separación de fases, y en consecuencia, una presencia de agua en el extracto final en forma de emulsión. Entre las posibles causas se consideró la presencia de proteínas del producto frito en el extracto final, ya que dichas proteínas debido a sus características anfóteras podrían facilitar la retención de agua y la turbidez del extracto.

Por ello, el problema se abordó realizando diferentes modificaciones en puntos críticos de la extracción que pudiesen mejorar la separación de las fases, destacando:

1. Modificación del disolvente. La fase final de reextracción, se realizó con cloroformo únicamente en lugar de usar la mezcla cloroformo/metanol (2:1, v/v), para favorecer la separación de fases.

2. Modificación de la relación fase orgánica/fase acuosa y de la concentración de cloruro sódico. Folch y col. (1957) consideran que la relación idónea entre fase orgánica/fase acuosa es de 5:1 (v/v) y utilizan agua o una solución salina en el proceso de decantación o de centrifugación. Se ensayaron diferentes proporciones de extracto orgánico/ solución salina y diferentes concentraciones de cloruro sódico, entre 1-10 % (p/v), considerándose finalmente que la concentración de cloruro sódico del 8 % (p/v) y la relación 4:1 (v/v) entre extracto orgánico/solución salina eran las más idóneas.
3. Utilización de filtros específicos. Se ensayaron diferentes tipos de filtro, pero finalmente se comparó un filtro Whatman N°1 con un filtro Whatman N°42. Este último se caracteriza por una elevada capacidad de retención de partículas muy finas debido a su diámetro de poro, y por tanto, por retener las proteínas que se encuentren formando precipitados coloidales. Se observó que la turbidez presente en el extracto lipídico final no era debido a la presencia de precipitados coloidales de proteínas y, por tanto, se utilizó el papel de filtro Whatman N°1 que presenta una mayor velocidad de filtración.

Método final

Se pesan 70 g de muestra a analizar, patata frita o producto de aperitivo frito, realizando una pretritadura durante 10 s en una trituradora (Waring Comercial Blender, Orlando, FL, USA) y se transfiere a un recipiente de vidrio especial para extracción (GS 50, Kinematica, Lucerne, Suiza), donde se adicionan 350 mL de cloroformo/metanol (2:1, v/v) y la mezcla se homogeniza a 20000 r.p.m. durante 40 s usando un homogenizador Polytron PT 3100 (Kinematica, Lucerne, Suiza).

El extracto se decanta y se filtra a través de un papel de filtro Whatman N°1 y el residuo es reextraído dos veces más: la primera con 250 mL de cloroformo/metanol (2:1, v/v) y una segunda con 100 mL de cloroformo.

Una vez el extracto ha sido filtrado y recogido en un matraz Erlenmeyer, es dividido en tubos de centrifuga de 100 mL donde se le adicionan 20 mL de una solución de cloruro sódico (NaCl) al 8 % (p/v), en una relación extracto/solución de NaCl (4:1, v/v), se agita y se centrifuga a 2200 r.p.m. (400 g) durante 20 min.

Después se separa inmediatamente la fracción clorofórmica de la parte acuosa con una jeringa. La parte orgánica de cada tubo se trasvasa a un matraz Erlenmeyer de 1 L y se añaden 100 g de sulfato sódico anhidro. Después de 15 min, la mezcla es filtrada por un filtro Whatman nº1 y recogida en un matraz esférico, donde se recogen también 20 mL de cloroformo utilizados para lavar el filtro.

A continuación, el disolvente orgánico se evapora en un evaporador rotatorio al vacío, a 35 °C, y el matraz con la fracción lipídica extraída se guarda durante toda la noche en un desecador al vacío (10 mmHg) para acabar de evaporar el disolvente residual. La fracción lipídica así obtenida fue repartida en diferentes viales y guardada a -20 °C hasta el momento de ser analizada.

IV.1.2. Determinación de la viscosidad

La viscosidad es una medida de la resistencia al deslizamiento, debida a una fricción interna que, en los aceites y grasas, es una propiedad relacionada con la estructura molecular de los triacilgliceroles y ácidos grasos que los forman. De forma general, puede decirse que (Bockisch, 1998):

- [1] La viscosidad desciende con un incremento en la insaturación, sin embargo el primer doble enlace disminuye mucho más la viscosidad que los subsiguientes.
- [2] Los aceites o grasas que contienen una gran proporción de ácidos grasos de peso molecular bajo son menos viscosos que los de grado de insaturación equivalente pero que contienen una proporción mayor de ácidos grasos de elevado peso molecular.
- [3] Este parámetro físico aumenta en aceites altamente polimerizados, respecto a los correspondientes aceites frescos. Por ello, es un parámetro interesante para el control de la alteración del aceite o grasa de fritura, ya que durante el proceso de fritura tiene lugar el proceso de polimerización de los triacilgliceroles, aumentando la viscosidad del medio de fritura.
- [4] La viscosidad de los aceites es inversamente proporcional a la temperatura, por ello para el control de la misma, es importante regular la

temperatura de medida para obtener unos datos representativos y una buena precisión.

Diversos autores (Masson y col., 1997; Bracco y col., 1981) han observado una buena correlación entre el incremento en la viscosidad y la formación de polímeros en los aceites o grasas de fritura. Por esta razón, se llevó a cabo esta determinación utilizando un viscosímetro Mettler RM 180 Rheomat (Columbia, OH, USA), el cual determina la viscosidad mediante la aplicación de una fuerza de cizalla sobre un fluido.

- En primer lugar, se consideraron los posibles comportamientos del fluido y se definió el intervalo en el cual su comportamiento era newtoniano. En las condiciones ensayadas, se consideró que el fluido presentaba un comportamiento newtoniano en aquel intervalo en el cual el valor de la viscosidad se mantenía constante aunque se variara la velocidad de cizalla. Para ello, en 6 aceites con grados de alteración diferente, se probaron diferentes velocidades de cizalla a temperatura constante y se observó que en todos los casos el comportamiento era newtoniano a velocidades de cizalla entre 120-250 (1/s).
- Posteriormente se definió una velocidad de cizalla de 180 (1/s) situada en el centro del intervalo de comportamiento newtoniano y una temperatura de trabajo ideal de 45 °C que se encuentra por encima del punto de fusión de los aceites a analizar.

Se realizó una primera precisión de la determinación de viscosidad (Tabla 23).

Tabla 23. Precisión inicial de la determinación de la viscosidad en una mezcla oleína de palma/ aceite de girasol (30:70, v/v).

Mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (30:70, v/v)	
Media	0,033 ^a
CV	3,5

^a Pa.s.

CV: Coeficiente de variación (%); n=8.

Posteriormente, se normalizaron las condiciones de control de la temperatura para mejorar la precisión del método, para ello se operó como sigue:

- [1] Se utilizó un baño de precisión con termostato de inmersión digital ($\pm 0,02$ °C).
- [2] Se definió un tiempo de homogeneización del aceite (mediante la colocación del vial en un baño durante 20 min a 45 °C y agitación cada 5 min).
- [3] La determinación de la viscosidad se realizó cuando la temperatura medida por el sensor del viscosímetro se encontraba estabilizada a 45 °C.

Después de esta optimización de las condiciones de trabajo se obtuvo una mejora de la precisión que se observa en la Tabla 24.

Tabla 24. Precisión final de la determinación de la viscosidad en una mezcla de oleína de palma/aceite de girasol 30:70(v/v).

	Mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (30:70, v/v)
Media	0,038 ^a
CV	1,9

^aPa.s.

CV: Coeficiente de variación (%); n=8.

Método final

Se sitúa el vial de aceite durante 20 min en el baño de precisión a 45 °C y se agita cada 5 min, posteriormente se vierte el aceite en la camisa metálica del viscosímetro hasta cubrir su sensor de temperatura. Se definen las condiciones de trabajo del instrumento a una velocidad de cizalla de 180 (1/s) y a temperatura de lectura constante (45 °C).

IV.1.3. Determinación de la constante dieléctrica

La constante dieléctrica es la capacidad de transferir energía eléctrica de un determinado medio en comparación con el vacío. Se trata de una medida física que se puede realizar mediante un instrumento como el Food Oil Sensor, modelo NI-21B (Northern States Instrument Corp., Lino Lakes, MN, USA), adaptado especialmente para la medida rápida en aceites. Ciertos autores (El-Shami y col., 1992; Al-Kahtani, 1991) consideran este método, de elevada sencillez, como un posible análisis de rutina en sustitución de la determinación de los compuestos polares, método oficial de control, debido a una buena correlación entre ambos métodos.

Cuando los aceites de fritura se descomponen térmicamente se producen procesos oxidativos e hidrolíticos responsables del aumento de la constante dieléctrica. A medida que el número de moléculas polares aumenta, la constante dieléctrica del aceite o grasa también se incrementa. Al mismo tiempo, la calidad del aceite de fritura disminuye proporcionalmente (Heinn y col., 1998).

El pocillo para la colocación de la muestra es calentado hasta 53,3 °C mediante una resistencia eléctrica interna y permitiendo realizar las lecturas a una temperatura constante. En el pocillo existe un sensor que mide la reactancia capacitativa del medio y la expresa como la constante dieléctrica (unidades arbitrarias FOS) que como ya hemos comentado estará relacionada con el grado de alteración. El procedimiento necesita usualmente algunos ajustes porque la lectura está influenciada por muchos factores, intrínsecos de la composición de la grasa, o externos como el contenido de agua. Generalmente, los aceites más saturados suelen tener un valor más bajo que los aceites más insaturados (White, 1991).

Se trata de un método de fácil aplicación ya que consiste simplemente en la colocación de una cantidad de aceite en un receptáculo, que posee un sensor en su parte inferior (Figura 33).



Figura 33. Esquema del instrumento FOS NI-21B utilizado en la determinación de la constante dieléctrica.

El procedimiento según el manual consiste en:

- [1] Encender el instrumento 30 min antes de la medición para que el circuito eléctrico se estabilice. Este encendido debe realizarse con el pocillo/sensor sin muestra.
- [2] Para calibrar el instrumento se utilizan 2 aceites de calibración, que son unas parafinas con valores de referencia 0,00 y 4,00 que permiten ajustar el instrumento dentro del intervalo de trabajo, mediante el botón regulador.
- [3] Una vez calibrado el instrumento y limpio el sensor mediante un papel secante, se sitúa en el pocillo el aceite que se utiliza como referencia (en nuestro caso, como recomienda la bibliografía consultada, se utiliza el aceite fresco).
- [4] Se sitúa el aceite, y se espera a la estabilización de la temperatura, cuando se ilumina la luz de medición (*Test Light*). Se ajusta a cero mediante el regulador (*Zero knob*) hasta la aparición de 0,00 en la pantalla de lectura.
- [5] El instrumento está entonces preparado para realizar la lectura.
- [6] Se limpia el sensor y se sitúa la muestra a analizar. Una vez la luz de medición (*Test Light*) se ilumina, se pulsa el botón de medición (*Test button*) y se esperan 40 s para la estabilización de la temperatura del

sensor y se anota el resultado de la lectura que aparezca en el visor digital.

Se determinó la precisión con tres tipos de aceite para realizar una primera evaluación del método. Los resultados obtenidos se recogen a continuación (Tabla 25).

Tabla 25. Precisión inicial de las determinaciones de la constante dieléctrica en diferentes aceites.

	Tipo de aceite		
	Mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (30:70, v/v)	Oleína de palma	Aceite de girasol
Media	0,37 ^a	1,74	0,25
CV	37,4	4,0	10,6

^a unidades arbitrarias FOS.

CV: Coeficiente de variación (%); n=8.

Los resultados iniciales obtenidos presentan una elevada variabilidad, y por tanto, una mala precisión. Para aumentar la repetibilidad de los resultados se realizaron una serie de pruebas para saber que factores influyen en esta medida:

[1] *Influencia del tiempo de estabilización.*

En los estudios realizados, se observó una gran variabilidad en los valores de lectura (unidades FOS) y como a partir de diferentes ensayos se observó que el valor de un mismo aceite va derivando con el tiempo. Se determinó, con los tres tipos de aceites, la precisión con 8 alícuotas de cada muestra recogiendo los datos cada 2 min y medio. El valor que daba una precisión mayor se obtenía entre los 2,5 y 10 min de haber depositado el aceite en el sensor (Tabla 26). También es conveniente que el aparato esté encendido 45 min en lugar de 30 antes del inicio de las lecturas para conseguir valores más estables.

Tabla 26. Precisiones determinadas para el estudio de la influencia del tiempo de estabilización sobre la determinación de la constante dieléctrica.

	Tipo de aceite												
	Mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (30:70, v/v)					Oleína de palma					Aceite de girasol		
	0 min	2,5 min	5 min	7,5 min	10 min	0 min	2,5 min	5 min	7,5 min	10 min	0 min	2,5 min	5 min
Media	0,78 ^a	0,71	0,70	0,69	0,68	1,92	1,83	1,82	1,82	1,81	2,58	2,61	2,62
CV	16,2	9,8	9,8	9,0	7,6	1,9	1,4	1,4	1,3	1,1	2,9	2,1	2,2

^a unidades arbitrarias FOS.

CV: Coeficiente de variación (%); n=8.

[2] *Influencia de la temperatura.*

La temperatura es un factor determinante que afecta en gran medida a la constante dieléctrica. El aumento de temperatura disminuye la densidad del aceite presentándose un menor número de moléculas por unidad de volumen, y por tanto, una menor interacción con el campo magnético (Carey y Hayzen, 2001). Debido a esto, se realizan dos pruebas respecto a la temperatura:

- Se calienta la muestra de aceite a una temperatura superior a la del sensor (53,3 °C) sin obtener una mayor repetibilidad (resultados no presentados), descartándose esta opción.
- Los diferentes aceites de fritura a analizar (mezcla de oleína de palma/aceite de girasol, oleína de palma y aceite de girasol) y sus correspondientes aceites frescos son divididos en alícuotas que se sitúan en viales de 2,5 mL. Cada vial corresponde a una alícuota que se calienta durante el mismo tiempo (5 min) a la temperatura constante de 40 °C para que se encuentre en estado líquido y homogéneo en el momento del análisis. Con ello, se intenta controlar al máximo la temperatura de trabajo.

[3] *Influencia de la corriente eléctrica.*

Mediante la conexión del instrumento de medida a un sistema de alimentación ininterrumpida se descartó que posibles oscilaciones de la red eléctrica pudieran ser la causa de la baja precisión observada para algunas muestras.

[4] *La deriva del aparato.*

Como ya se ha comentado anteriormente, la utilización continuada del instrumento permitió observar una pequeña deriva, (reconocida finalmente por el fabricante, Northern Instruments). El fabricante para corregir dicha deriva nos recomendó realizar la lectura de aceites de calibración (aceites de referencia del instrumento) con una determinada frecuencia. A modo de prueba se realiza una lectura del aceite de calibración (0,00) cada 30 min y se estudió la deriva de la lectura.

[5] *Influencia de la presencia de aire en la muestra de aceite.*

Para eliminar la presencia de burbujas en la muestra en el momento de la lectura, la muestra se situó durante 1 minuto en un baño de ultrasonidos antes de ser colocada en el sensor. Se observó una mejora de la precisión de las lecturas (datos no presentados).

Método final

Finalmente se acordó trabajar con el instrumento en continuo, encendiéndolo 45 min antes de su utilización. Para homogeneizar el contenido de los viales que contenían las muestras se atemperaron durante 5 min a 40 °C, se agitaron y se colocaron en un baño de ultrasonidos durante 1 minuto. Las lecturas se realizaron por triplicado (tras situar el aceite durante 2,5 min en el pocillo/sensor). Además, cada 30 min se realizó la lectura del aceite de referencia (aceite fresco) y se apuntó la lectura y el tiempo (para corregir *a posteriori* la deriva).

Mediante la determinación de la constante dieléctrica en 8 alícuotas de 5 tipos de aceites de fritura se estudió la precisión del método finalmente utilizado (Tabla 27).

Tabla 27. Precisiones finales de la constante dieléctrica para los diversos aceites en estudio.

	Tipo de aceite				
	Mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (30:70, v/v)	Oleína de palma	Aceite de girasol	Aceite de soja	Mezcla de manteca de palma/aceite de soja (50:50, v/v)
Media	0,28 ^a	0,35	1,30	0,40	0,32
CV	14,9	7,7	2,6	7,0	11,5

^a unidades arbitrarias FOS.

CV: Coeficiente de variación (%); n=8.

IV.1.4. Determinación del cociente entre el ácido linoleico y el ácido palmítico ($C_{18:2\ n-6}/C_{16:0}$)

El cociente ácido linoleico/ácido palmítico ($C_{18:2\ n-6}/C_{16:0}$) en aceites de fritura decrece debido a la descomposición de ácido linoleico por oxidación, y se considera este cociente un indicador del deterioro de la grasa o aceite. El perfil de ácidos grasos del medio de fritura puede ser modificado debido básicamente a dos posibilidades (Al-Kahtani, 1991): 1) al intercambio graso entre medio de fritura y producto frito; y 2) a la oxidación del sustrato.

Se trata, por tanto, de una forma de controlar los cambios en ácidos grasos en los aceites de fritura. Durante el proceso de fritura se destruyen principalmente AGI y, por tanto, se produce un aumento relativo de los AGS. Miller y White (1988) trabajando con aceite de soja recogen una disminución en los ácidos linoleico y linolénico y un incremento relativo del total de ácidos grasos saturados. En este estudio, se recoge una disminución de $C_{18:3\ n-3}$ mucho mayor que la disminución de $C_{18:2\ n-6}$, que fue relativamente pequeña.

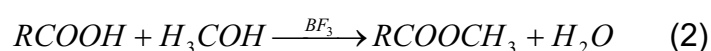
Obtención de los ésteres metílicos

La metilación se realiza según una doble reacción (Guardiola y col., 1994) que consiste en:

- Pesar una cantidad de aceite (alrededor de 100 mg en nuestro caso) en un tubo con tapón de rosca al cual se le añaden 2,5 mL de solución metanólica de metóxido sódico 0,5 N. Se introduce en un baño maría a ebullición durante 20 min, o hasta la obtención de una fase homogénea. Con esta primera etapa obtenemos una metilación de los ácidos grasos de los acilípidos (1) pero es incompleta ya que no se consigue la metilación de los ácidos grasos libres (AGL).



- Posteriormente se enfría el tubo antes de destaparlo y se añaden unas gotas de solución metanólica de fenolftaleína 1% (p/v). La solución ha de adquirir un color rosa. A continuación, se adicionan 3 mL de una solución metanólica de trifluoruro de boro (14% p/v) o cantidad suficiente hasta cambio del indicador a incoloro. Se tapa el tubo y se introduce en el baño maría en ebullición durante 15 min, en esta segunda etapa se acidifica el medio por adición de solución metanólica del complejo trifluoruro de boro-metanol y se produce la metilación de los AGL (2).



- Se enfría hasta 30-40 °C y posteriormente se añaden unos 3 mL de n-hexano Merck (Darmstadt, Alemania) y 4 mL de solución saturada de cloruro sódico (NaCl), se tapa y se agita 10 segundos. Se transfiere la fase superior hexánica mediante una pipeta Pasteur a un tubo de rosca (10x1 cm) y se añade sulfato sódico anhidro. Transcurrida una hora de contacto ya se puede proceder a la inyección del extracto en el cromatógrafo de gases.

Determinación cromatográfica

Los ésteres metílicos (EM) se inyectaron manualmente en un cromatógrafo Hewlet Packard 5890 Serie II (Palo Alto, CA, USA). El cromatógrafo estaba

equipado con un detector de ionización de llama, una columna capilar de 60 m x 0,25 mm, d.i., con 0,20 μm de espesor de recubrimiento interno de fase estacionaria 90% cianopropilsilicona + 10% cianopropilfenilsilicona (Supelco, Bellefonte, PA, USA).

Las condiciones cromatográficas usadas fueron:

-programa de temperatura de horno: 12 min a 155 °C, de 155 °C hasta 180 °C a 1,4 °C/min y 0,50 min a esta última temperatura; de 180 °C hasta 216 °C a 7,3 °C/min y 2 min a esta última temperatura; de 216 °C hasta 236 °C a 5,0 °C /min y 5,50 min a esta última temperatura.

-temperatura del inyector: 270 °C;

-temperatura del detector: 300 °C;

-presión de entrada: 30 psi;

-relación de partición: 1:30;

-volumen de inyección: 1 μl .

Optimización del método

Cuantificación de los ácidos grasos

Se realizaron unas pruebas iniciales para obtener el perfil de los ácidos grasos de los aceites sometidos a fritura. La cuantificación de los AG por normalización interna podría quedar sesgada ya que la disminución del % de un AG puede provocar el aumento del % de otros. Por tanto, se decidió realizar la cuantificación mediante el método del patrón interno.

- Elección de un patrón interno

Dicho patrón debía cumplir varias exigencias:

- [1] El patrón debe ser un ácido graso que no se encuentre en aceites vegetales.
- [2] No debía solaparse con otros picos del cromatograma y por tanto debía eluir en una zona del cromatograma con pocos picos puesto que

la cantidad de patrón a añadir era bastante importante debido a que se querían determinar ácidos grasos mayoritarios de los aceites.

[3] Debía ser un patrón que eluyera con un tiempo de retención similar a los ácidos grasos que se querían determinar.

[4] Debía ser un patrón utilizable en los diferentes tipos de aceites a analizar.

La búsqueda bibliográfica nos llevó hasta 4 posibles patrones internos, todos ellos ésteres metílicos de ácidos grasos saturados. Se realizaron unas primeras pruebas con los 4 posibles patrones internos, ésteres metílicos de: C_{7:0}, C_{17:0}, C_{19:0} y C_{23:0}.

El heptanoato de metilo (EM C_{7:0}) fue descartado en un primer momento ya que es un ácido graso relativamente volátil y que eluye al inicio del cromatograma.

El heptadecanoato de metilo (EM C_{17:0}) es un compuesto que ha sido utilizado anteriormente como patrón interno (Márquez-Ruiz y Dobarganes, 1996b; O'Keefe y col., 1993). Este compuesto eluye entre los ésteres metílicos de los 2 ácidos grasos que queremos determinar, ácidos palmítico y linoleico. Se observa que se solapa con ciertos picos minoritarios propios de las muestras a analizar, lo cual interfiere en la cuantificación, especialmente en el aceite de girasol degradado.

Cossignani y col., (1998) proponen el nonadecanoato de metilo (EM C_{19:0}) como patrón, pero se observa que en nuestras muestras se solapa con ciertos picos minoritarios que forman parte de la muestra a analizar. Al igual sucede con el tricosanoato de metilo (EM C_{23:0}).

Los cromatogramas de productos fritos originan gran cantidad de picos minoritarios que pueden impedir una correcta cuantificación, por ello se decidió viendo el perfil de los diferentes aceites y las condiciones cromatográficas utilizadas, buscar patrones que eluyeron en la zona inicial-media del cromatograma, y por ello se ensayó el pentadecanoato de metilo (Yoshida y col., 2001; Gardner y col., 1992) y se observó que reunía unas buenas condiciones para realizar las funciones de patrón interno. Una vez seleccionado el patrón, se

realizó un banco de diluciones según el factor de respuesta previsto y se definió la cantidad de patrón interno a adicionar.

- Preparación de la recta de calibrado

Se prepararon en ciclohexano, 12 mL de las siguientes soluciones de cada uno de los patrones: pentadecanoato de metilo, 80 mg/mL; palmitato de metilo, 50 mg/mL; y linoleato de metilo, 75 mg/mL. Una vez preparadas las soluciones se dividieron en 6 viales de 2 mL de capacidad. Mediante una pipeta automática especial para disolventes orgánicos se añadieron 10 mg de pentadecanoato de metilo a cada tubo de la recta de calibrado y cantidades crecientes de palmitato de metilo y linoleato de metilo (Tabla 28). En primer lugar, se añadieron el pentadecanoato y el palmitato de metilo y se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente durante toda la noche. A continuación, se añadieron los volúmenes correspondientes de la solución recién preparada de linoleato de metilo y se evaporó el disolvente mediante corriente de nitrógeno para evitar la oxidación del éster insaturado. Los tubos se taparon y se guardaron a -20 °C hasta el momento en que su contenido se redisolvió en 3 mL de n-hexano y se inyectó 1 µL de la solución en el cromatógrafo de gases para calcular la recta de calibrado.

Tabla 28. Cantidades de patrones (mg) añadidas a los diferentes tubos en los que se preparó la recta de calibrado.

Nivel de adición ¹	EM ² C _{15:0}	EM C _{16:0}	EM C _{18:2n-6}
1	10	4	6
2	10	8	12
3	10	20	30
4	10	40	60
5	10	50	75

¹ para cada nivel de adición se prepararon 3 tubos.

² EM: ésteres metílicos.

- Comprobación de purezas

Se calculó la pureza de cada uno de los patrones utilizados (pentadecanoato, palmitato y linoleato de metilo) mediante cromatografía de gases. Para ello se inyectaron por triplicado soluciones de 50 mg/mL de cada patrón en ciclohexano.

- Preparación de tubos de metilación

Paralelamente a la preparación de la curva de calibrado, se prepararon n-tubos que contenían la misma cantidad de pentadecanoato de metilo que los tubos preparados para la recta de calibrado. En estos tubos se realizó la derivatización de los ácidos grasos de las n-muestras a ésteres metílicos. Con esta preparación simultánea, se pretendió evitar errores de dispensación del patrón interno.

Método final.

Se pesan unos 100 mg del aceite a analizar en un tubo 1x10 cm con tapón de rosca donde se encuentra el patrón interno y se realiza la doble metilación según se ha descrito anteriormente; a continuación se determina el contenido en $C_{18:2n-6}$ y $C_{16:0}$ según las condiciones cromatográficas comentadas anteriormente en la pág. 155. Se calcula el cociente ácido linoleico/ ácido palmítico.

Tabla 29. Precisión de la determinación del cociente $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$ en mezcla de oleína de palma/aceite de girasol 30:70(v/v).

	Mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (30:70, v/v)
Media	1,29 ^a
CV	1,0

^a adimensional.

CV: Coeficiente de variación (%); n=8.

IV.1.5. Determinación del índice de yodo

La determinación del índice de yodo en grasas y aceites se basa en la fijación del halógeno en los dobles enlaces de los ácidos grasos, bajo condiciones

controladas para conseguir una reacción estequiométrica. Con este parámetro se mide el grado de insaturación de la grasa. El procedimiento general implica la adición de un exceso de un halogenuro de yodo a la muestra, reducción de este exceso con yoduro potásico y, por último, valoración del yodo formado con solución patrón de tiosulfato, empleando engrudo de almidón como indicador. Existen diferentes métodos para la determinación del índice de yodo, pero el método más utilizado y referenciado de todos es el método de Wijs cuyos resultados se aproximan mucho a los valores teóricos de las grasas que prácticamente sólo contienen enlaces dobles no conjugados. Por ello, tras la revisión bibliográfica se decidió utilizar el método de Wijs para la determinación del índice de yodo.

En un inicio, se ensayaron los métodos propuestos por la CEE y la AOCS. El método oficial de la CEE para la determinación del índice de yodo en aceites de oliva (DOCE, 1991) consiste en una modificación del método de Wijs que sustituye tetracloruro de carbono por una mezcla de ciclohexano y ácido acético (1:1, v/v). Con esta sustitución se evita el CCl_4 que es un disolvente de elevada toxicidad.

Por su parte, el método recomendado por la AOCS utiliza el tetracloruro de carbono que debido a sus características químicas mejora la visualización del punto final. Este método recoge una tabla donde se define con mayor exactitud el peso de muestra en función del índice de yodo previsto (pesos obtenidos a partir de un amplio estudio interlaboratorio). Por estos motivos y después de unas pruebas previas se eligió dicho método.

Método final

La determinación del índice de yodo en grasas y aceites se realizó según el método de Wijs AOCS Cd1-25 (ver anexo VI.2).

La precisión de este método analítico se determinó a lo largo del tiempo que duró el proyecto mediante el análisis de tres aceites diferentes por parte de dos analistas diferentes (Tabla 30).

Tabla 30. Precisión de la determinación del índice de yodo según el método AOCS Cd 1-25 realizada por diferentes analistas en diferentes aceites.

	Tipo de aceite		
	Mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (30:70, v/v)	Oleína de palma	Aceite de girasol
	Analista 1	Analista 2	Analista 2
Media	95,3 ^a	54,1	105,0
CV	4,6	1,1	0,9

^a cg de I₂ absorbido/g de muestra.

CV: Coeficiente de variación (%); n=8.

IV.1.6. Determinación del índice de acidez

Es una técnica sencilla que da una idea de la acidez libre. El incremento del índice de acidez en los aceites de fritura es consecuencia de la presencia de agua proveniente del producto que se fríe, que junto a las elevadas temperaturas de la fritura, favorecen la reacción de hidrólisis de los triacilglicerol dando lugar a ácidos grasos libres. El aumento de acidez se ve acentuado cuando la renovación de aceite no es suficiente.

El índice de acidez se define como el número de miligramos de hidróxido potásico necesarios para neutralizar los ácidos libres de 1 g de muestra, mientras el grado de acidez se expresa en % de ácido oleico libre. Su medida se realiza volumétricamente y existen diferentes métodos químicos y físicos (especialmente potenciométricos) normalizados para la determinación del punto final, dicho índice es el más frecuentemente utilizado por las empresas participantes en este estudio para el control de calidad del medio de fritura durante el proceso de fabricación.

Se aplicó inicialmente el método oficial de análisis de la CEE (Reglamento 2568/91) para la determinación de la acidez en aceites de oliva y, una vez realizados los primeros análisis y calculada la precisión del método (Tabla 31), se observó un inconveniente:

- El disolvente es una mezcla de éter dietílico y etanol 95%, en proporción de volumen 1:1. Esta mezcla presenta el inconveniente de interferir en la nitidez del viraje del indicador ácido-base (fenoftaleína), especialmente en los aceites de coloración más oscura.

Tabla 31. Precisión obtenida para la determinación del grado de acidez (método oficial de la CEE).

	Mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (30:70, v/v)
Media	0,22 ^a
CV	2,9

^a % de ácido oleico.

CV: Coeficiente de variación (%); n=8.

Se realiza una nueva revisión y se ensaya el método recomendado por la AOCS (Cd 3d-63) donde la utilización de la mezcla de alcohol isopropílico y tolueno a partes iguales mejora la disolución del aceite y favorece la definición del punto final mediante el indicador fenoftaleína. Además en este método, se realiza un blanco con los disolventes, que se resta posteriormente del resultado de la muestra a analizar. Estas variaciones aumentan la precisión de dicho método (Tabla 32) y se opta por sustituir el método oficial de la Comunidad Europea (CEE) por el método recomendado por la AOCS.

Tabla 32. Precisión de la determinación del grado de acidez, según el método recomendado por la AOCS.

	Mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (30:70, v/v)
Media	0,19 ^a
CV	1,7

^a % de ácido oleico.

CV: Coeficiente de variación (%); n=8.

IV.1.7. Determinación de la absorción espectrofotométrica al ultravioleta

Se trata de una técnica simple y rápida para evaluar el grado de oxidación lipídica. Consiste en la medida de los compuestos conjugados formados mediante la lectura espectrofotométrica en los intervalos de longitudes de onda de 230-235 nm y 260-280 nm. Este método ha sido extensamente utilizado para la monitorización de la oxidación lipídica de ácidos grasos poliinsaturados (PUFA) en aceites vegetales, de pescado y en muestras biológicas (Frankel y col., 1996a; Jialal y Devaraj, 1996; Moore y Roberts, 1998; Puhl y col. 1994; Wanasundara y Shahidi, 1996; White, 1995). Se trata de una medida totalmente condicionada por la naturaleza del aceite a analizar, ya que depende claramente de su composición en ácidos grasos y de los productos de oxidación que se puedan generar a partir de ellos. Algunos autores (Baron y col., 1997; Corongiu y Banni, 1994) han observado en aceites vegetales que con la segunda derivada de la lectura espectrofotométrica se obtiene mayor selectividad y sensibilidad que con la lectura espectrofotométrica directa. Las medidas de la absorbancia al UV entre 265–270 nm y a 280 nm son menos utilizadas en aceites vegetales, pero se relacionan con la oxidación secundaria, que origina la formación de productos cetónicos y aldehídicos con dobles enlaces conjugados que presentan máximos de absorción a dichas longitudes de onda (White, 1995; Galanos y col., 1968; Wolff, 1968). Dado que las grasas y aceites que van a utilizarse (aceite de girasol, oleína de palma, aceite de soja) presentan gran diferencia en su composición en ácidos grasos se decidió inicialmente medir la absorción de las grasas a 232, 270 y 280 nm como una forma simple y rápida de medir la oxidación lipídica de las diferentes muestras.

Método final

La determinación se realiza según el método oficial de análisis recogido en el Reglamento de la CEE (Reglamento 2568/91) relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis.

Se pesan, en un matraz aforado de 10 mL, 60 mg de aceite refinado, que posteriormente se disuelven en ciclohexano de calidad para espectrofotometría (UV-IR) y se completa el volumen hasta el enrase. En cubeta de cuarzo de 1 cm

de espesor, se mide la absorbancia a 232 nm, 270 nm y a 280 nm utilizando ciclohexano UV-IR como referencia. La lectura debe estar comprendida entre 0,1 y 0,8 unidades de absorbancia; en caso contrario se repetirá la medida, bien diluyendo convenientemente o procediendo a una nueva pesada.

$$K_{\lambda} = E^{1\%}_{1\text{cm } \lambda} = A_{\lambda}/ce$$

$E^{1\%}_{1\text{cm } \lambda}$ = extinción específica a la longitud de onda λ .

A_{λ} = absorbancia leída en el espectrofotómetro a la longitud de onda λ .

c = concentración grasa de la disolución en g/100 mL.

e = espesor en cm de la cubeta.

A continuación, se recogen los resultados de la determinación de la precisión del método realizado por diversos analistas y en diversos aceites.

Tabla 33. Precisión de la determinación de la absorción al ultravioleta según el método recomendado por la CEE.

	Tipo de aceite								
	Mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (30:70, v/v)			Oleína de palma ^a			Oleína de palma		
	Analista 3			Analista 4			Analista 5		
	K ₂₃₂	K ₂₇₀	K ₂₈₀	K ₂₃₂	K ₂₇₀	K ₂₈₀	K ₂₃₂	K ₂₇₀	K ₂₈₀
Media	4,88 ^b	1,54	1,14	3,02	0,64	0,55	5,05	0,93	0,74
CV	2,8	1,4	1,8	2,9	1,3	1,2	2,8	1,3	1,8

^a Las oleínas de palma analizadas pertenecen a diferentes muestras de fritura y a diferentes lotes.

^b Extinción específica a la longitud de onda.

CV: Coeficiente de variación (%); n=8.

IV.1.8. Índice p-anisidina

Los peróxidos en un aceite oxidado son inestables, por lo que se descomponen en varios compuestos, entre los que destacan mayoritariamente los de naturaleza carbonílica. Esta descomposición se encuentra acelerada por la temperatura. Más concretamente, una serie de aldehídos se hallan entre los compuestos de

oxidación secundaria producidos durante la oxidación de los lípidos. El valor de p-anisidina es una medida del contenido aldehídico de un aceite, principalmente de 2,4-alcadienales y 2-alquenas. Diferentes autores (Grompone, 1991; Hopia y col., 1993) consideran el índice de p-anisidina como un buen parámetro para medir la formación de compuestos de oxidación secundaria en aceites vegetales.

El valor del índice de p-anisidina equivale por convenio a 100 veces la densidad óptica medida a 350 nm en una cubeta de 1 cm con una solución de 1 g de aceite en 100 mL de una mezcla de disolvente y reactivo, de acuerdo con el procedimiento descrito por la AOCS.

Según la bibliografía, es una determinación que se correlaciona bien con la formación de polímeros y compuestos polares (Thompkins y Perkins, 1999) y por ello se podría convertir en una buena técnica para el control de calidad rutinario de los aceites de fritura, debido a su sencillez y rapidez.

Método final

El método se realizó según las especificaciones del método AOCS Cd18-90 (ver anexo), en el cual el aceite o grasa se disuelve en isooctano y posteriormente se hace reaccionar con una disolución de p-anisidina en ácido acético, obteniendo unos productos de reacción que son medidos mediante lectura espectrofotométrica a 350 nm.

Tabla 34. Precisión de la determinación del índice de p-anisidina según el método de AOCS Cd18-90 realizado por diferentes analistas en diversos aceites.

	Tipo de aceite			
	Mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (30:70, v/v)	Oleína de palma	Aceite de girasol	Aceite de soja
	Analista 2	Analista 5	Analista 4	Analista 6
Media	15,1 ^a	4,7	20,8	16,7
CV	0,7	3,1	2,6	0,9

^a unidades del índice de p-anisidina.

CV: Coeficiente de variación (%); n=8.

IV.1.9. Índice del ácido tiobarbitúrico (ATB)

Se trata de un método analítico altamente sensible utilizado en determinados alimentos, para medir el contenido en ciertos productos secundarios de oxidación lipídica. Este método se basa en la reacción del malondialdehído y de otras sustancias reactivas frente al ácido tiobarbitúrico, para formar un derivado coloreado.

La determinación del índice del ATB se realizó según el método descrito por Grau y col. (2000a), con ciertas modificaciones. Este método se basa en una extracción acuosa en medio ácido; a continuación, una parte alícuota del extracto acuoso se hace reaccionar con el ATB; y se obtiene el espectro entre 400 y 650 nm, que se deriva 3 veces. Esta derivación permite aumentar la selectividad del método frente al malondialdehído. El método fue modificado para ajustarlo a la naturaleza de nuestras muestras.

- Se ensayó inicialmente este método del ATB con un peso de muestra de 0,5 g de aceite. Se analizaron muestras de aceite girasol, oleína de palma y de su mezcla y se observaron valores del índice de ATB muy bajos pero detectables en los aceites de fritura, y no detectables en los aceites frescos. Debido a estos valores se consideró necesario aumentar la cantidad de muestra hasta 2-5 g. No obstante, los valores obtenidos siguieron indicando una sensibilidad insuficiente del método.
- También se ensayó una modificación del volumen de hexano (mezcla de alcanos) debido a las características de composición del aceite y de esta manera favorecer la separación de fases entre el hexano y la solución de tricloroacético al 5% (p/v), sin obtener cambios significativos en la sensibilidad.
- También se determinó el índice de ATB en la fracción lipídica extraída de las patatas, encontrándose valores muy bajos.

Método final

Sobre 5 g de aceite se adiciona 1 mL de solución acuosa de EDTA al 0,3% y se agita hasta distribución homogénea de la muestra. Se añaden 10 mL de una solución de butilhidroxitolueno (BHT) en hexano al 0,8 % (p/v), 8 mL de una solución acuosa de tricloroacético (TCA) al 5 % (p/v) y se agita. La mezcla formada, se centrifuga durante 5 min a 4000 r.p.m. (725 g). Posteriormente, se separa la parte inferior acuosa y se traspasa a un matraz aforado de 10 mL. Se enrasa dicho matraz con una solución de ácido tricloroacético al 5 % (p/v). Posteriormente, se toman 3 mL de la solución contenida en el matraz aforado, se traspasan a un tubo (1x10 cm) y se adicionan 2 mL de una solución de ácido tiobarbitúrico (ATB) al 0,8 % (p/v). Paralelamente, se realiza un blanco con 3 mL de solución de TCA al 5% (p/v) y 2 mL de solución de ácido tiobarbitúrico (ATB) al 0,8 %. Se calientan los tubos a 70°C en un baño de agua con agitación durante 30 min exactos. Se enfría su contenido en un baño de hielo durante 5 min y se deja atemperar durante 45 min a temperatura ambiente. Se realizan las lecturas al espectrofotómetro mediante la tercera derivada del espectro a 521,5 nm.

Tabla 35. Precisión de la determinación del índice del ácido tiobarbitúrico en oleína de palma.

Oleína de palma	
Media	78,0 ^a
CV	12,1

^a µg de malondialdehído/ Kg de muestra.

CV: Coeficiente de variación (%); n=8.

IV.1.10. Polímeros de los triacilgliceroles.

Los polímeros son un grupo de compuestos muy representativo de la alteración termooxidativa, su determinación por cromatografía de exclusión molecular permite tener una idea general del grado de polimerización del aceite.

Esta determinación cromatográfica por exclusión molecular es un análisis fiable, simple y rápido, ya que sólo requiere disolver la muestra y realizar una

determinación cromatográfica que dura entre 10-30 min. La técnica cromatográfica se basa en la separación de los componentes según sus tamaños moleculares.

Su separación se realiza debido a la mayor retención de los componentes de menor tamaño molecular entre los poros de la fase estacionaria, ya que la fase estacionaria está formada por partículas de un tamaño de poro determinado. De este modo, un componente de la muestra que tenga un tamaño molecular pequeño entrará fácilmente dentro de los poros de las partículas de la fase estacionaria y quedará más tiempo retenido en la columna que un componente que posea un tamaño molecular mayor, que será más rápidamente eluido mediante la fase móvil.

Este método se considera muy adecuado para evaluar de forma fiable la alteración de las grasas de fritura, ya que presenta una muy buena correlación con la determinación de los compuestos polares por cromatografía en columna, debido a que la fracción mayoritaria de estos compuestos se encuentra formada por polímeros de TG.

Método final

La determinación se realiza siguiendo el método oficial 2508 de la *International Union Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) con ciertas modificaciones. La determinación de los polímeros de triacilgliceroles fue realizada en un cromatógrafo con detector de índice de refracción Agilent 1100 Series (Waldbronn, Alemania). Este método recomienda como fase estacionaria el uso de un gel compuesto por un copolímero de estireno-divinilbenceno. Se utilizaron dos columnas de Ultrastyrigel (Waters Associates, Milford, MA, USA) conectadas en serie a una temperatura de 35 °C. Las columnas fueron de 30 cm x 0,77 cm y 7 μm de diámetro de partícula y un tamaño de poro de 500 Å y 100 Å , respectivamente. La concentración de la muestra analizada fue de 50 mg de aceite/mL de tetrahidrofurano (THF). El volumen inyectado fue de 20 μl con el sistema de bucle entero y el flujo de 1 mL/min de THF como fase móvil. Bajo estas condiciones, el tiempo de análisis es de unos 20 min y el cromatograma obtenido se muestra en la Figura 34.

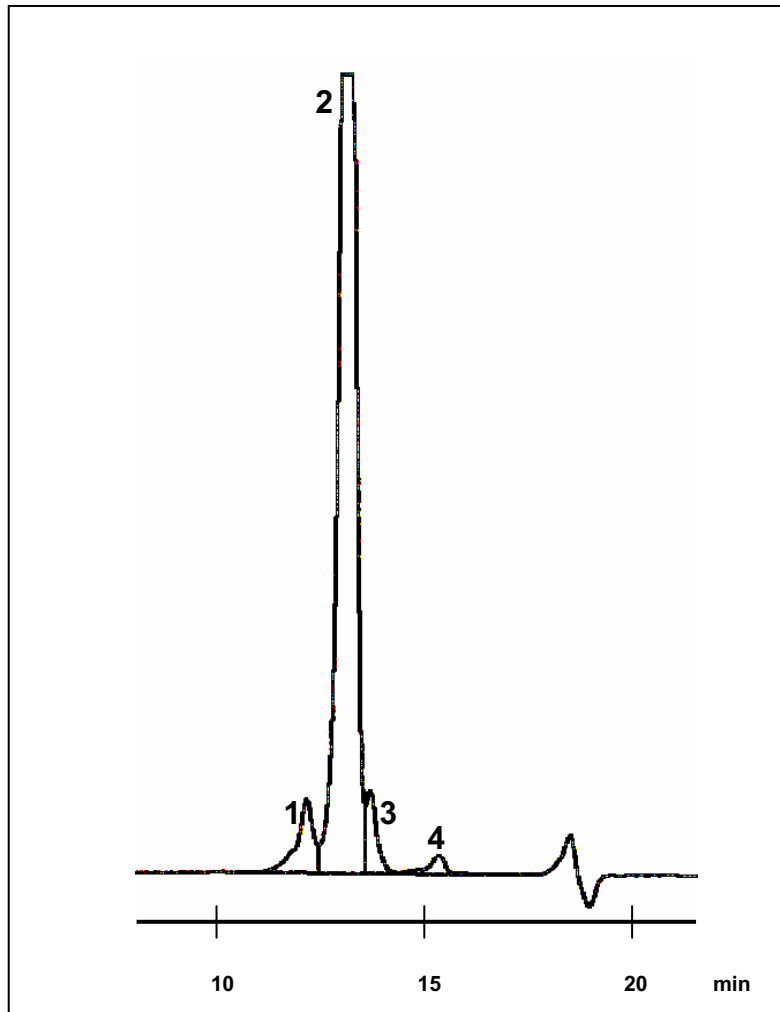


Figura 34. Parte representativa de un cromatograma obtenido por exclusión molecular a partir de una mezcla de oleína de palma y aceite de girasol (40:60, v/v) sometida al proceso de fritura (1:Polímeros de triacilglicerol, 2:Triacilglicerol, 3:Diacilglicerol, 4:Ácidos grasos libres y fracción insaponificable).

En el mismo análisis se cuantifica la concentración de diacilglicerol que tiene un interés complementario ya que nos da información sobre el estado hidrolítico del aceite o grasa analizada.

En la siguiente tabla se recoge la precisión inicial de la determinación realizada sobre la mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (30/70, v/v).

Tabla 36. Precisión inicial de la determinación del porcentaje de polímeros de los triacilglicerolés según el método 2508 de la IUPAC.

Mezcla de oleína de palma/ aceite de girasol (30:70, v/v)	
Media	2,60 ^a
CV	6,5

^aPorcentaje de polímeros de triacilglicerolés.

CV: Coeficiente de variación (%); n=8.

El cambio de integrador y la agitación diaria en un baño de ultrasonidos del disolvente utilizado favorecieron la mejor precisión de la determinación en diferentes aceites (Tabla 37).

Tabla 37. Precisión final de la determinación del porcentaje de polímeros de triacilglicerolés según el método 2508 de la IUPAC.

	Tipo de aceite	
	Oleína de palma	Aceite de girasol
Media	1,61 ^a	3,74
CV	4,1	1,4

^aPorcentaje de polímeros de los triacilglicerolés.

CV: Coeficiente de variación (%); n=8.

A continuación, se presentan los valores de la precisión para la determinación del porcentaje de diacilglicerolés (Tabla 38).

Tabla 38. Precisión de la determinación del porcentaje de diacilgliceroles según el método 2508 de la IUPAC.

	Tipo de aceite		
	Mezcla de oleína de palma/ aceite de girasol (30/70, v/v)	Oleína de palma	Aceite de soja
Media	4,31 ^a	6,43	1,99
CV	2,6	2,1	3,7

^a Porcentaje de diacilgliceroles.

CV: Coeficiente de variación (%); n=8.

IV.1.11. Determinación de hidroperóxidos lipídicos según el método colorimétrico del naranja de xilenol (NX)

La estabilidad de los productos fritos se encuentra afectada por la oxidación lipídica que produce compuestos de oxidación primaria y secundaria. Los compuestos de oxidación primaria, como los hidroperóxidos lipídicos (HPL) se forman en un estadio inicial de la oxidación lipídica.

Existen diversos métodos para evaluar la oxidación lipídica en alimentos a través de la determinación de hidroperóxidos lipídicos (HPL) (Dobarganes y Velasco, 2002). Entre ellos, los que utilizan técnicas espectrofotométricas que son simples, reproducibles y sensibles y que pueden ser aplicados para análisis de rutina. Este es el caso del método del naranja de xilenol (*Ferrous Oxidation-Xylenol Orange*, FOX) que se basa en la oxidación del Fe (II) a Fe (III) y posterior formación de complejo coloreado [Fe (III)-NX]. Este método ha sido aplicado por diversos autores en diversas matrices como carnes, grasas y aceites comestibles y filetes de pescado (Grau y col., 2000c; Eymard y Genot, 2003; Shantha y Decker, 1994; Nourooz-Zadeh y col., 1994).

El método inicialmente ensayado para determinar el contenido de HPL en la fracción lipídica extraída de diferentes productos (**método 1**) se basó en el propuesto por Grau y col. (2000c) El medio de reacción consistió en 500 µL de una solución acuosa de sulfato de amonio y hierro (II) hexahidratado 1 mM, 200

μL de una solución metanólica de ácido sulfúrico 0,25 M, 200 μL de una solución metanólica de naranja de xilenol 1 mM, 900 μL de metanol y 200 μL de etanol que contenía el extracto lipídico. Para disolver el extracto lipídico se sustituyó el metanol que se utilizaba en el método original por el etanol, ya que el metanol no disolvía completamente el extracto lipídico extraído de los productos fritos.

Cuando se adicionó la muestra disuelta en etanol al medio de reacción, se observó una clara turbidez incluso a muy bajas concentraciones de extracto lipídico, causando interferencias en las lecturas espectrofotométricas. Shantha y Decker (1994) observaron problemas similares de solubilidad cuando aplicaron el medio metanólico de reacción, descrito previamente por Jiang y col. (1991), en grasas y aceites. Sin embargo, cuando Grau y col. (2000c) aplicaron el método anteriormente descrito a un extracto metanólico de carne de pollo no encontraron problemas de turbidez. No obstante, hay que tener en cuenta que las soluciones de extracto lipídico del presente estudio tienen un contenido mucho mayor de lípidos.

Turbidez en el medio de reacción

Para solucionar la turbidez del medio de reacción se propuso una modificación del método (**método 2**), con un medio de reacción consistente en: 100 μL de una solución acuosa de sulfato de amonio y hierro (II) hexahidratado 5 mM, 200 μL de una solución metanólica de ácido sulfúrico 0,25 M, 200 μL de una solución metanólica de naranja de xilenol 1 mM, 1300 μL de metanol y 200 μL de diclorometano/etanol (3:2, v/v) que contenía el extracto lipídico.

Con este método, se intenta evitar la precipitación de componentes del extracto lipídico en el medio de reacción, reduciendo el contenido de agua a 100 μL , pero manteniendo la concentración de Fe (II) en el medio de reacción. No obstante, la reducción del contenido de agua produce una menor sensibilidad, especialmente cuando el contenido de agua en el medio de reacción es inferior de 100 μL . Además, en este método para disminuir la polaridad del medio de reacción se disolvió el extracto lipídico en diclorometano/etanol (3:2, v/v) en lugar de en etanol.

A pesar de la reducción de la polaridad, la turbidez se presentó a concentraciones de 0,5 y 0,6 mg de extracto lipídico/mL de medio de reacción con extractos lipídicos de productos de aperitivo fritos en oleína de palma y aceite de girasol, respectivamente. Las concentraciones de HPL a estas concentraciones de extracto lipídico se pueden encontrar por debajo de aquéllas que aseguran una absorbancia óptima (0,7-0,8) como recomienda Grau y col. (2000c). De este modo, para prevenir la precipitación de ciertos componentes lipídicos se disminuyó todavía más la polaridad del medio de reacción.

Efecto del ácido usado en el medio de reacción

Mientras algunos autores (Grau y col., 2000c; Eymard y Genot, 2003; Jiang y col., 1991; Hermes-Lima y col., 1995; Nourooz-Zadeh y col., 1996) utilizan ácido sulfúrico para acidificar del medio de reacción, otros como Shanta y Decker (1994) usan el ácido clorhídrico.

El efecto del ácido se evaluó en un medio de reacción similar al descrito por estos últimos autores que consistió en 100 μ L de una solución acuosa de sulfato de amonio y hierro (II) hexahidratado 5 mM, 200 μ L de una solución 0,5 M de ácido clorhídrico (HCl) o 0,25 M de ácido sulfúrico en cloroformo/metanol (7:3, v/v), 200 μ L de una solución metanólica de naranja de xilenol, 1300 μ L cloroformo/metanol (7:3, v/v), y 200 μ L de cloroformo/metanol (7:3, v/v) que contenían el extracto lipídico. Ocho alícuotas del extracto lipídico de aceite de girasol fueron usadas para valorar la precisión y sensibilidad de cada uno de los métodos.

En la determinación de HPL en productos de aperitivo fritos en aceite de girasol se observó una mayor sensibilidad en el medio de reacción cuando el ácido de elección fue el ácido sulfúrico, concordando con estudios previos donde se determinaron hidroperóxidos lipídicos en carne de pollo usando un método FOX en un medio de reacción sustancialmente diferente. Además, se obtuvo una mejor precisión para el ácido sulfúrico (CV=1,4 %, n=8, absorbancia a 560 nm/ concentración de muestra en el medio de reacción en mg/mL=0,88) respecto al ácido clorhídrico (CV=3,6 %, n=8, absorbancia a 560 nm/ concentración de muestra en el medio de reacción en mg/mL=0,56).

Efecto del disolvente usado como componente principal en el medio de reacción

Se ensayaron diversos medios de reacción compuestos principalmente de cloroformo:metanol (7:3, v/v), previamente usado por Burat y Bozkurt (1996) y Shanta y Decker (1994), diclorometano/metanol (2:3, 1:1, 3:2, 7:4, 2:1 y 7:3, v/v) y diclorometano/etanol (2:3, 1:1, 3:2, 7:4, 2:1 y 7:3, v/v). La capacidad de estos disolventes para prevenir la precipitación de compuestos lipídicos en el medio de reacción fue probada con extractos lipídicos de productos de aperitivo fritos en oleína de palma, ya que esta fracción lipídica suele contener una menor concentración de HPL, y por ello, se necesita una mayor concentración de extracto para obtener un valor de absorbancia óptima.

El disolvente adecuado para el medio de reacción debería disolver el extracto lipídico del producto de aperitivo y permitir el desarrollo de la reacción colorimétrica con elevada sensibilidad. Como ya hemos comentado, la disminución del volumen de agua a 100 μL y la disolución de la muestra en diclorometano:etanol (3:2, v/v) en vez de etanol no evitó la turbidez a elevadas concentraciones de extracto lipídico. Por tanto, la polaridad del medio de reacción fue disminuida mediante pruebas experimentales con mezclas de disolventes de menor polaridad que el metanol que fueron utilizadas en su lugar para completar el volumen final del medio de reacción hasta 2 mL.

Así, en este caso, el medio de reacción consistió en 100 μL de una solución acuosa de sulfato de amonio y hierro (II) hexahidratado 5 mM, 200 μL de una solución metanólica de ácido sulfúrico 0,25 M, 200 μL de una solución metanólica de naranja de xilenol 1 mM, 1300 μL del correspondiente disolvente y 200 μL del mismo disolvente conteniendo hidróperóxido de cumeno (CHP) o concentraciones crecientes del extracto lipídico.

Con este objetivo de prevenir la precipitación de lípidos en el medio de reacción se probaron diferentes combinaciones de disolventes como fueron diclorometano:metanol (7:3, v/v), diclorometano/etanol (3:2, v/v) y cloroformo/metanol (7:3, v/v). Ninguna de las mezclas de disolventes mostró

turbidez a concentraciones de 25 mg de lípidos extraídos de productos de aperitivo fritos en oleína de palma/mL de medio de reacción.

Posteriormente, mediante una concentración conocida, 11 nmol de hidroperóxido de cumeno (CHP)/mL de medio de reacción, se evaluó la magnitud de respuesta con las anteriores combinaciones de disolventes, usando como referencia los medios de reacción basados en metanol y etanol: siendo solamente el diclorometano:etanol (3:2, v/v) el que desarrolló una respuesta del mismo orden que los medios de referencia basados en metanol o etanol (Figura 35).

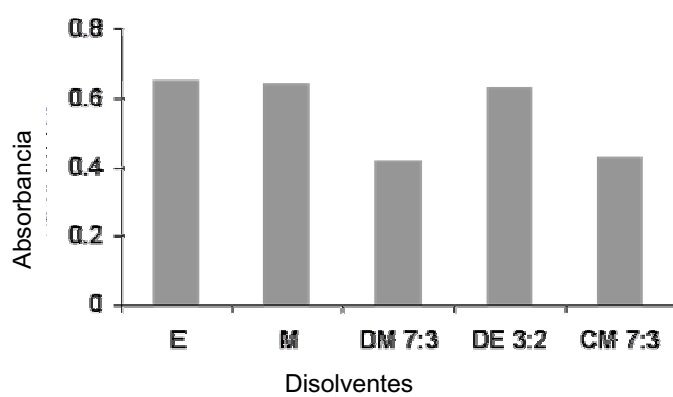


Figura 35. Absorbancia a 560 nm usando diferentes disolventes como base del medio de reacción del FOX (n=2). Disolventes: (E) etanol; (M) metanol; (DM 7:3) diclorometano/metanol, 7:3, v/v; (DE 3:2) diclorometano/etanol, 3:2, v/v; (CM 7:3) cloroformo/metanol, 7:3, v/v.

A continuación, se comprobó la respuesta cuando el medio de reacción estaba principalmente compuesto de mezclas diclorometano:etanol o diclorometano:metanol en diferentes proporciones (2:3, 1:1, 3:2, 7:4, 2:1 y 7:3, v/v). Se observó que cuando se utilizó diclorometano:etanol en proporciones 2:3 y 1:1 (v/v) la respuesta frente el CHP fue mayor que cuando se utilizó etanol o metanol (Figura 36). Sin embargo, cuando se utilizan las mezclas de diclorometano:etanol, 2:3 y 1:1 (v/v) no se evitó la precipitación de algunos componentes lipídicos a concentraciones de 20 y 25 mg de extracto lipídico/mL de reacción, respectivamente.

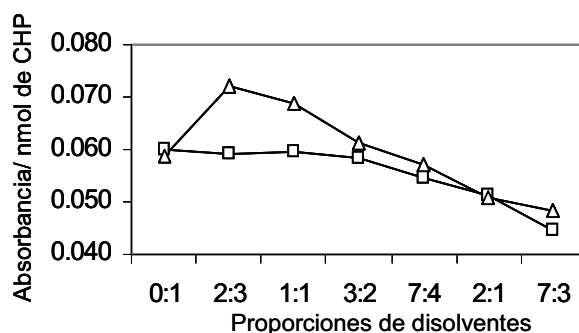


Figura 36. Absorbancia a 560 nm/nmol de CHP ($n=2$), con diferentes proporciones de disolventes (diclorometano/metanol en cuadrados, diclorometano/etanol en triángulos) en el medio de reacción.

El medio de reacción compuesto principalmente por la combinación diclorometano:etanol (3:2, v/v) dio lugar a una respuesta para el CHP de la misma magnitud que la presentada por los medios compuestos principalmente por metanol o etanol (Figuras 35 y 36), pero en este caso, los diferentes extractos lipídicos extraídos de productos de aperitivos fritos en aceite de girasol, oleína de palma, aceite de soja, mezcla de oleína de palma/aceite de girasol y mezcla de aceite de palma/aceite de soja no precipitaron a concentraciones superiores a 25 mg/mL de medio de reacción.

Además, como se puede observar en la Figura 36 los medios de reacción a los que se añadieron mezclas más ricas en diclorometano proporcionaron una respuesta menor que los medios de referencia compuestos principalmente de metanol o etanol.

Presencia de hidroperóxidos en disolventes

Algunos disolventes como el 2-propanol o el acetato de etilo con BHT adicionado como antioxidante han sido usados en métodos del FOX (Nourooz-Zadeh y col., 1994; Yildiz y col., 2003). Sin embargo, cuando estos disolventes fueron utilizados sin adicionar BHT, como ha sido recientemente recomendado por diversos autores (Grau y col., 2000c; Eymard y Genot, 2003) se observó que los blancos tras la reacción del FOX cambiaron a morado en lugar de permanecer de color amarillo como debería ser. Para comprobar si el cambio de color era debido a la presencia de hidroperóxidos en los disolventes, éstos fueron incubados con

trifenilfosfina (TPP), un reductor específico de peróxidos que no tiene efecto sobre el H_2O_2 .

La reacción del FOX se llevó a cabo con 2-propanol, acetato de etilo o butanol en el medio de reacción. Antes de adicionarse al medio de reacción, estos disolventes fueron incubados con o sin TPP de la siguiente manera: 350 μL de disolvente y 150 μL de TPP metanólica 10 mM o 350 μL de disolvente y 150 μL de metanol fueron incubados durante 30min a temperatura ambiente. Después de la incubación, 1500 μL de reactivo del FOX (100 μL de una solución acuosa de sulfato de amonio y hierro (II) hexahidratado 5 mM, 200 μL de una solución metanólica de ácido sulfúrico 0,25 M, 200 μL de una solución metanólica de naranja de xilenol 1 mM, 1000 μL de metanol) fueron adicionados en ambas soluciones, las cuales fueron incubadas durante 30 min a temperatura ambiente. Los blancos contenían 500 μL de metanol sin TPP y 1500 μL del reactivo del FOX.

Cuando el 2-propanol, el acetato de etilo o el butanol fueron incubados con TPP, las mezclas permanecieron amarillas después de reaccionar con el reactivo del FOX y no presentaron absorción a 560 nm (Figura 37). Estos resultados indican que el color púrpura desarrollado usando 2-propanol, acetato de etilo o butanol en el medio de reacción del FOX fue debido a la presencia de hidroperóxidos distintos al peróxido de hidrógeno en estos disolventes. Este inconveniente no se observó cuando el metanol o el etanol fueron el principal disolvente del medio de reacción.

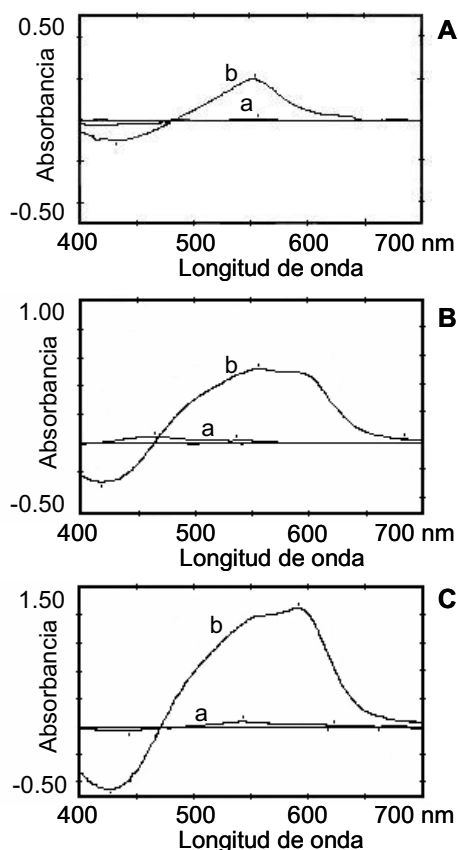


Figura 37. Espectro de absorción obtenido con el método FOX después de 30 min de incubación de (A) 2-propanol, (B) butanol o (C) acetato de etilo con (a) o sin (b) TPP.

Formación de hidroperóxidos en disolventes

Se comprobó la formación de hidroperóxidos en 2-propanol procedente de diferentes botellas: una botella recién abierta; usada para la preparación de los blancos, una botella abierta hacía un mes; y otra hacía 3 meses. Las dos primeras botellas fueron del mismo lote y la tercera de un lote anterior.

Antes de adicionar el disolvente en el medio de reacción, los tres tipos de 2-propanol fueron o no incubados previamente con TPP, llevándose a cabo posteriormente la reacción del FOX de la siguiente manera: 100 μ L de una solución acuosa de sulfato de amonio y hierro (II) hexahidratado 5 mM, 200 μ L de una solución de ácido sulfúrico 0,25 M preparada en el correspondiente 2-propanol, 200 μ L de una solución metanólica de naranja de xilenol 1 mM y 1500 μ L del correspondiente 2-propanol.

La formación de hidroperóxidos en el 2-propanol incrementó con el tiempo transcurrido desde que la botella había sido abierta. Por ello, los blancos (los cuáles contenían 2-propanol de una botella recién abierta) permanecían todavía amarillos a los 30 min de reacción, mientras que el 2-propanol de las botellas abiertas hacía 1 y 3 meses mostró el color morado y presentó una absorbancia mucho mayor a 560 nm (Figura 38).

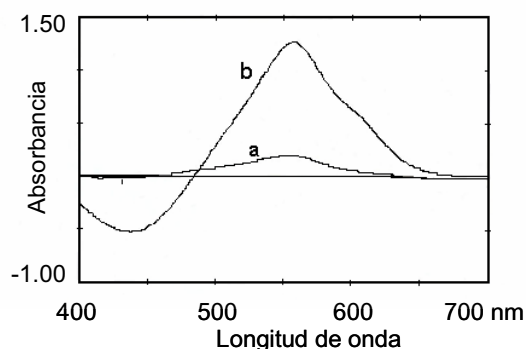


Figura 38. Espectro de absorción obtenido en la aplicación del método del FOX con 2-propanol de una botella abierta hacía un mes (a) y una botella abierta hacía 3 meses (b).

En todo caso, si cada tipo de 2-propanol se incubaba con TPP antes de aplicarse el método de FOX, no se obtiene absorbancia a 560 nm. Además, la presencia de hidroperóxidos diferentes del H_2O_2 en disolventes como el 2-propanol depende del tiempo transcurrido desde el momento de la apertura de la botella de disolvente. Por ello, el uso de 2-propanol, butanol o acetato de etilo no es recomendado en métodos del FOX.

Diferencias entre suministradores de NX

Se comparó el naranja de xilenol (NX) suministrado por 3 empresas diferentes: *Scharlau* (Barcelona, España), *Sigma* (St. Louis, MO, USA) y *Aldrich* (Steinheim, Alemania). La comparación fue realizada mediante rectas de calibración obtenidas usando los correspondientes NX y el CHP como estándar (0,3-10,6 nmol CHP/mL medio de reacción para Sigma; 2-13 nmol CHP/mL de medio de reacción para *Aldrich* y *Scharlau*) en las condiciones de reacción descritas en el método 2 (pág 171).

Diversos autores (Grau y col., 2000c; Södergren y col., 1998) observaron diferencias en el comportamiento del reactivo del NX en función de la procedencia y del lote. El aumento de la concentración de hidroperóxidos provoca un cambio de color de rojo a lila en el naranja de xilenol de *Sigma* apareciendo un máximo de absorción a 560 nm. Sin embargo, cuando el NX proviene de *Aldrich* o *Scharlau* se obtuvieron una gama de colores desde el marrón hasta el azul según la concentración de hidroperóxidos y dos máximos de absorción a 560 y 590 nm. De este modo, la forma del espectro obtenido con el NX de *Sigma* difiere de la obtenida con el NX de *Aldrich* o *Scharlau*. (Figura 39).

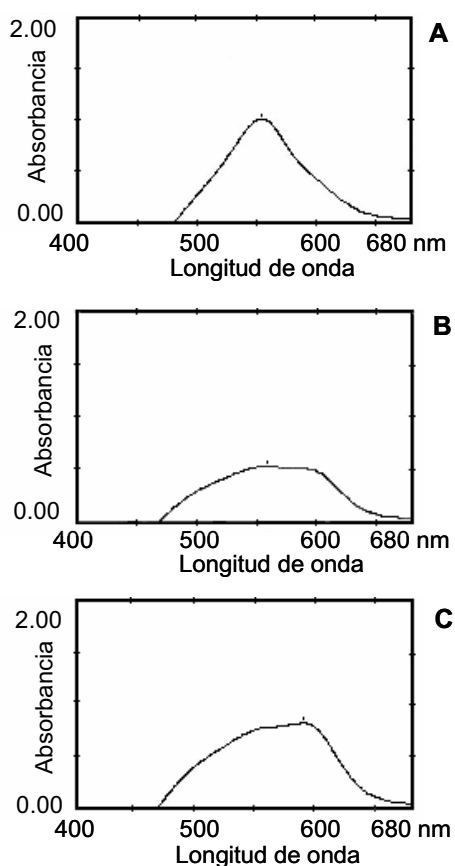


Figura 39. Espectro de absorción obtenido en la aplicación del método del FOX (método 2) con el NX de tres suministradores diferentes (A) Sigma, (B) Scharlau, (C) Aldrich.

Además, el NX procedente de *Aldrich* o *Scharlau* a concentraciones de CHP inferiores a 13 nmol/mL del medio de reacción (absorbancia de 0,8 aproximadamente) da una mayor absorbancia a 560 nm que a 590 nm, pero a concentraciones superiores de CHP se invierte, siendo la absorbancia a 560 nm menor que a 590 nm. En la Tabla 39, las curvas de calibración con patrón de CHP

muestran unos mejores coeficientes de determinación (r^2) cuando la absorbancia fue determinada a 560 nm que a 590 nm mediante el método 2 y el método finalmente propuesto. Los resultados obtenidos coinciden con los presentados por Eymard y Genot (2003), y permiten recomendar el uso de un NX de la misma procedencia y lote para obtener resultados comparativos, y la determinación de la absorbancia a la longitud de onda de 560 nm por debajo de 0,8 cuando se utiliza el NX de *Aldrich* o *Scharlau*. Sin embargo, las condiciones de reacción y la longitud de onda de lectura deberán ser comprobadas para cada tipo de muestra. El NX de *Sigma* muestra una mayor sensibilidad a 560 nm que los suministrados por *Aldrich* o *Scharlau* (Tabla 39), pero este producto desafortunadamente ha dejado de estar disponible en el mercado.

Tabla 39. Curvas de calibrado obtenidas para el NX de distintos proveedores a dos longitudes de onda (X= nmol de CHP/mL de medio de reacción; Y= absorbancia).

Suministrador del naranja de Xilenol	Medio de reacción	Longitud de onda de lectura	Curva de calibrado	r^2
Sigma	Método 2	560 nm	$Y = 9,24 \times 10^{-2} X + 3,04 \times 10^{-2}$	0,9946
Aldrich	Método 2	560 nm	$Y = 5,88 \times 10^{-2} X + 4,72 \times 10^{-3}$	0,9998
Aldrich	Método 2	590 nm	$Y = 6,27 \times 10^{-2} X - 3,39 \times 10^{-2}$	0,9928
Scharlau	Método 2	560 nm	$Y = 5,85 \times 10^{-2} X + 8,63 \times 10^{-4}$	0,9998
Scharlau	Método 2	590 nm	$Y = 6,32 \times 10^{-2} X - 4,83 \times 10^{-2}$	0,9929
Scharlau	Método final	560 nm	$Y = 5,86 \times 10^{-2} X + 4,70 \times 10^{-3}$	0,9993
Scharlau	Método final	590 nm	$Y = 5,40 \times 10^{-2} X - 2,57 \times 10^{-2}$	0,9939

Método final

El método final propuesto para determinar los HPL de extractos lipídicos de productos fritos en aceites vegetales consiste en: 100 μ L de una solución acuosa de sulfato de amonio y hierro (II) hexahidratado 5 mM, 200 μ L de una solución metanólica de ácido sulfúrico 0,25 M, 200 μ L de una solución metanólica de naranja de xilenol 1 mM, 1300 μ L de diclorometano:etanol (3:2, v/v) y 200 μ L del extracto lipídico disuelto en diclorometano:etanol (3:2, v/v).

Al igual que en todos los métodos del FOX ensayados en este estudio, la incubación fue realizada en cubetas de vidrio de 1 cm de espesor con tapones de teflón durante 30 min a temperatura ambiente y bajo luz atenuada. La absorbancia fue determinada mediante un espectrofotómetro Shimadzu UV-160 (Shimadzu, Kyoto, Japón). Los valores de absorbancia fueron determinados a 560 nm y 590 nm. Las condiciones de registro del espectro fueron las siguientes: rango de escaneado 400-700 nm y velocidad de escaneado 480 nm/min. El contenido en HPL fue expresado en nmoles de CHP/g de extracto lipídico, con referencia a las curvas obtenidas usando el CHP como estándar (2-17 nmol de CHP/mL de medio de reacción) en el correspondiente medio de reacción.

En base a los resultados obtenidos, se puede considerar que el medio de reacción que contiene diclorometano/etanol (3:2 v/v) como principal disolvente muestra una gran sensibilidad y previene la precipitación de los lípidos cuando se usan en grandes cantidades, permitiendo ensayar concentraciones superiores a 25 mg de extracto lipídico/mL de medio de reacción, y por tanto, este método puede ser aplicado en muestras con concentraciones bajas de HPL (Figura 40).

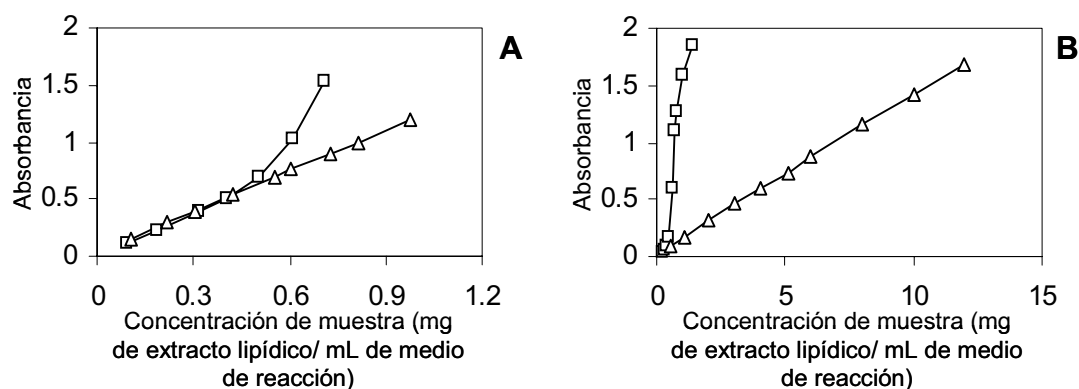


Figura 40. Absorbancia a 560 nm obtenida (n=2) con el método 2 (cuadrados) y el método final propuesto (triángulos) usando diferentes concentraciones de extracto lipídico de productos fritos en aceite de girasol (A) y oleína de palma (B).

En el método final, la linealidad entre la concentración de muestra y la absorbancia fue estudiada a 560 nm y 590 nm. Se comprobó que para extractos lipídicos de productos de aperitivos fritos en aceite de girasol la linealidad se conservaba entre 0,1 y 1 mg de extracto/mL de medio de reacción, concentraciones más que suficientes para llegar a la absorbancia óptima de

lectura. Para extractos lipídicos de productos de aperitivo fritos en oleína de palma también se observó que la linealidad se conservaba entre 0,5 y 12 mg de extracto lipídico/mL de medio de reacción concentraciones que también aseguraban sobradamente alcanzar la absorbancia óptima de lectura (Figura 40). En cambio, para el método 2 la linealidad se perdió, por aparición de turbidez, a los 0,6 y 0,5 mg de extracto lipídico/mL de medio de reacción para los productos de aperitivo fritos en aceite de girasol y oleína de palma, respectivamente.

La linealidad entre la concentración de muestra en el medio de reacción y la respuesta ha sido observada anteriormente (Grau y col., 2000c; Eymard y Genot, 2003; Hermes-Lima y col., 1995). En este estudio, los coeficientes de correlación entre la concentración de muestra y el valor de absorbancia fueron mayores para las lecturas a 560 nm que a 590 nm en fracciones lipídicas extraídas de productos fritos en oleína de palma y aceite de girasol. Los coeficientes de correlación (r) fueron 0,9992 a 560 nm y 0,9988 a 590 nm para las muestras de aceite de girasol, y 0,9997 a 560nm y 0,9962 a 590 nm para las muestras de oleína de palma. Estos resultados concuerdan con los de un estudio realizado previamente por Eymard y Genot (2003) donde se determinó el contenido en HPL en filetes de pescado. Además, en la Figura 41, se observa que las lecturas de absorbancia cuando son superiores a 0,9 y 1,1 a 560 nm muestran una pérdida de linealidad, lo cual no ocurre si se determina la absorbancia en el máximo del espectro. Sin embargo, la longitud de onda del máximo de absorción depende principalmente de la concentración de HPL, pero también de la naturaleza de la muestra y de la composición del medio de reacción (datos no presentados), y la realización e impresión del espectro de absorción en todas las muestras a analizar requiere una gran cantidad de tiempo. A partir de todos los resultados obtenidos, se recomienda que los valores de absorbancia a 560 nm no superen el valor de 0,8.

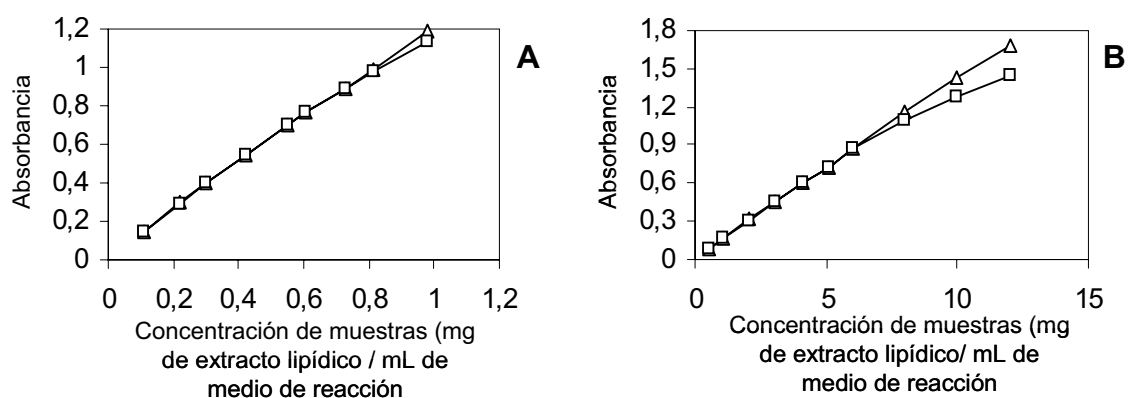


Figura 41. Comparación de la absorbancia en el máximo de absorción (triángulos) y la absorbancia a 560 nm (cuadrados) obtenidas (n=2) con el método finalmente propuesto usando diferentes concentraciones de fracciones lipídicas extraídas de productos fritos en aceite de girasol (A) y en oleína de palma (B).

Posteriormente, se realizó en diversas ocasiones la determinación de la precisión, con 8 alícuotas de extractos lipídicos correspondientes a productos fritos en oleína de palma y aceites de girasol y soja (Tabla 40).

Tabla 40. Precisión de la determinación del contenido de hidroperóxidos, expresado como nmoles de hidroperóxido de cumeno (CHP)/g de fracción lipídica extraída de producto frito, según el método del naranja del xilenol.

	Extracto lipídico del producto frito			
	Oleína de palma	Oleína de palma	Aceite de girasol	Aceite de soja
	Analista 3	Analista 5	Analista 3	Analista 3
Media	2410 ^a	2934	20127	21035
CV	1,1	2,9	1,0	1,0

^a nmoles de hidroperóxido de cumeno (CHP)/g de fracción lipídica extraída del producto frito.

CV: Coeficiente de variación (%); n=8.

La precisión fue similar para los aceites de fritura (Tabla 41). La precisión del método fue mejor que la precisión presentada por otros autores (Burat y Bozkurt,

1996; Nourooz-Zadeh y col., 1995) que determinaron los hidroperóxidos lipídicos en grasas o aceites mediante métodos del FOX.

Tabla 41. Precisión de la determinación del contenido de hidroperóxidos, expresado como nmoles de hidroperóxido de cumeno (CHP)/g de aceite o grasa de fritura, según el método del naranja del xilenol.

	Tipo de aceite		
	Oleína de palma	Aceite de girasol	Aceite de soja
Media	800 ^a	4200	4400
CV	1,1	1,0	1,0

^a nmoles de hidroperóxido de cumeno (CHP)/g de aceite o grasa de fritura.

CV: Coeficiente de variación (%); n=8.

IV.1.12. Test Oxifrit

Las pruebas rápidas son un instrumento muy útil para controlar el proceso de fritura. No obstante, en general, son métodos orientativos que deben usarse con el obligado contraste con algún otro método analítico.

El Oxifrit test (Merck, Darmstadt, Alemania) es un test colorimétrico, que contiene unos reactivos que reaccionan con el conjunto de los compuestos de alteración de la muestra dando una coloración característica. Se trata de un *kit* con el cual se mide el grado de deterioro de los aceites por medio de una estimación visual de la coloración resultante, que se compara con una escala de colores suministrada por el fabricante del *kit* (Figura 42). Se trata de un método semicuantitativo mediante el cual el aceite en función del color resultante se clasifica en una de las siguientes categorías:

“Alterado” → indicativo de abuso de fritura (4).

“Cambiar” → indicativo de un buen momento para cambiar el aceite (3).

“Todavía bueno” → indicativo de un aceite todavía en buen estado (2).

“Bueno” →indicativo de un aceite en buen estado (1).

Según la escala colorimétrica, si el aceite se encuentra entre 3 y 4 correspondería a valores de compuestos polares del 27-29% (Croon y col., 1986), es decir el límite máximo establecido por la legislación vigente en la mayoría de países de la CEE (ver apartado II.7.2).

Método final

Se realizó según el manual de instrucciones del propio *kit* consistente en:

1. Introducir la jeringa en la entrada del frasco que contiene reactivo 1.
2. Invertir el frasco con la jeringa y tomar la solución reactiva tirando del embolo hasta el tope (3 mL), colocar el frasco de nuevo en posición vertical.
3. Retirar la jeringa y vaciar el contenido en un tubo de ensayo.
4. Añadir 5 gotas de reactivo 2 a la solución en el tubo de ensayo y mezclar.
5. Verter la grasa caliente con el cucharón (2,5 mL) en el tubo de ensayo.
6. Cerrar el tubo con el tapón y agitar.
7. A los 2 min comparar la coloración con la escala de colores que contiene el propio *kit* (Figura 42).



Figura 42. Escala de colores del Test de Oxifrit.

IV.1.13. Análisis sensorial: aceptabilidad de los productos fritos

La aceptabilidad de los productos fritos depende en gran medida del estado de alteración del medio de fritura en el que se fríe. Aunque la pérdida de calidad sensorial de los mismos puede provenir de diversos factores como la contaminación cruzada de aromas o el cambio de textura debido a un aumento de la humedad, es la oxidación lipídica el principal proceso de alteración del producto que influye negativamente sobre dicha calidad.

El proceso de oxidación origina un gran número de compuestos de diferente naturaleza como aldehídos y cetonas, (ver apartado II.3) que son compuestos de oxidación causantes de la rancidez, y por tanto, de la pérdida de aceptabilidad del producto por parte del consumidor.

Se han evaluado diversos métodos analíticos para determinar la extensión de los cambios químicos y su efecto sobre la calidad sensorial, tanto durante la fritura como en estudios de estabilidad de productos fritos. Sin embargo, el análisis sensorial es el método más fiable para evaluar la calidad sensorial de una grasa o de un producto que contiene un elevado contenido en lípidos (Idris y col., 1992).

El análisis sensorial realizado sobre el producto frito consistió en una determinación de la aceptabilidad. Para ello, un panel de 32 catadores no entrenados fue utilizado en cada prueba. Los catadores fueron seleccionados entre los miembros del Departamento de Nutrición y Bromatología con una cierta experiencia en análisis sensorial. El criterio de selección fue:

- una edad entre 18-50 años,
- no alérgicos a los productos fritos,
- consumidores habituales de los mismos (mínimo una vez al mes).

Cada panelista realizó 3 sesiones donde recibió 4 muestras con una cantidad aproximada de 20 g en cada una de ellas. Dichas muestras iban codificadas con 3 números aleatorizados. La cata se realizó de acuerdo con un modelo aleatorizado incompleto basado en un látice rectangular 3x4 según Cochran y Cox (1976).

En conjunto, la aceptabilidad fue medida en una escala hedónica de 9 puntos (1=desagrado extremo y 9=agrado extremo). Además, los panelistas podían anotar apreciaciones sobre los siguientes 5 características (apariencia, flavor, aroma, textura y ruido al crujir). Durante la cata se proporcionó agua y pan tostado sin sal con la finalidad de aclarar el paladar entre muestras. La determinación de la aceptabilidad de las muestras se realizó a los tres tiempos de almacenamiento (apartado III.2.1.2.2).

Complementariamente, en los terceros tiempos de almacenamiento de todos los estudios de la segunda etapa de este trabajo (apartado III.2.1.2.2), se realizó una prueba de aceptabilidad del producto frito en función exclusivamente del aroma. Los 16 catadores que formaron parte de este panel evaluaron la aceptabilidad mediante la percepción olfativa. Con este análisis se juzga el producto frito según la sensación hedónica provocada por el producto en el momento de la apertura de la bolsa de aperitivo (escala del 1 al 9). Esta prueba que siguió los criterios comentados anteriormente en este apartado, aplicando el mismo modelo aleatorizado de látice rectangular 3X4 según Cochran y Cox (1976), se realizó con el objetivo de poder encontrar más fácilmente diferencias entre los tratamientos, puesto que al abrir la bolsa del producto frito es cuando hay mayor concentración de sustancias que contribuyen al aroma del producto.

IV.1.14. Estudio interlaboratorio

Con la finalidad de evaluar la calidad de las determinaciones analíticas llevadas a cabo en nuestro laboratorio se participó en el estudio interlaboratorio *FAT ANALYSIS: 9th Proficiency Test* organizado por la *German Society for Fat Science (DGF)* y la *European Federation for the Science and Technology of Lipids (Euro Fed Lipid)*. En este estudio, participaron un total de 83 laboratorios y nos permitió evaluar el grado de calidad de diversos de los métodos analíticos aplicados en nuestro laboratorio para el desarrollo de este proyecto. Concretamente, el grado de acidez, el índice de p-anisidina y la determinación de compuestos poliméricos de los triacilglicerolos.

Para comparar y evaluar la exactitud de los resultados analíticos, se aplicó el valor z como herramienta estadística:

$$z = (x - X) / \sigma$$

x= Valor presentado por el laboratorio para la concentración de analito

X= Media (mejor estimación de la concentración verdadera del analito)

σ = Desviación estándar

Para cada método analítico aplicado se definió un criterio de clasificación basado en los valores z como se describe en la siguiente tabla.

Tabla 42. Criterios de evaluación de los resultados analíticos del estudio interlaboratorio *FAT ANALYSIS: 9th Proficiency Test*.

Valor z			Valor DGF	
	z	≤ 1,0	Bueno	2
1,0 <	z	≤ 2,0	Aceptable	1
2,0 <	z	≤ 3,0	Cuestionable	0
3,0 <	z	≤ 5,0	Inaceptable	-1
5,0 <				-2

Los resultados obtenidos en este estudio interlaboratorio indicaron que los métodos aplicados en nuestro laboratorio eran de gran calidad. Las sumas de las puntuaciones obtenidas (valores DGF) fueron: 7 para el grado de acidez, en una escala que iba de -8 a 8, ya que se analizaron cuatro muestras; 4 para el índice de p-anisidina en una escala que iba de -4 a 4 en el análisis de dos muestras; y 3 para la determinación de compuestos poliméricos de los triacilgliceroles, en una escala que también iba de -4 a 4 en el análisis de dos muestras.

Los resultados del valor z obtenidos para cada uno de los métodos aplicados en los diferentes laboratorios fueron representados dando una idea visual de la exactitud de los datos obtenidos respecto al resto de laboratorios participantes. A modo de ejemplo, en la Figura 43, se presentan los valores z para la determinación del grado de acidez, donde el código asignado a nuestro laboratorio fue el número 15.

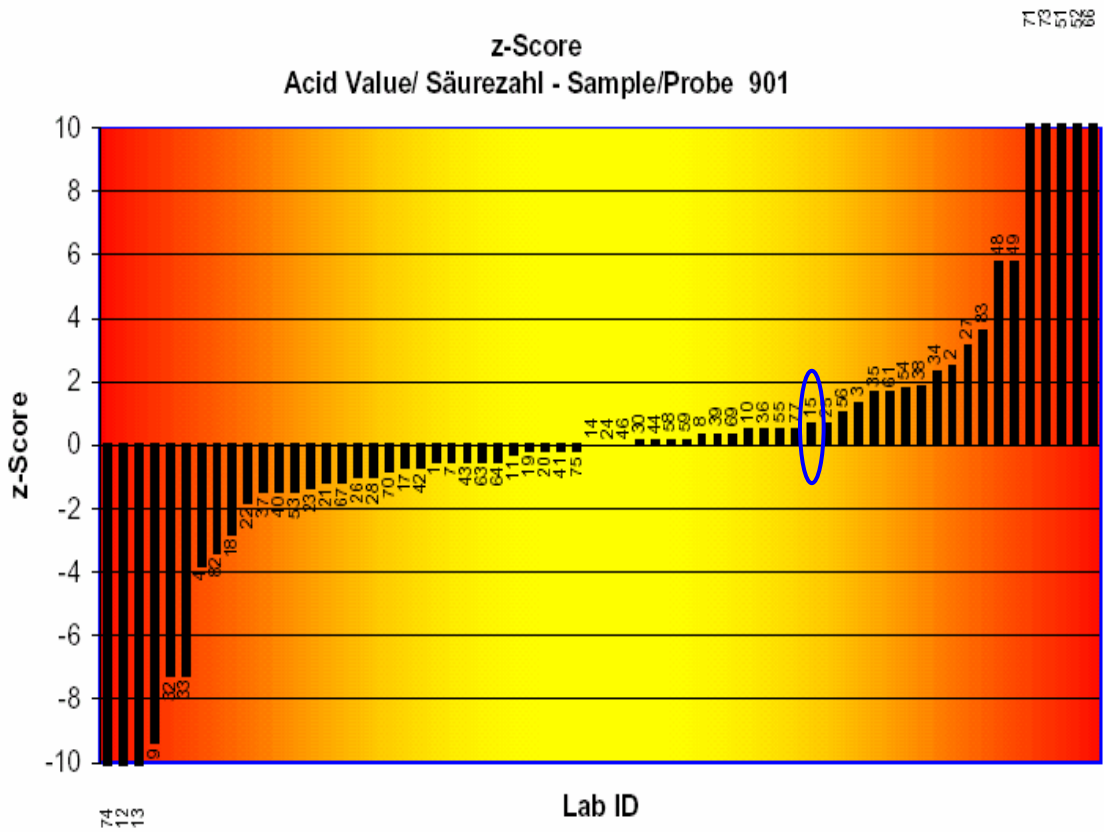


Figura 43. Representación gráfica de los valores z obtenidos en la determinación del grado de acidez por los laboratorios participantes en el 9th Proficiency Test. (código de nuestro laboratorio: 15).

IV.2. Selección de métodos analíticos mediante pruebas preliminares

Los métodos seleccionados a partir de la bibliografía consultada se optimizaron, se determinaron sus precisiones (ver apartado IV.1) y a continuación se aplicaron sobre las muestras suministradas por 3 de las empresas participantes en el proyecto. Estas muestras fueron obtenidas en condiciones habituales de procesado y en condiciones extremas para diferentes tipos de aceite. Con ello, se pretendió realizar una primera evaluación de los métodos seleccionados para conocer su aplicabilidad, sensibilidad y capacidad de discriminación entre muestras con diferente grado de alteración y descartar de esta forma aquellos métodos que no mostrasen utilidad.

Los resultados obtenidos para estas muestras figuran en la Tabla 43, donde de los métodos seleccionados inicialmente, se descartó el índice ATB por presentar una sensibilidad mucho menor que el índice de p-anisidina para diferenciar entre muestras con un bajo grado de oxidación (datos no presentados) y una gran variabilidad para este tipo de muestras. Aunque algunos autores han propuesto este parámetro para controlar el proceso de fritura, esta baja sensibilidad no es de extrañar puesto que los aceites utilizados para freír presentan un bajo contenido de ácidos grasos poliinsaturados con más de dos dobles enlaces, que son los principales precursores del malondialdehído.

El porcentaje de polímeros de los TG que presentaron estas muestras preliminares y el resto de muestras analizadas durante esta primera etapa del proyecto (muestras descritas en los apartados III.2.1.1 y III.2.1.2 de la primera etapa del planteamiento experimental) demostró que no era necesario realizar la tediosa determinación de compuestos polares mediante el método oficial. Los resultados obtenidos para las muestras preliminares (muestras descritas en el apartado III.2.1.1) indican un valor máximo del porcentaje de polímeros de 8,3 para la oleína de palma en condiciones límite de trabajo (muy alterada) y de 4,5 para más de 100 muestras tomadas durante el proceso de fritura en condiciones normales en 6 empresas diferentes (muestras descritas en el apartado III.2.1.2). Por tanto, en ningún caso estas muestras alcanzarían el 25 % de compuestos

polares que es el valor límite establecido por la legislación española para desechar un aceite de fritura. Esto es así puesto que estos dos análisis presentan un elevado grado de correlación y un 25 % de compuestos polares corresponderían a un porcentaje de polímeros de triacilgliceroles entre el 10-12 % (DGF, 2000).

La prueba comercializada con la marca Oxifrit, debido a su baja sensibilidad, no es aplicable para controlar la alteración de los aceites durante el proceso de fritura en continuo. Esta prueba se aplica frecuentemente en el campo de la restauración donde la fritura se realiza en discontinuo y el grado de alteración de los aceites es mucho mayor. Los resultados obtenidos en las pruebas preliminares con aceites de fritura en continuo con diferente grado de alteración sitúan a todos estos aceites en el nivel 1 del *kit* (ver apartado IV.1.12).

Además, cabe remarcar, que en el caso de la determinación de la constante dieléctrica la precisión depende de la influencia de factores físicoquímicos como la temperatura y que presenta una mejor precisión para aquellos aceites o grasas líquidas a temperatura ambiente como los aceites de soja y girasol, mientras que su precisión es intermedia para las mezclas de oleína de palma/aceite de girasol y para la oleína de palma. Además, esta determinación cuando se aplicó a las fracciones lipídicas extraídas de los productos fritos mostró una variabilidad muy alta (datos no presentados) y por tanto se descartó para este tipo de muestras.

Tabla 43. Determinaciones realizadas en las diferentes muestras de aceites utilizadas para las pruebas preliminares.

	VIS ²	CD	$\frac{C_{18:2\ n-6}}{C_{16:0}}$	II	GA	K ₂₃₂	K ₂₇₀	K ₂₈₀	IAn	ATB	POL
G fresco ¹	0,048	REF ⁴	9,25	119,1	0,03	5,81	0,86	0,67	5,5	ND ⁵	nd ⁶
G1	NA ³	1,19	9,20	111,6	0,85	12,51	3,04	2,35	36,3	23,0	3,96
G2	0,050	1,33	9,10	106,9	0,87	16,79	2,69	2,01	36,7	19,0	4,10
O/G fresca	0,045	REF	3,10	95,3	0,03	4,90	1,19	0,93	5,0	ND	nd
O/G 1	0,050	0,46	1,64	81,5	0,25	5,74	1,47	1,15	12,4	18,5	1,95
O/G 2	NA	0,46	1,66	80,2	0,25	5,68	1,40	1,11	12,4	18,3	1,52
O/G 3	NA	0,40	1,96	91,2	0,20	4,44	1,43	1,12	13,1	16,8	1,57
O/G 4	NA	0,42	1,95	89,4	0,20	4,45	1,43	1,12	12,9	16,8	1,70
O fresca	0,042	REF	0,25	57,1	0,04	2,39	0,60	0,51	2,9	ND	nd
OI	NA	0,49	0,23	55,9	0,07	4,45	1,53	1,16	20,7	78,4	0,77
OT	NA	0,32	0,24	54,1	0,15	4,22	0,93	0,72	16,1	25,5	1,80
OL	0,062	2,65	0,17	51,6	0,49	10,64	1,77	1,33	64,2	182,5	8,30

¹G fresco: aceite de girasol no sometido a fritura; G1: aceite de girasol tomado al final del tren; G2: aceite de girasol tomado a la salida de posos O/G fresca: mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (30/70, v/v) no sometida a fritura; O/G 1; O/G 2, O/G 3, O/G 4: mezclas de oleína de palma/aceite de girasol (30/70, v/v) sometidas a diferentes condiciones de fritura; O fresca: oleína no sometida a fritura; OI: oleína tomada al principio del proceso de fritura; OT: oleína tomada en condiciones normales de trabajo; OL: oleína tomada en condiciones límite de trabajo.

² VIS (viscosidad expresada en Pa.s), CD (constante dieléctrica expresada en unidades arbitrarias FOS), $\frac{C_{18:2\ n-6}}{C_{16:0}}$ (cociente entre los contenidos de ácido linoleico/ácido palmítico), II (índice de yodo, expresado en cg de I₂ absorbido/g de muestra), GA (grado de acidez expresado en % de ácido oleico), K₂₃₂, K₂₇₀, K₂₈₀ (extinción específica a la longitud de onda correspondiente), IAn (el índice de p-anisidina que equivale por convenio a 100 veces la extinción específica a 350 nm, E^{1%}_{1cm 350}), ATB (índice del ácido tiobarbitúrico expresado en µg de malondialdehído/ Kg de muestra), POL (contenido de polímeros de los triacilglicerol expresado en %).

³ NA = No analizado por falta de muestra.

⁴ REF = Utilizado como referencia.

⁵ ND = No detectado.

⁶ nd = No determinado.

A continuación, se realizó un estudio de la correlación existente entre los valores obtenidos para los diferentes parámetros (Tabla 44), con el objeto de extraer conclusiones sobre cuáles de ellos podían presentar una mayor utilidad para controlar el grado de alteración del medio de fritura.

En dicha tabla se puede observar que los parámetros que mejor se correlacionan con el grado de acidez, que es prácticamente el único parámetro utilizado por las empresas participantes para controlar el proceso de fritura, son la constante dieléctrica, la absorción al ultravioleta a 270 y 280 nm (K_{270} y K_{280}) y el índice de p-anisidina. En menor medida se correlacionan también significativamente la extinción específica a 232 nm (K_{232}) y el porcentaje de polímeros de los TG. Todos estos parámetros, al igual que el grado de acidez, son fáciles de determinar y además dan una información mucho más completa en cuanto al grado de oxidación del aceite y del producto frito en él. Además, los métodos analíticos que permiten determinar estos parámetros, excepto en el caso de la constante dieléctrica, presentan precisiones comparables a la precisión de la determinación del grado de acidez (ver apartado IV.1).

Tabla 44. Coeficientes de correlación de Spearman para los resultados de los diferentes parámetros analíticos determinados en las muestras de aceites utilizadas para las pruebas preliminares.

VIS ¹	CD	$\frac{C_{18:2n-6}}{C_{16:0}}$	II	GA	K ₂₃₂	K ₂₇₀	K ₂₈₀	IAN	ATB	POL	
rs=1 ² n=6	rs=0,924** p (0,008) n=6	rs=-0,203 p (0,700) n=6	rs=-0,203 p (0,700) n=6	rs=0,725 p (0,103) n=6	rs=0,812* p (0,050) n=6	rs=0,841* p (0,036) n=6	rs=0,841* p (0,036) n=6	rs=0,986** p (<0,001) n=3	rs=0,866 p (0,333) n=3	rs=0,866 p (0,333) n=3	VIS
rs=1 n=12	rs=-0,211 p (0,510) n=12	rs=0,866** p (<0,001) n=12	rs=-0,183 p (0,569) n=12	rs=0,866** p (<0,001) n=12	rs=0,620* p (0,032) n=12	rs=0,901** p (<0,001) n=12	rs=0,901** p (<0,001) n=12	rs=0,852** p (<0,001) n=12	rs=0,527 p (0,145) n=9	rs=0,533 p (0,139) n=9	CD
rs=1 n=12	rs=0,986** p (<0,001) n=12	rs=0,021 p (0,948) n=12	rs=-0,986** p (<0,001) n=12	rs=0,021 p (0,948) n=12	rs=0,455 p (0,138) n=12	rs=0,028 p (0,931) n=12	rs=0,028 p (0,931) n=12	rs=-0,196 p (0,542) n=12	rs=-0,577 p (0,104) n=9	rs=0,117 p (0,765) n=9	$\frac{C_{18:2n-6}}{C_{16:0}}$
rs=1 n=12	rs=0,007 p (0,983) n=12	rs=0,007 p (0,983) n=12	rs=1 n=12	rs=0,007 p (0,983) n=12	rs=0,476 p (0,118) n=12	rs=0,091 p (0,779) n=12	rs=0,091 p (0,779) n=12	rs=-0,182 p (0,572) n=12	rs=-0,544 p (0,130) n=9	rs=0,117 p (0,765) n=9	II
rs=1 n=12	rs=0,636* p (0,026) n=12	rs=0,783** p (0,003) n=12	rs=0,783** p (0,003) n=12	rs=0,783** p (0,003) n=12	rs=0,636* p (0,026) n=12	rs=0,783** p (0,003) n=12	rs=0,783** p (0,003) n=12	rs=0,713** p (0,009) n=12	rs=0,025 p (0,949) n=9	rs=0,733* p (0,025) n=9	GA
rs=1 n=12	rs=1 n=12	rs=0,643* p (0,024) n=12	rs=0,643* p (0,024) n=12	rs=0,643* p (0,024) n=12	rs=1 n=12	rs=0,643* p (0,024) n=12	rs=0,643* p (0,024) n=12	rs=0,462 p (0,131) n=12	rs=0,167 p (0,667) n=9	rs=0,700* p (0,036) n=9	K ₂₃₂
	rs=1 n=12	rs=1** p (<0,001) n=12	rs=1** p (<0,001) n=12	rs=1** p (<0,001) n=12	rs=1 n=12	rs=1** p (<0,001) n=12	rs=1** p (<0,001) n=12	rs=0,832** p (0,001) n=12	rs=0,393 p (0,295) n=9	rs=0,567 p (0,112) n=9	K ₂₇₀
		rs=1 n=12	rs=1 n=12	rs=1 n=12	rs=1 n=12	rs=1 n=12	rs=1 n=12	rs=0,832** p (0,001) n=12	rs=0,393 p (0,295) n=9	rs=0,567 p (0,112) n=9	K ₂₈₀
		rs=0,711* p (0,032) n=9	rs=0,711* p (0,032) n=9	rs=0,711* p (0,032) n=9	rs=1 n=12	rs=0,711* p (0,032) n=9	rs=0,711* p (0,032) n=9	rs=1 n=12	rs=0,711* p (0,032) n=9	rs=0,633 p (0,067) n=9	IAN
		rs=1 n=9	rs=1 n=9	rs=1 n=9	rs=1 n=9	rs=1 n=9	rs=1 n=9	rs=1 n=9	rs=1 n=9	rs=0,360 p (0,342) n=9	ATB
		rs=1 n=9	rs=1 n=9	rs=1 n=9	rs=1 n=9	rs=1 n=9	rs=1 n=9	rs=1 n=9	rs=1 n=9	rs=1 n=9	POL

¹ VIS (viscosidad), CD (constante dieléctrica), $\frac{C_{18:2n-6}}{C_{16:0}}$ (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), II (índice de yodo), GA (grado de acidez), K₂₃₂, K₂₇₀, K₂₈₀ (extinción específica a la longitud de onda), IAN (índice de p-anisidina), ATB (índice del ácido tiobarbitúrico), POL (% polímeros).

² rs, coeficiente de correlación de Spearman

p (grado de significación)

n, número de muestras

* p ≤ 0,05; ** p ≤ 0,01

Finalmente, tras estas pruebas preliminares se seleccionaron los métodos analíticos que figuran en la Tabla 45.

Además como determinaciones a realizar en producto fritos, se incluyeron la determinación del contenido de hidroperóxidos y de la aceptabilidad sensorial. El primero, la determinación del contenido en hidroperóxidos lipídicos se realizó exclusivamente en los productos fritos debido a la baja termoestabilidad de estos analitos (Frankel, 1998; Stevenson y col., 1984). Para determinar los hidroperóxidos lipídicos se puso a punto un método colorimétrico que utilizaba el naranja de xilenol. Este método presenta una gran precisión (CV = 1,0 %) para la determinación de los hidroperóxidos lipídicos en las fracciones lipídicas extraídas de productos fritos en diferentes tipos de aceites (ver apartado IV.1.11 y publicación adjunta). El contenido de hidroperóxidos lipídicos se expresó como nanomoles de hidroperóxido de cumeno (CHP)/g de fracción lipídica.

El análisis sensorial se realizó sobre el producto frito y consistió en una prueba realizada con un panel de 32 catadores no entrenados que evaluaron la aceptabilidad del producto mediante una escala que iba del 1 al 9. Además, se realizaron unos ensayos complementarios con un panel de 16 catadores donde se evaluó la aceptabilidad del aroma del producto frito al final del periodo de almacenamiento (apartado IV.1.13).

Por otro lado, hay que tener en cuenta que debido a la gran cantidad de muestra necesaria para determinar la acidez y la viscosidad, estos dos parámetros se determinaron únicamente en aceites de fritura.

Tabla 45. Métodos de análisis seleccionados tras las pruebas preeliminarias.

Métodos	Características que evalúa
Viscosidad ^a	Grado de polimerización de los triacilglicerol (TG)
Constante dieléctrica ^a	Formación de compuestos polares
Cociente Ac. Linoleico/Ac. Palmítico	Destrucción de ácidos grasos poliinsaturados (AGPI)
Índice de yodo	Grado de insaturación (destrucción de AGPI)
Grado de acidez ^a	Hidrólisis de los triacilglicerol
Determinación de hidroperóxidos ^b (método FOX)	Grado de oxidación primaria
Absorción al UV (K_{232} , K_{270} y K_{280})	Grado de oxidación primaria y secundaria
Índice de p-anisidina	Grado de oxidación secundaria
Polímeros de triacilglicerol (%) (CLAE exclusión molecular-IR)	Grado de polimerización de los TG
Diacilglicerol (%) ^c (CLAE exclusión molecular-IR)	Hidrólisis de los triacilglicerol
Análisis Sensorial ^d (aceptabilidad)	Grado de aceptación del producto frito

^a Sólo se aplica en aceites.^b Sólo se aplica en las fracciones lipídicas extraídas de productos fritos.^c Este parámetro de calidad se empieza a determinar durante el control del proceso industrial de fritura en continuo (apartado III.2.1.2).^d Sólo se aplica en producto frito.

IV.3. Primera etapa del estudio: control del proceso industrial de fritura en continuo

Durante esta primera etapa del proyecto, se estudió cuáles de los métodos analíticos seleccionados eran capaces de evaluar de forma fiable el grado de alteración de los aceites y de los productos fritos obtenidos cuando el proceso de fritura se llevaba a cabo bajo diferentes condiciones. Para ello se plantearon dos experimentos que consistieron en:

- ♦ Experimento 1: control de la alteración del aceite y del producto frito a lo largo de una semana en 3 empresas.
- ♦ Experimento 2: control de la alteración del aceite y del producto frito a lo largo de cinco semanas consecutivas en 6 empresas.

IV.3.1. Experimento 1: control de la alteración del aceite y del producto frito a lo largo de una semana en 3 empresas

Mediante los métodos elegidos se controló el proceso de fritura a lo largo de una semana en tres empresas. En las tres empresas las muestras se tomaron de lunes a viernes siguiendo la pauta que figura en la Tabla 19 del planteamiento experimental (apartado III.2.1.2.1).

Las muestras tomadas en cada empresa recibieron los códigos que figuran a continuación. Estos códigos serán utilizados para identificar los resultados obtenidos para cada muestra.

En la empresa 1, las muestras se tomaron entre el 23 y el 27 de abril de 2001. Horario de producción de las 6 h a las 22 h (Tablas 46 y 47).

Tabla 46. **Códigos** de las muestras de **aceites: Empresa 1.**

Hora	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Noche	10	20	30	40	41
Inicio	11	21	31	41	51
9h	12	22	32	42	52
12h	13	23	33	43	53
16h	14	24	34	44	54
19h	15	25	35	45	55*
22h	16	26	36	46	56*

* muestras no recogidas por problemas técnicos.

Tabla 47. **Códigos** de las muestras de **patatas fritas: Empresa 1.**

Hora	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
9h	12	22	32	42	52
12h	13	23	33	43	53
16h	14	24	34	44	54
19h	15	25	35	45	55*
22h	16	26	36	46	56

* muestras no recogidas por problemas técnicos.

En la empresa 2, las muestras se tomaron entre el 22 y el 26 de octubre de 2001. Horario de producción de las 6 h a las 21 h 30' (Tablas 48 y 49).

Tabla 48. **Códigos** de las muestras de **aceites: Empresa 2.**

Hora	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Inicio	11	21	31	41	51
9h	12	22	32	42	52
12h	13	23	33	43	53
15h 30'	14	24	34	44	54
18h 30'	15	25	35	45	55
21h 30'	16	26	36	46	56*

* muestras no recogidas por problemas técnicos.

Tabla 49. **Códigos** de las muestras de **productos de aperitivo fritos: Empresa 2.**

Hora	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
9h	12	22	32	42	52
12h	13	23	33	43	53
15h 30'	14	24	34	44	54
18h 30'	15	25	35	45	55
21h 30'	16	26	36	46	56*

* muestras no recogidas por problemas técnicos.

En la empresa 3, las muestras se tomaron entre el 4 y el 8 de febrero de 2002. Horario de producción de las 7h 30' a las 17h (Tablas 50 y 51).

Tabla 50. **Códigos** de las muestras de **aceites: Empresa 3.**

Hora	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Inicio	11	21	31	41	51
9h	12	22	32	42	52
11h	13	23	33	43	53*
13 h	14	24	34	44	54*
15 h	15	25	35	45	55*
17 h	16	26	36	46	56*

* muestras no recogidas por problemas técnicos.

Tabla 51. **Códigos** de las muestras de **patatas fritas: Empresa 3.**

Hora	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
9h	12	22	32	42	52
11h	13	23	33	43	53*
13 h	14	24	34	44	54*
15 h	15	25	35	45	55*
17 h	16	26	36	46	56*

* muestras no recogidas por problemas técnicos.

Como podemos ver en estas tablas de muestreo, la hora en que se tomaron las muestras dependió del horario de producción que se seguía en cada empresa. Además, el plan de muestreo también se adaptó en la medida de lo posible a la pauta de rellenado de la cuba de fritura con aceite fresco y reutilizado. Por tanto, en la empresa 1, se tomaron 2 muestras iniciales cada día, antes (“Noche”, códigos acabados en 0) y después (“Inicio”, códigos acabados en 1) de añadir la cantidad de aceite fresco necesaria para normalizar el grado de acidez del medio

de fritura. Algunas de las muestras, como se concretó anteriormente en el planteamiento experimental y como figura en las Tablas 48 y 49 no pudieron ser tomadas o analizadas. Este es el caso de como la muestra de aceite 55 que no pudo ser recogida debido a problemas técnicos en el grifo de toma y debido a ello tampoco se tomó la correspondiente muestras de producto frito y de las muestras de aceite 56 que se malogró durante su transporte. En la empresa 2, se tomaron 37 muestras de aceites, puesto que además de las muestras indicadas en la Tabla 48 de este mismo apartado, se tomaron 7 muestras adicionales pertenecientes al aceite reutilizado que se añadía en la cuba de fritura. Como figura en las Tablas 48 y 49 las muestras 56 no fueron recogidas puesto que la finalización de la producción semanal en esta empresa fue a las 20:00 h. Mientras en la empresa 3, debido a una avería en el quemador de la freidora se dejaron de tomar las 4 últimas muestras de aceite y de producto frito correspondientes al último día de muestreo (Tablas 50 y 51).

A partir del análisis de estas muestras mediante los métodos elegidos (apartado IV.2), se han establecido: a) la utilidad de estos métodos para controlar el proceso industrial de fritura y la calidad del producto frito; b) la relación existente entre los resultados de estos parámetros analíticos; y c) los intervalos en que se mueven los valores de estos parámetros durante el proceso de fritura en continuo. Además, para la interpretación de estos resultados se tuvo en cuenta una serie de datos suministrados por las empresas, entre los que destaca la pauta de adición de aceites (fresco y usado en la fritura) en la cuba de fritura.

Los resultados obtenidos a partir del análisis de estas muestras nos indican una uniformidad considerable en los valores de los diferentes parámetros determinados tanto en aceites como en productos fritos (Figuras 44-91). De hecho, a lo largo del día, en las tres empresas, las variaciones que se detectaron más claramente en los valores de los parámetros de calidad del aceite de fritura, coincidieron con la adición de aceite fresco durante el proceso. Estas observaciones nos permitieron concluir que la fritura en continuo ofrece unos productos con una calidad muy alta y uniforme. Además, la calidad del producto frito recién elaborado que se obtuvo en las tres empresas era bastante similar, aunque se observó que dependía del grado de insaturación del aceite de fritura utilizado, así como de la velocidad con la que se consume y renueva este aceite

en la cuba de fritura, lo cual depende en gran medida del tipo de freidora y del aceite que absorbe el producto que se fríe. Los resultados de estos análisis para todas las muestras de aceite y producto frito tomadas en las empresas participantes se detallan gráficamente a continuación (Figuras 44-91).

Para interpretar estos resultados es muy importante tener en cuenta la pauta de rellenado de la cuba de fritura que se seguía en cada empresa.

En la empresa 1, cuando se paraba la freidora (noches y fines de semana) el aceite utilizado se filtraba, se enfriaba rápidamente hasta una temperatura de 100°C y se guardaba en un tanque. Cada día de producción, este aceite se transfería a la cuba de fritura y se normalizaba su acidez mediante aceite fresco (oleína de palma/aceite de girasol, 40:60, v/v) hasta que alcanzaba un valor inferior a 0,15. En este momento, era cuando se añadía mayor cantidad de aceite fresco (las muestras correspondientes a este momento se encuentran marcadas con flechas en las gráficas de resultados, muestras con los códigos terminados en 1). Durante el resto del día el nivel de aceite de la freidora se mantenía automáticamente mediante la adición de aceite fresco. En esta empresa, se utilizó una freidora de la marca Florigo (Woerden, Holanda) con capacidad para 4250 litros de aceite, calefacción indirecta y que freía entre 650-850 Kg de producto/ h y que presentaba una relación de *turnover* de 14h 45´.

En la empresa 2, los lunes de cada semana la cuba de la freidora se llenaba con oleína de palma fresca. La oleína de palma utilizada procedente de la semana anterior se guardaba en un depósito. El nivel de oleína de palma de la freidora se mantenía mediante la adición de oleína de palma fresca y usada. La oleína de palma usada se añadía durante una hora por la mañana y otra hora por la tarde. El horario de adición de oleína de palma usada no era fijo y estaba en función del grado de acidez del medio de fritura. El resto del día se añadía oleína de palma fresca. A partir del jueves, sólo se añadía oleína de palma fresca puesto que toda la oleína de palma utilizada ya se había gastado. Durante la noche el medio de fritura utilizado para freír durante el día permanecía en la cuba de fritura. En las gráficas de resultados se marcan con flechas las muestras de aceite tomadas antes de empezar a freír (muestras con códigos terminados en 1). La freidora utilizada en esta empresa fue una FMC Foodtech (Chicago, IL, USA), con

capacidad de 500 litros, calefacción directa mediante resistencias y que freía unos 350 Kg de producto/h y que presentaba una relación de *turnover* de 6h 15´.

En la empresa 3, los lunes de cada semana la cuba de la freidora se llenaba con el aceite de girasol usado procedente de la semana anterior y se mezclaba con aceite de girasol fresco hasta llegar al nivel de aceite necesario para freír. A lo largo de la semana, este nivel de aceite se mantenía de forma automática mediante la adición de aceite fresco. El aceite usado durante las noches de los días laborables permanecía en la cuba de fritura y sólo era transferido a un depósito durante los fines de semana. En las gráficas de resultados se marcan con flechas las muestras de aceite tomadas antes de empezar a freír (muestras con código terminadas en 1). La freidora de una marca Alivio (Buenos Aires, Argentina) que se utilizó para la fritura de patatas en esta empresa presenta calefacción directa mediante resistencias, una capacidad de 1100 litros de aceite y freía unos 350 Kg de producto/ h y presentaba un *turnover* de 9h 15´.

En las Figuras 44-91 se representan los resultados obtenidos para las diferentes determinaciones realizadas en las 3 empresas.

A continuación, en las Figuras 44-59 se presenta la evolución a lo largo de una semana de los diferentes parámetros de alteración en las muestras correspondientes a la empresa 1.

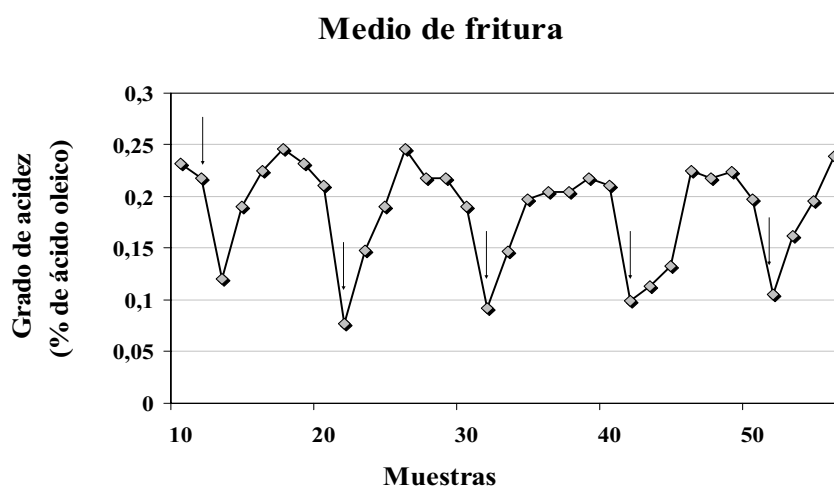


Figura 44. Evolución del **grado de acidez** del medio de fritura, mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (40:60, v/v), durante una semana en la **empresa 1**.

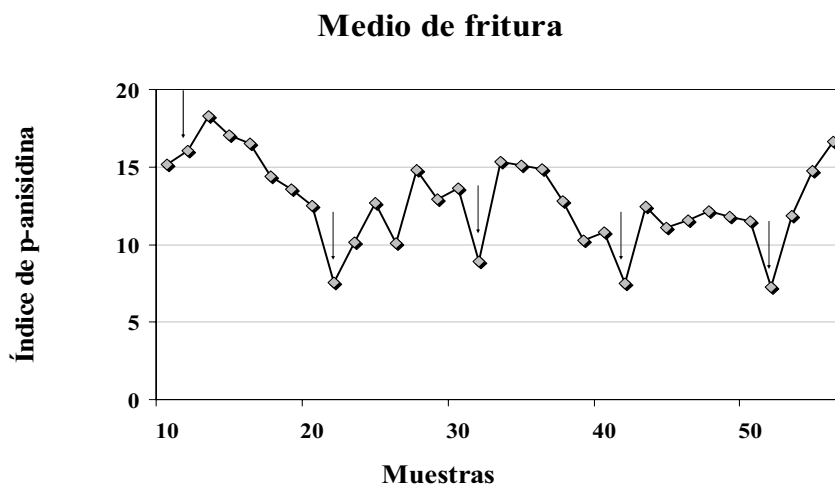


Figura 45. Evolución del **índice de p-anisidina** del medio de fritura, mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (40:60, v/v), durante una semana en la **empresa 1**.

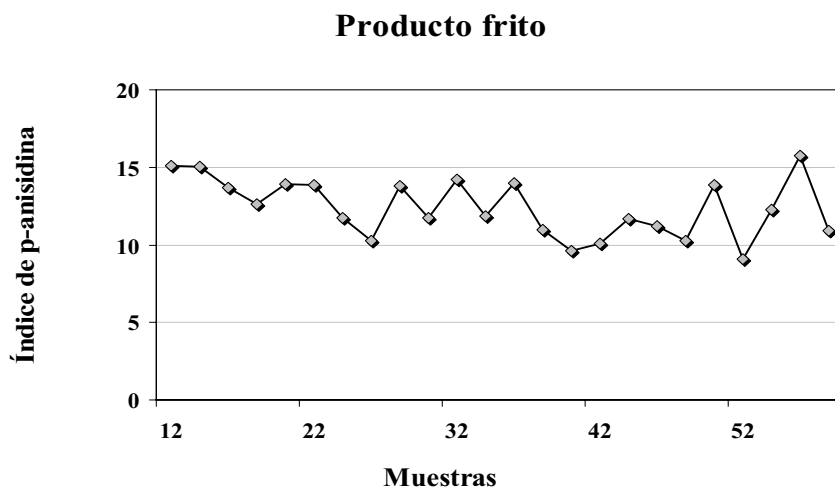


Figura 46. Evolución del **índice p-anisidina** de la fracción lipídica extraída de las patatas sometidas a fritura durante una semana en la **empresa 1**.

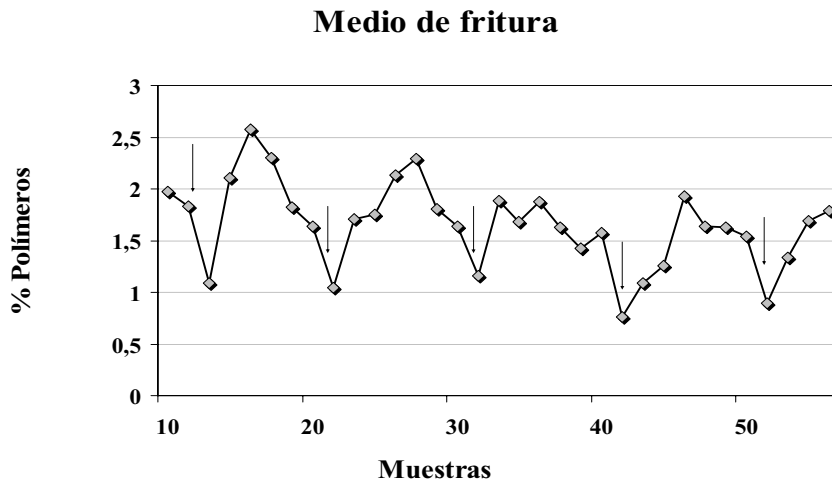


Figura 47. Evolución del **porcentaje de polímeros de triacilglicérols** del medio de fritura, mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (40/60, v/v), durante una semana en la **empresa 1**.



Figura 48. Evolución del **porcentaje de polímeros de triacilglicérols** de la fracción lipídica extraída de las patatas sometidas a fritura durante una semana en la **empresa 1**.

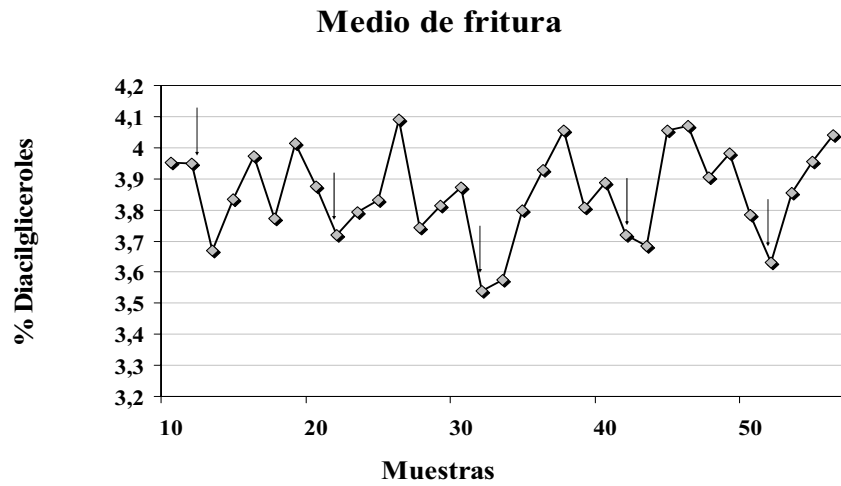


Figura 49. Evolución del **porcentaje de diacilglicérols** del medio de fritura, mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (40/60, v/v), durante una semana en la **empresa 1**.



Figura 50. Evolución del **porcentaje de diacilglicérols** de la fracción lipídica extraída de las patatas sometidas a fritura durante una semana en la **empresa 1**.

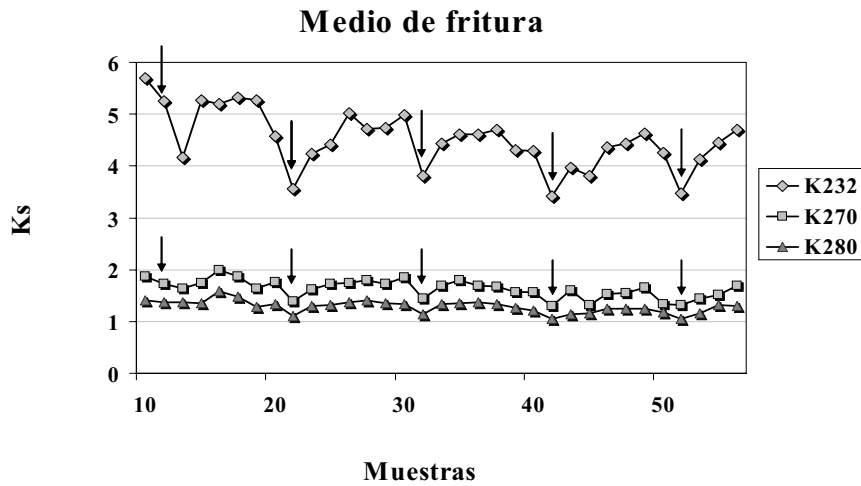


Figura 51. Evolución de las **extinciones específicas a 232, 270 y 280 nm** del medio de fritura, mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (40:60, v/v), durante una semana en la **empresa 1**.

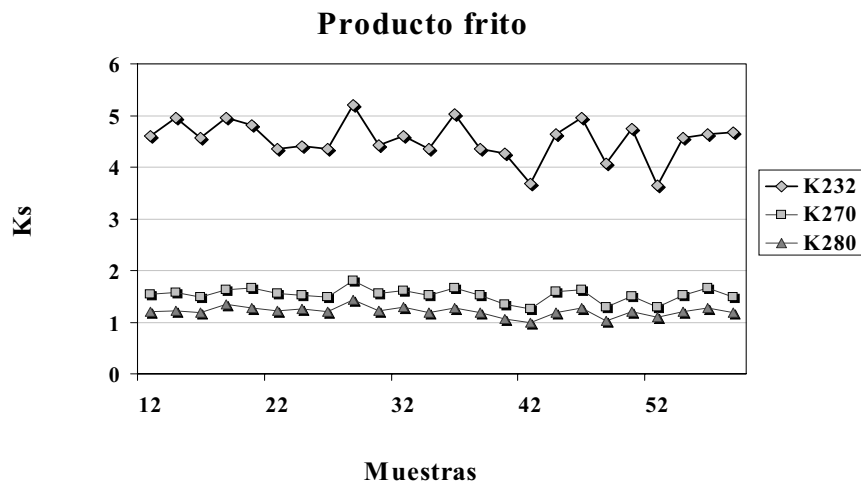


Figura 52. Evolución de las **extinciones específicas a 232, 270 y 280 nm** de la fracción lipídica extraída de las patatas sometidas a fritura durante una semana en la **empresa 1**.

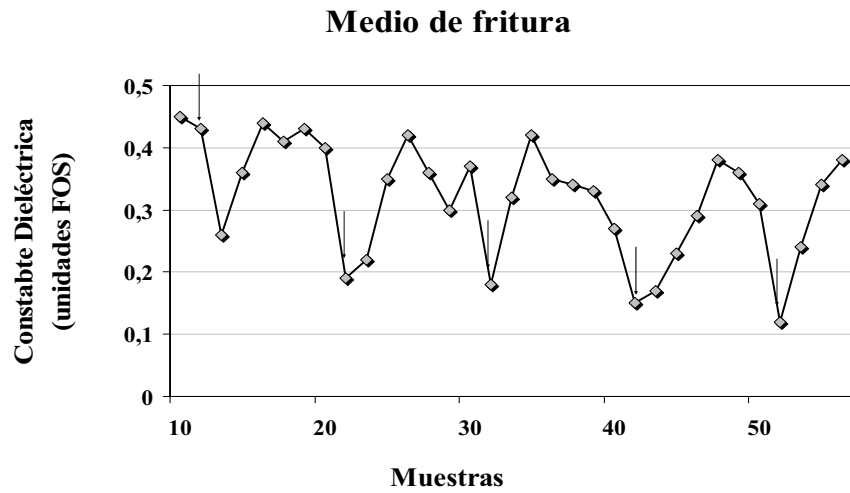


Figura 53. Evolución de la **constante dieléctrica** del medio de fritura, mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (40:60, v/v), durante una semana en la **empresa 1**.

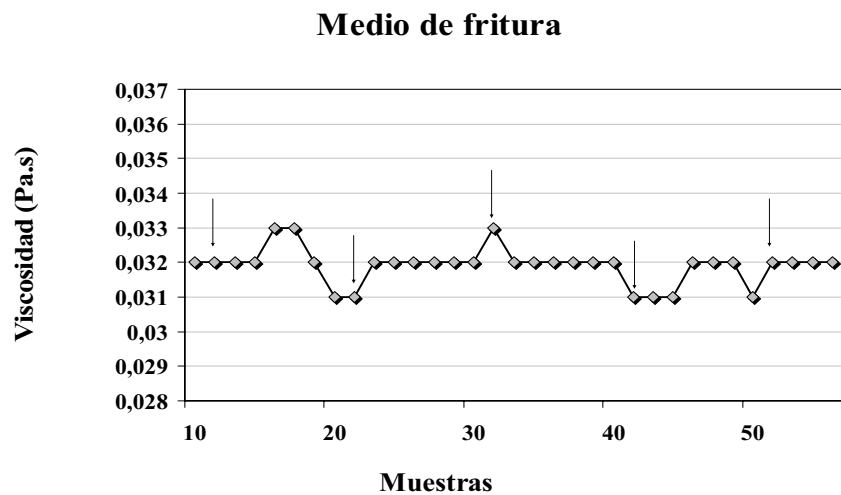


Figura 54. Evolución de la **viscosidad** del medio de fritura, mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (40:60, v/v) durante una semana en la **empresa 1**.

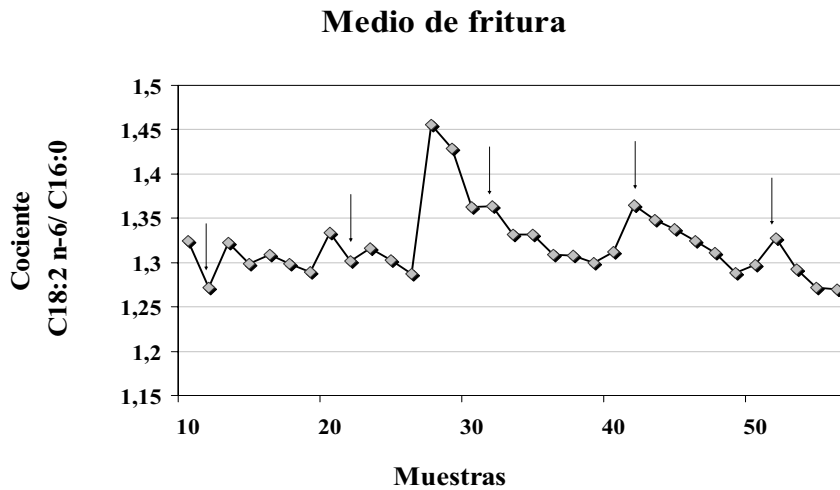


Figura 55. Evolución del **cociente ácido linoleico/ácido palmítico** ($C_{18:2\ n-6}/C_{16:0}$) del medio de fritura, mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (40:60, v/v), durante una semana en la **empresa 1**.



Figura 56. Evolución del **cociente ácido linoleico/ácido palmítico** ($C_{18:2\ n-6}/C_{16:0}$) de la fracción lipídica extraída de las patatas sometidas a fritura durante una semana en la **empresa 1**.

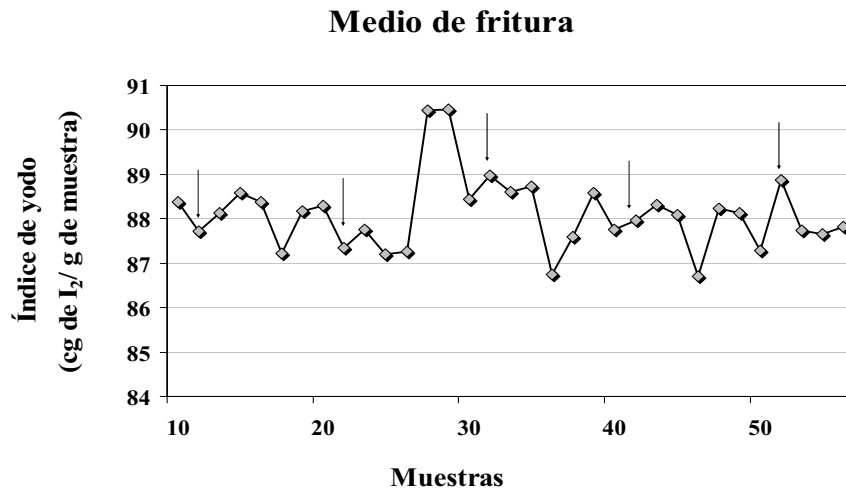


Figura 57. Evolución del **índice de yodo** del medio de fritura, mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (40:60, v/v), durante una semana en la **empresa 1**.



Figura 58. Evolución del **índice de yodo** de la fracción lipídica extraída de las patatas sometidas a fritura durante una semana en la **empresa 1**.

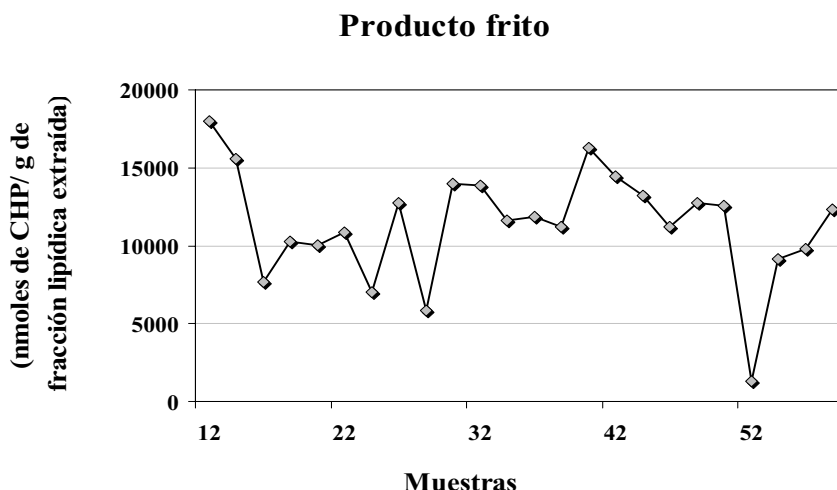


Figura 59. Evolución del **contenido de hidroperóxidos**, según la determinación del naranja de xilenol (NX), de la fracción lipídica extraída de las patatas sometidas a fritura durante una semana en la **empresa 1**.

En algunas de estas figuras (44-59), se puede observar que algunos métodos marcan mínimos cuando se produce una adición importante de aceite fresco en la cuba de fritura. Este momento se encuentra marcado por flechas en cada figura y coincide con la normalización de la acidez del medio de fritura, que tiene lugar cada día antes de empezar la producción (ver pauta de adición del aceite de la empresa 1 en la pág. 201). Concretamente, estos parámetros son el grado de acidez, el índice de p-anisidina, el porcentaje de polímeros de triacilgliceroles, el porcentaje de diacilgliceroles, las diferentes medidas de absorción del aceite en la zona ultravioleta (K_{232} , K_{270} y K_{280}) y la constante dieléctrica. Esto es un primer indicio sobre la eficacia de estos parámetros para medir el grado de alteración del medio de fritura.

A continuación, en las Figuras 60-75, se presenta la evolución de los diferentes parámetros de alteración en la empresa 2.

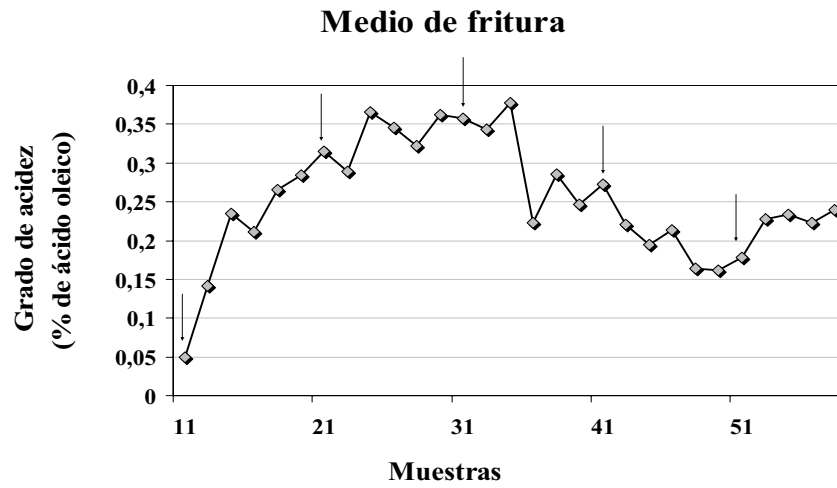


Figura 60. Evolución del **grado de acidez** del medio de fritura, oleína de palma, durante una semana en la **empresa 2**.

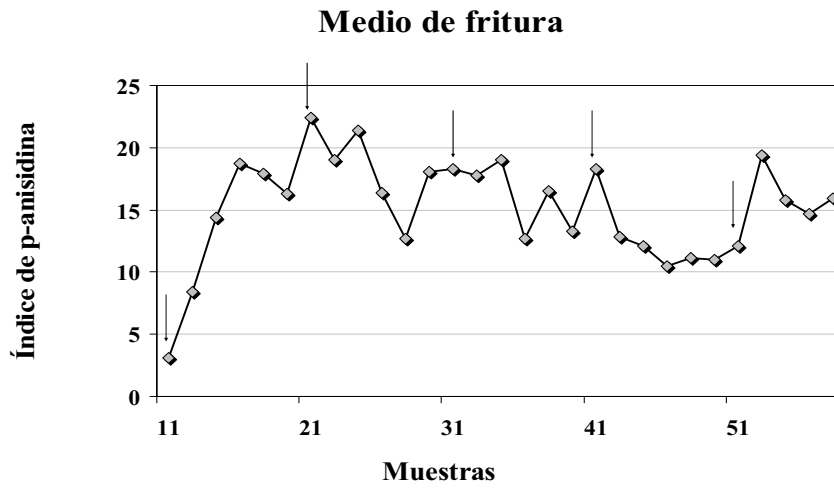


Figura 61. Evolución del **índice de p-anisidina** del medio de fritura, oleína de palma, durante una semana en la **empresa 2**.



Figura 62. Evolución del **índice de p-anisidina** de la fracción lipídica extraída de los productos de aperitivo sometidos a fritura durante una semana en la **empresa 2**.

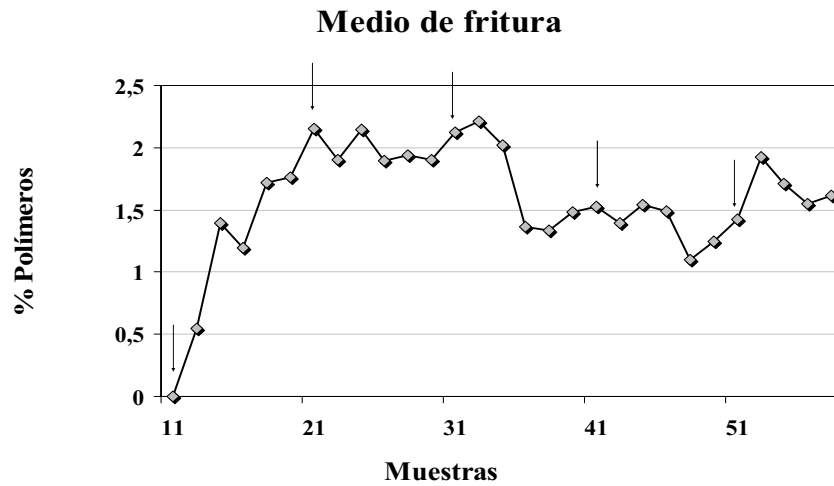


Figura 63. Evolución del **porcentaje de polímeros de triacilgliceroles** del medio de fritura, oleína de palma, durante una semana en la **empresa 2**.



Figura 64. Evolución del **porcentaje de polímeros de triacilgliceroles** de la fracción lipídica extraída de los productos de aperitivo sometidos a fritura durante una semana en la **empresa 2**.

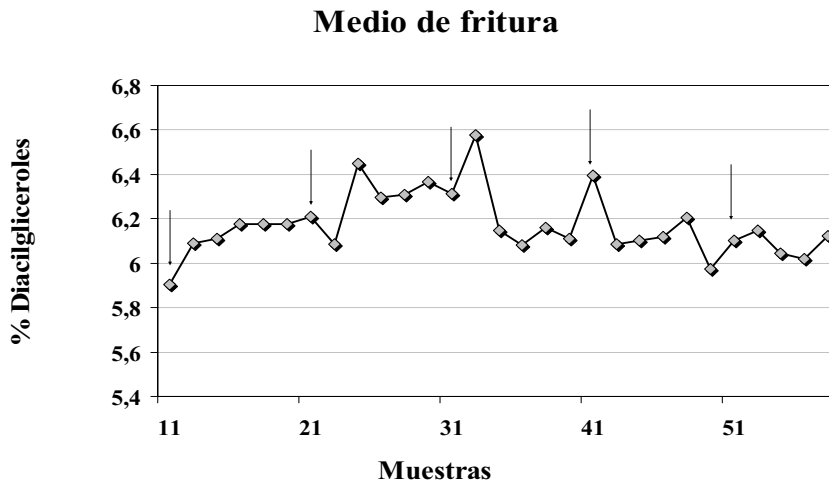


Figura 65. Evolución del **porcentaje de diacilglicérols** del medio de fritura, oleína de palma, durante una semana en la **empresa 2**.



Figura 66. Evolución del **porcentaje de diacilglicérols** de la fracción lipídica extraída de los productos de aperitivo sometidos a fritura durante una semana en la **empresa 2**.

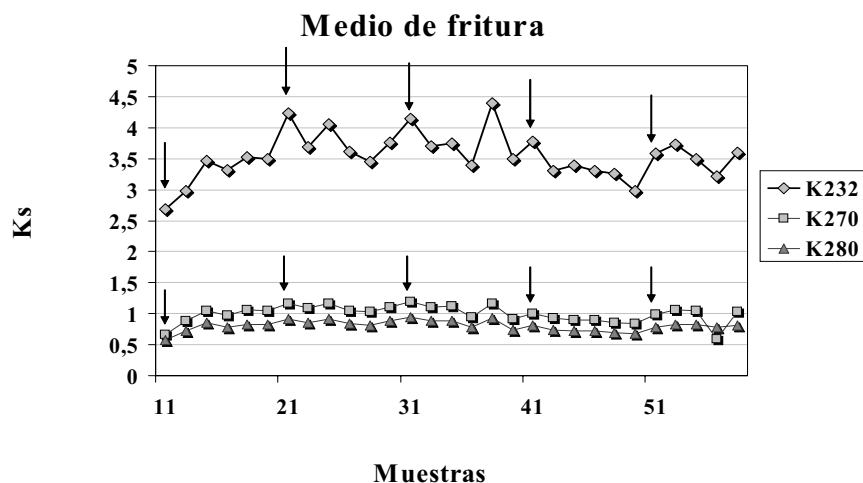


Figura 67. Evolución de las **extinciones específicas a 232, 270 y 280 nm** del medio de fritura, oleína de palma, durante una semana en la **empresa 2**.



Figura 68. Evolución de las **extinciones específicas a 232, 270 y 280 nm** de la fracción lipídica extraída de los productos de aperitivo sometidos a fritura durante una semana en la **empresa 2**.

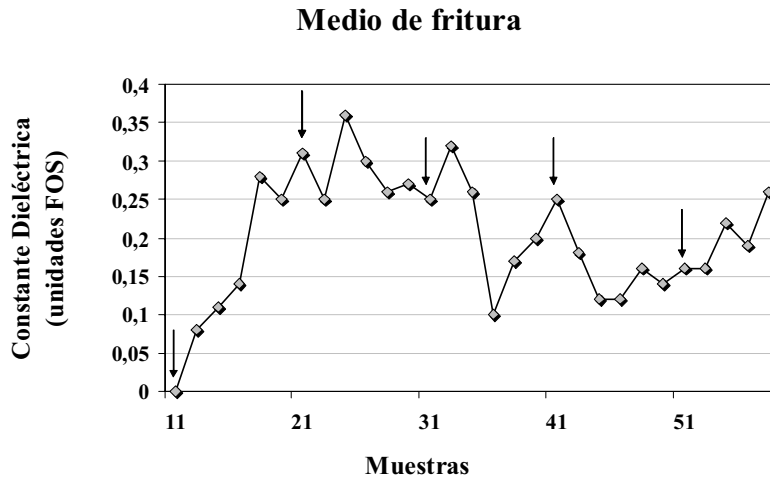


Figura 69. Evolución de la **constante dieléctrica** del medio de fritura, oleína de palma, durante una semana en la **empresa 2**.

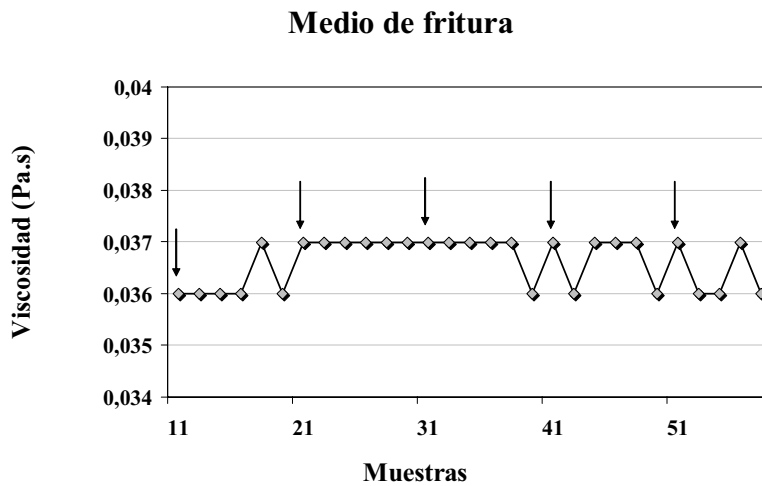


Figura 70. Evolución de la **viscosidad** del medio de fritura, oleína de palma, durante una semana en la **empresa 2**.

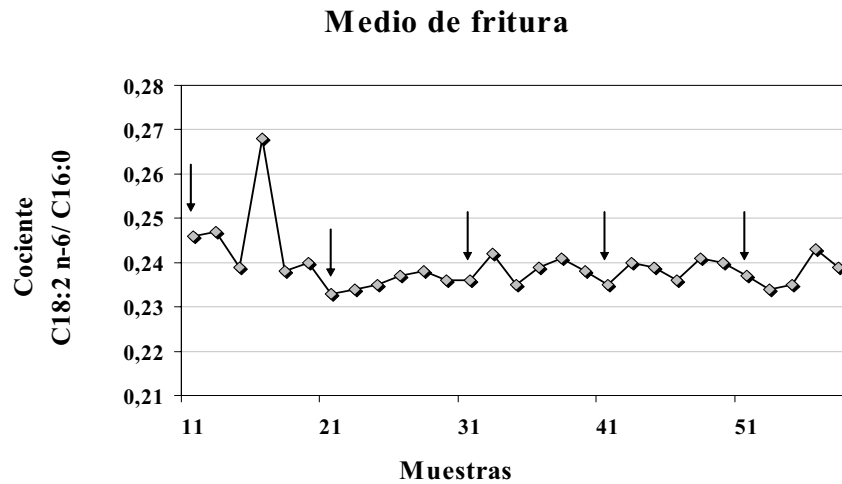


Figura 71. Evolución del **cociente ácido linoleico/ácido palmítico** ($C_{18:2\ n-6}/C_{16:0}$) del medio de fritura, oleína de palma, durante una semana en la **empresa 2**.

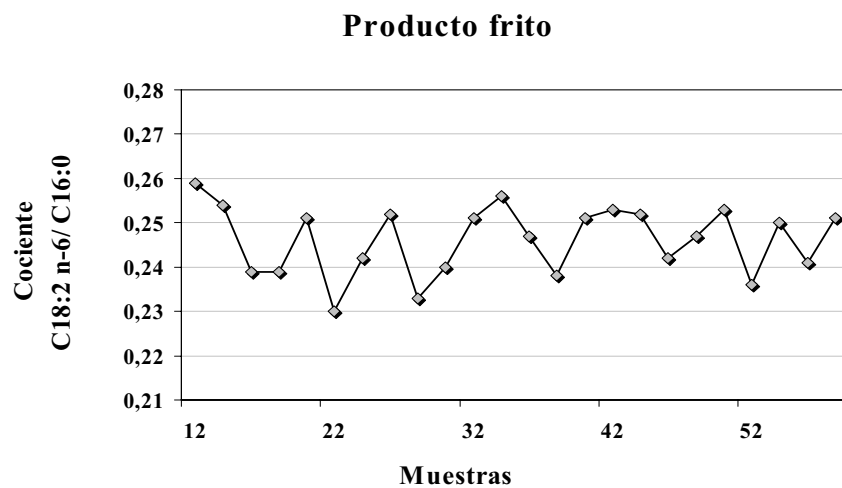


Figura 72. Evolución del **cociente ácido linoleico/ácido palmítico** ($C_{18:2\ n-6}/C_{16:0}$) de la fracción lipídica extraída de los productos de aperitivo sometidos a fritura durante una semana en la **empresa 2**.

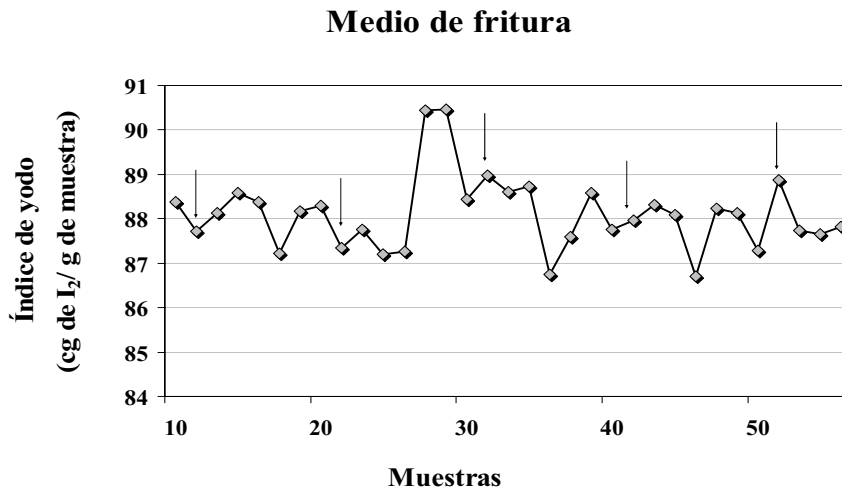


Figura 73. Evolución del **índice de yodo** del medio de fritura, oleína de palma, durante una semana en la **empresa 2**.



Figura 74. Evolución del **índice de yodo** de la fracción lipídica extraída de los productos de aperitivo sometidos a fritura durante una semana en la **empresa 2**.

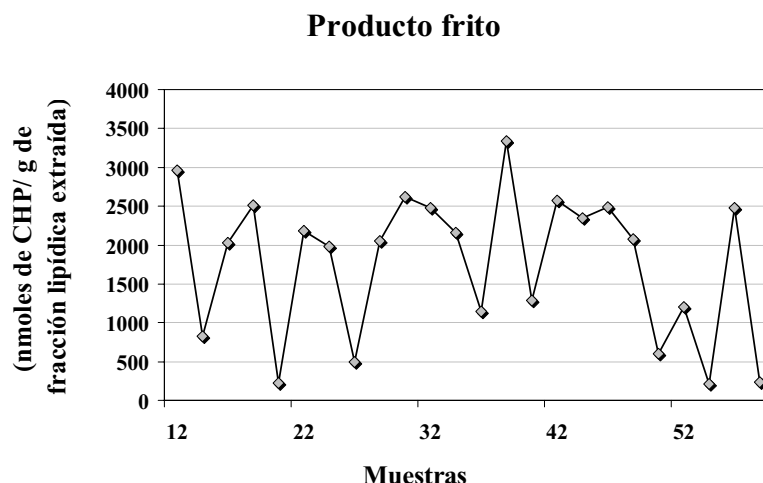


Figura 75. Evolución del **contenido de hidroperóxidos**, según la determinación del naranja de xilenol (NX), de la fracción lipídica extraída de los productos de aperitivo sometidos a fritura durante una semana en la **empresa 2**.

El grado de acidez, el índice de p-anisidina, el porcentaje de compuestos poliméricos, las diferentes medidas de absorción del aceite en la zona ultravioleta (K_{232} , K_{270} y K_{280}) y la constante dieléctrica evolucionan de forma similar a lo largo de la semana (Figuras 60-75). Teniendo en cuenta que el lunes se empieza a freír con oleína de palma fresca estos parámetros van aumentando hasta finales del tercer día de fritura momento en el que se deja de añadir oleína de palma usada y se produce una ligera disminución y, a continuación, una cierta estabilización puesto que se añade únicamente oleína de palma fresca (ver pauta de adición detallada en la pág. 201-202).

A continuación, en las Figuras 76-91 se presenta la evolución a lo largo de una semana de los diferentes parámetros de alteración determinados en la empresa 3 donde se fríe con aceite de girasol.

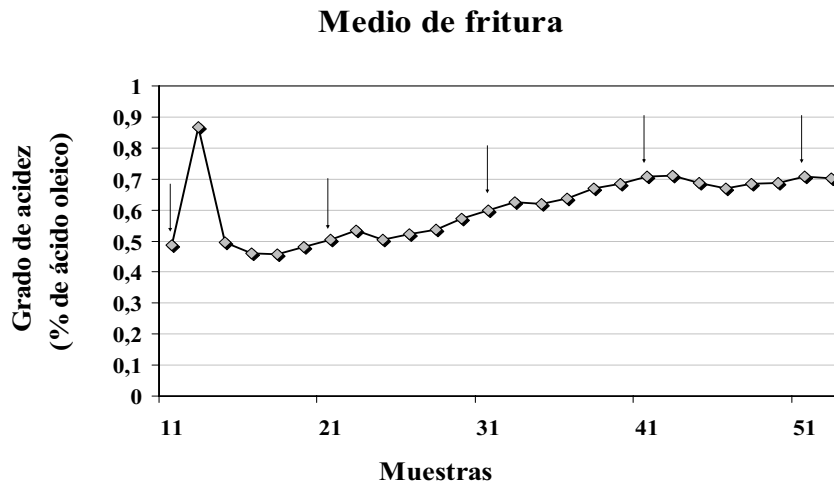


Figura 76. Evolución del **grado de acidez** del medio de fritura, aceite de girasol, durante una semana en la **empresa 3**.

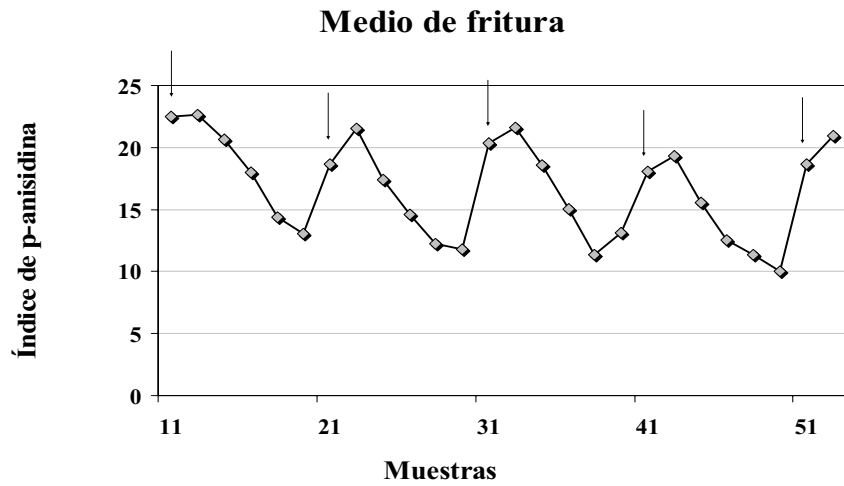


Figura 77. Evolución del **índice de p-anisidina** del medio de fritura, aceite de girasol, durante una semana en la **empresa 3**.

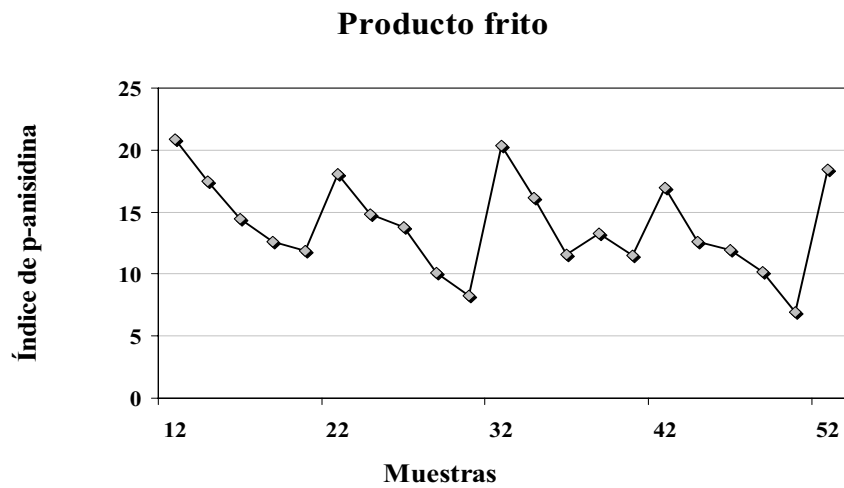


Figura 78. Evolución del **índice de p-anisidina** de la fracción lipídica extraída de las patatas sometidas a fritura durante una semana en la **empresa 3**.

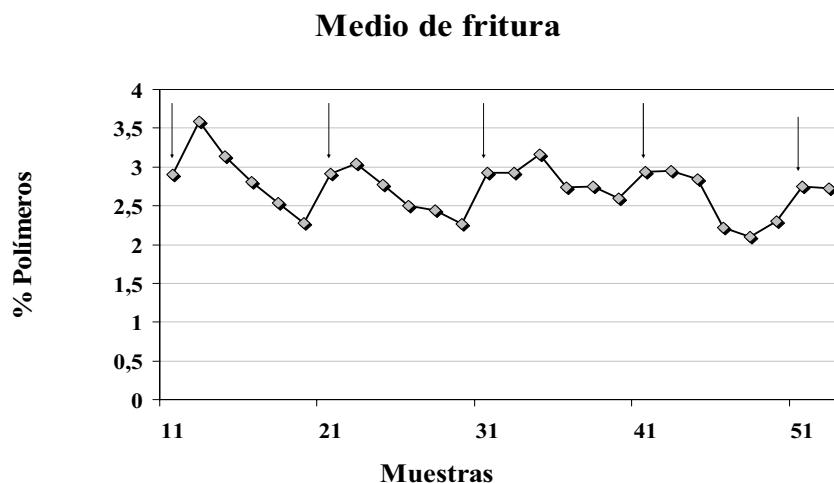


Figura 79. Evolución del **porcentaje de polímeros de triacilgliceroles** del medio de fritura, aceite de girasol, durante una semana en la **empresa 3**.



Figura 80. Evolución del **porcentaje de polímeros de triacilgliceroles** de la fracción lipídica extraída de las patatas sometidas a fritura durante una semana en la **empresa 3**.

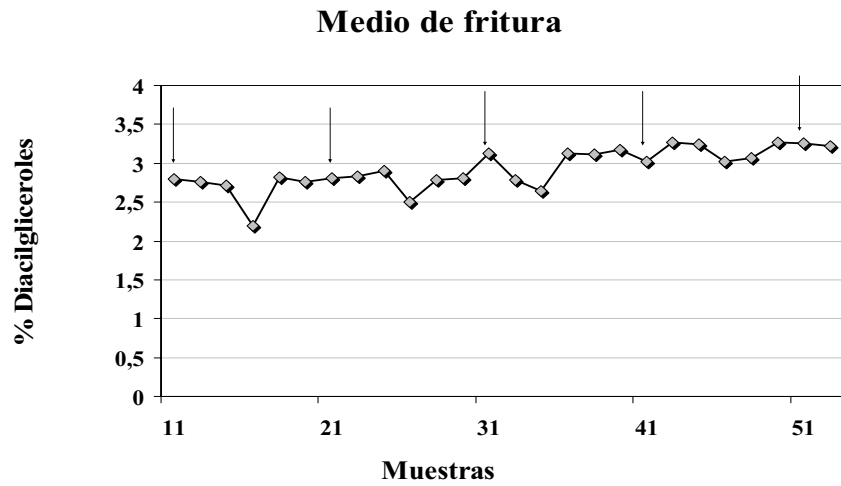


Figura 81. Evolución del **porcentaje de diacilglicerol** del medio de fritura, aceite de girasol, durante una semana en la **empresa 3**.

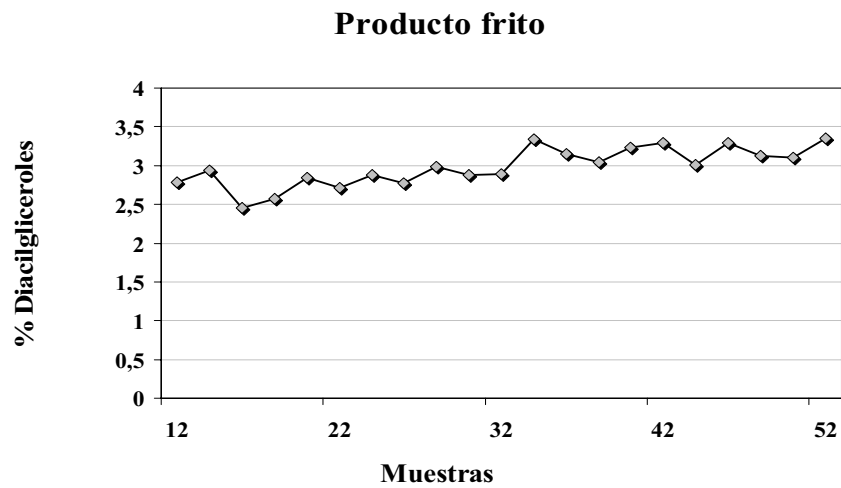


Figura 82. Evolución del **porcentaje de diacilglicerol** de la fracción lipídica extraída de las patatas sometidas a fritura durante una semana en la **empresa 3**.

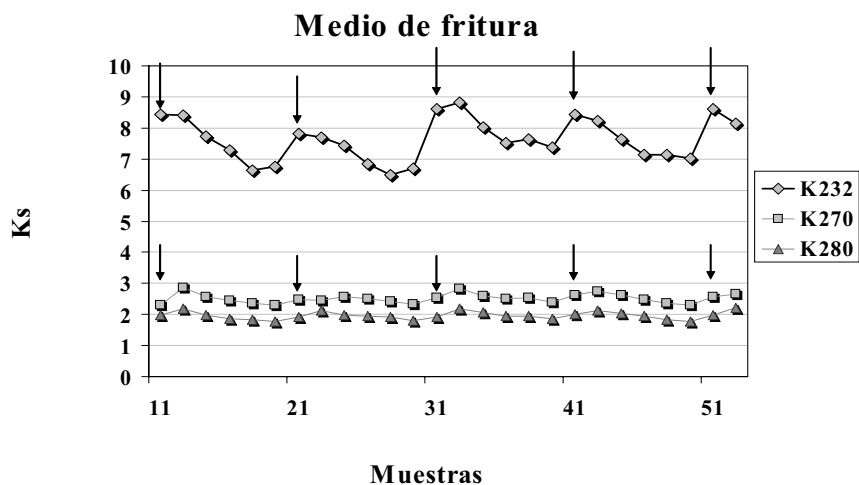


Figura 83. Evolución de las **extinciones específicas a 232, 270 y 280 nm** del medio de fritura, aceite de girasol, durante una semana en la **empresa 3**.

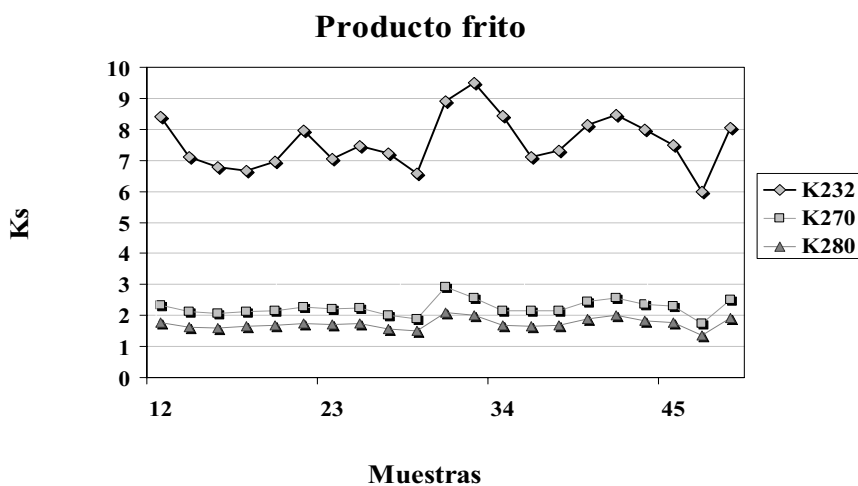


Figura 84. Evolución de las **extinciones específicas a 232, 270 y 280 nm** de la fracción lipídica extraída de las patatas sometidas a fritura durante una semana en la **empresa 3**.

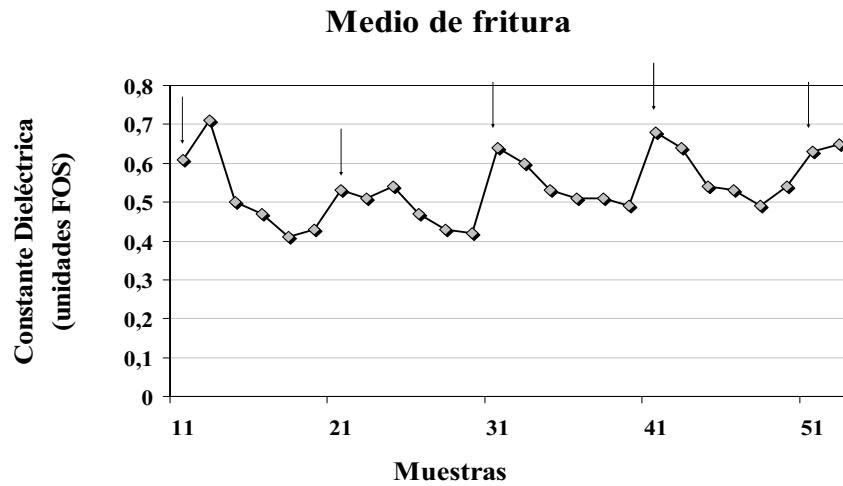


Figura 85. Evolución de la **constante dieléctrica** del medio de fritura, aceite de girasol, durante una semana en la **empresa 3**.

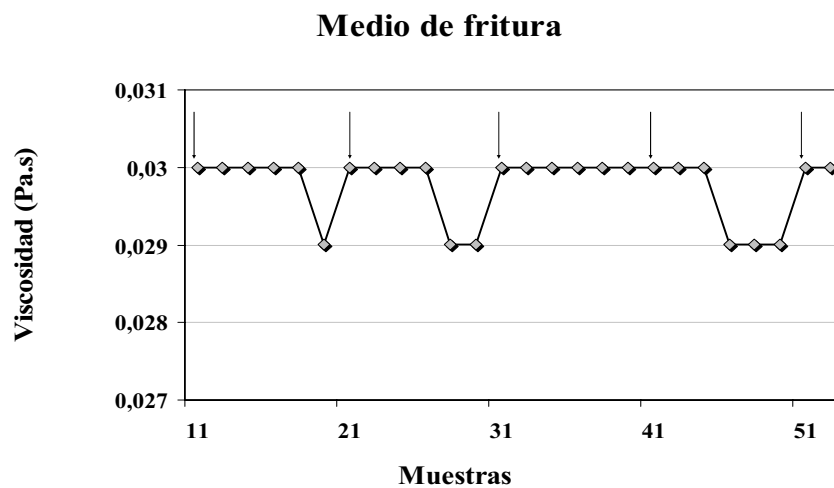


Figura 86. Evolución de la **viscosidad** del medio de fritura, aceite de girasol, durante una semana en la **empresa 3**.

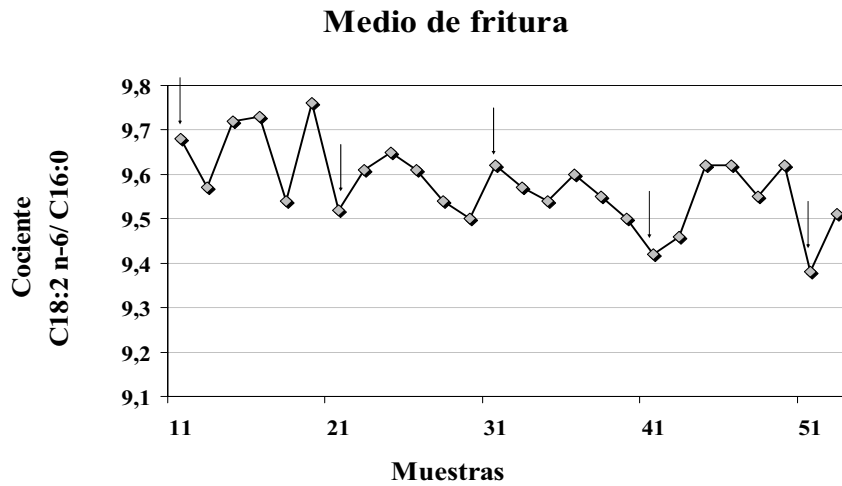


Figura 87. Evolución del **cociente ácido linoleico/ácido palmítico** ($C_{18:2\ n-6}/C_{16:0}$) del medio de fritura, aceite de girasol, durante una semana en la **empresa 3**.

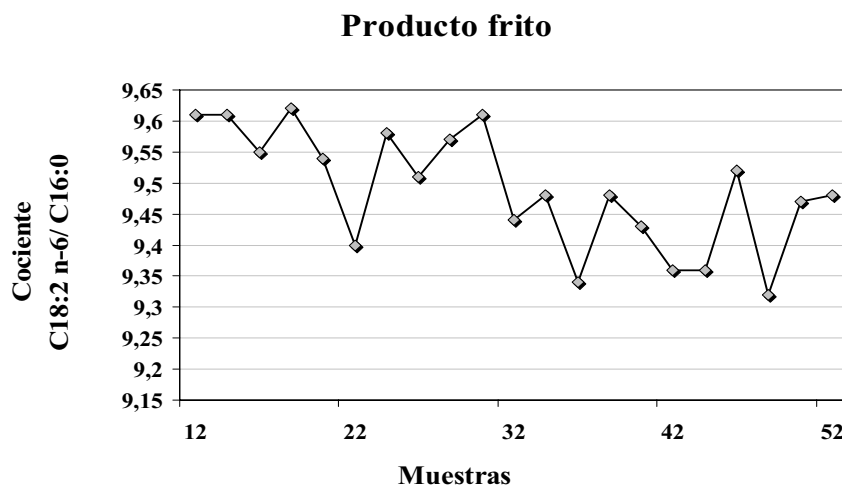


Figura 88. Evolución del **cociente ácido linoleico/ácido palmítico** ($C_{18:2\ n-6}/C_{16:0}$) de la fracción lipídica extraída de las patatas sometidas a fritura durante una semana en la **empresa 3**.

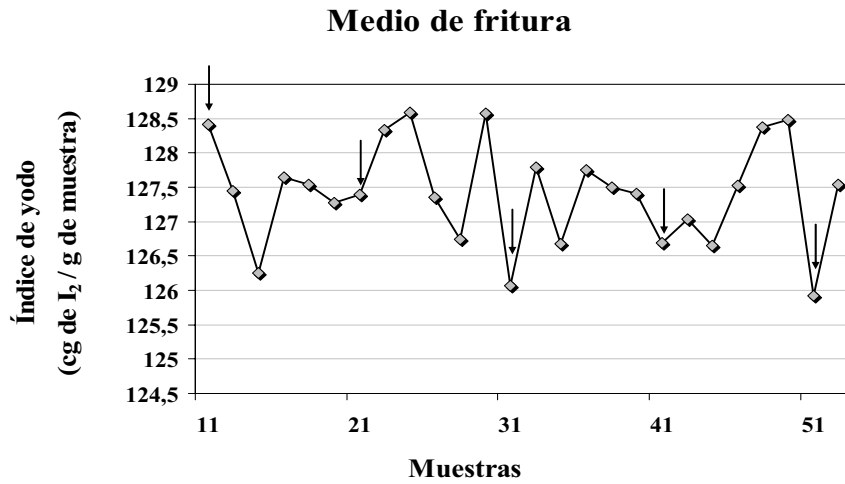


Figura 89. Evolución del **índice de yodo** del medio de fritura, aceite de girasol, durante una semana en la **empresa 3**.



Figura 90. Evolución del **índice de yodo** de la fracción lipídica extraída de las patatas sometidas a fritura durante una semana en la **empresa 3**.

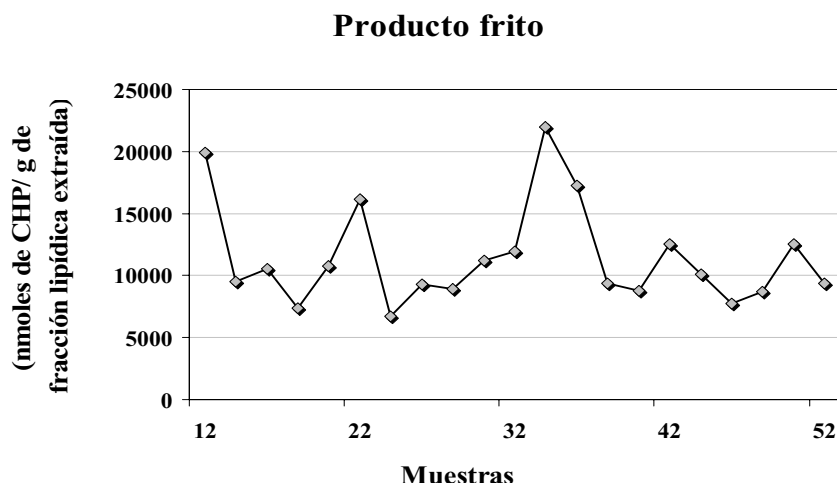


Figura 91. Evolución del **contenido de hidroperóxidos**, según la determinación del naranja de xilenol (NX), de la fracción lipídica extraída de las patatas sometidas a fritura durante una semana en la **empresa 3**.

El índice de p-anisidina, el porcentaje de compuestos poliméricos, las diferentes medidas de absorción del aceite en la zona ultravioleta (K_{232} , K_{270} y K_{280}) y la constante dieléctrica evolucionan de forma similar a lo largo de la semana (Figuras 44-91). Durante la noche, se produce un aumento del grado de oxidación del aceite puesto que se guarda en la freidora y es más insaturado que los usados por las empresas 1 y 2. Además, evidentemente, durante la noche no se añade aceite fresco, lo cual si se hace durante el día, para mantener el nivel del medio de fritura en la freidora (ver pauta de adición de aceite de la empresa 3 en las página 202).

En la Tabla 52, podemos ver, a modo de resumen, cuales son los parámetros que mejor se relacionan con la pauta de trabajo utilizada en cada empresa y la alteración del medio de fritura que conlleva.

Tabla 52. Métodos de análisis determinados en el medio de fritura que mejor se relacionan con la pauta de trabajo utilizada en cada empresa.

Empresa 1	Empresa 2	Empresa 3
GA ^a	GA	
IAn	IAn	IAn
POL	POL	POL
DG	DG	
Ks	Ks	Ks
CD	CD	CD

^a GA (grado de acidez), IAn (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilgliceroles), Ks (extinciones específicas a las diferentes longitudes de onda), CD (constante dieléctrica).

En las empresas 1 y 2, debido al protocolo de trabajo utilizado (pauta de adición de aceites, conservación del aceite usado, horario de fritura, insaturación del aceite), los fenómenos hidrolíticos y oxidativos evolucionan de forma paralela, mientras que en la empresa 3 no sucedió así. De hecho, en la empresa 3, a diferencia de la empresa 1, cuando se paraba la freidora el aceite se guardaba en la propia freidora en lugar de filtrarse y guardarse en depósitos. Este hecho unido a un mayor grado de insaturación del aceite utilizado por la empresa 3 y a un periodo diario de producción mucho más corto en comparación con las otras dos empresas, favorece la oxidación del aceite durante el tiempo en el que la freidora estaba parada de 17 h a 7 h 30'. Por ello, en esta empresa los fenómenos hidrolíticos y oxidativos no evolucionaron de forma paralela y los parámetros que miden atributos relacionados con el grado de oxidación del medio de fritura son los que mejor se relacionan con la pauta de trabajo seguida en esta empresa.

En las Figuras 44-91, correspondientes al seguimiento semanal realizado en las 3 empresas se puede observar que los parámetros de alteración medidos en el medio de fritura siguen una evolución muy similar a la de estos parámetros medidos en la fracción lipídica extraída de los productos fritos. Este hecho

evidentemente es debido a que la mayor parte de la fracción lipídica extraída de los productos fritos proviene de la absorción del medio de fritura (Vitrac y col., 2000; Pokorny, 1999).

A continuación, mediante el coeficiente de correlación de Pearson se estudió la relación existente entre los diversos parámetros analíticos determinados en las muestras de aceite de fritura y de producto frito procedentes de las tres empresas.

Correlaciones entre los diferentes parámetros determinados en el medio de fritura

En la Tabla 53, figuran los coeficientes de correlación obtenidos para los distintos parámetros determinados en las muestras de aceite de fritura suministradas por la empresa 1 que freía en oleína de palma/aceite de girasol (40:60, v/v). Estos coeficientes permiten deducir las medidas que mejor se correlacionan con el grado de acidez (parámetro habitualmente utilizado por las empresas participantes para controlar el proceso de fritura), entre las que se encuentra como es lógico, el porcentaje de diacilgliceroles ($p < 0,001$) que también mide la hidrólisis de los TG y diversos parámetros que miden la alteración u oxidación del medio como son la constante dieléctrica ($p < 0,001$), las diferentes medidas de absorción del aceite en la zona ultravioleta (K_{232} , K_{270} y K_{280}) ($p < 0,001$), el porcentaje de polímeros de los TG ($p < 0,001$) y, en menor medida, el índice de p-anisidina ($p = 0,006$). Es importante remarcar que estos resultados coinciden en gran medida con los resultados obtenidos en las pruebas preliminares (Tabla 44).

Tabla 53. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en las muestras de mezcla de oleína de palma y aceite de girasol (40:60 v/v) sometidas a fritura en la empresa 1.

VIS ¹	CD	$\frac{C_{18:2n-6}}{C_{16:0}}$	II	GA	K ₂₃₂	K ₂₇₀	K ₂₈₀	IAn	POL	DG
r=1 ² n=33	r=0,354* p (0,043) n=33	r=-0,074 p (0,682) n=33	r=0,116 p (0,522) n=33	r=0,356* p (0,042) n=33	r=0,459** p (0,007) n=33	r=0,506** p (0,003) n=33	r=0,544** p (0,001) n=33	r=0,331 p (0,060) n=33	r=0,530** p (0,002) n=33	r=-0,005 p (0,980) n=33
r=1 n=33	r=0,263 p (0,139) n=33	r=-0,865** p (<0,001) n=33	r=0,046 p (0,799) n=33	r=0,902** p (<0,001) n=33	r=0,781** p (<0,001) n=33	r=0,808** p (<0,001) n=33	r=0,653** p (<0,001) n=33	r=0,807** p (<0,001) n=33	r=0,558** p (0,001) n=33	r=0,001 p (0,999) n=33
r=1 n=33	r=0,746** p (<0,001) n=33	r=-0,215 p (0,228) n=33	r=0,179 p (0,318) n=33	r=0,060 p (0,738) n=33	r=0,035 p (0,846) n=33	r=0,078 p (0,667) n=33	r=0,031 p (0,866) n=33	r=-0,113 p (0,532) n=33	r=0,059 p (0,746) n=33	r=-0,414* p (0,017) n=33
r=1 n=33	r=0,73 p (0,686) n=33	r=0,035 p (0,846) n=33	r=0,178 p (0,321) n=33	r=0,078 p (0,667) n=33	r=0,035 p (0,846) n=33	r=0,078 p (0,667) n=33	r=0,078 p (0,667) n=33	r=0,094 p (0,602) n=33	r=0,021 p (0,908) n=33	r=-0,394* p (0,060) n=33
r=1 n=33	r=0,810** p (<0,001) n=33	r=0,632** p (<0,001) n=33	r=0,632** p (<0,001) n=33	r=0,673** p (<0,001) n=33	r=0,673** p (<0,001) n=33	r=0,673** p (<0,001) n=33	r=0,673** p (<0,001) n=33	r=0,467** p (0,006) n=33	r=0,797** p (<0,001) n=33	r=0,677** p (<0,001) n=33
r=1 n=33	r=0,839** p (<0,001) n=33	r=0,839** p (<0,001) n=33	r=0,839** p (<0,001) n=33	r=0,824** p (<0,001) n=33	r=0,824** p (<0,001) n=33	r=0,824** p (<0,001) n=33	r=0,824** p (<0,001) n=33	r=0,682** p (<0,001) n=33	r=0,840** p (<0,001) n=33	r=0,486** p (<0,001) n=33
r=1 n=33	r=0,913** p (<0,001) n=33	r=0,913** p (<0,001) n=33	r=0,913** p (<0,001) n=33	r=0,913** p (<0,001) n=33	r=0,913** p (<0,001) n=33	r=0,913** p (<0,001) n=33	r=0,913** p (<0,001) n=33	r=0,696** p (<0,001) n=33	r=0,791** p (<0,001) n=33	r=0,238 p (0,182) n=33
r=1 n=33	r=0,763** p (<0,001) n=33	r=0,763** p (<0,001) n=33	r=0,763** p (<0,001) n=33	r=0,763** p (<0,001) n=33	r=0,763** p (<0,001) n=33	r=0,763** p (<0,001) n=33	r=0,763** p (<0,001) n=33	r=0,865** p (<0,001) n=33	r=0,865** p (<0,001) n=33	r=0,317 p (0,072) n=33
r=1 n=33	r=0,591** p (<0,001) n=33	r=0,591** p (<0,001) n=33	r=0,591** p (<0,001) n=33	r=0,591** p (<0,001) n=33	r=0,591** p (<0,001) n=33	r=0,591** p (<0,001) n=33	r=0,591** p (<0,001) n=33	r=0,591** p (<0,001) n=33	r=0,591** p (<0,001) n=33	r=0,208 p (0,245) n=33
r=1 n=33	r=0,442** p (0,010) n=33	r=0,442** p (0,010) n=33	r=0,442** p (0,010) n=33	r=0,442** p (0,010) n=33	r=0,442** p (0,010) n=33	r=0,442** p (0,010) n=33	r=0,442** p (0,010) n=33	r=0,442** p (0,010) n=33	r=0,442** p (0,010) n=33	r=0,442** p (0,010) n=33
r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33
r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33	r=1 n=33

¹ VIS (viscosidad), CD (constante dieléctrica), $\frac{C_{18:2n-6}}{C_{16:0}}$ (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), II (índice de yodo), GA (grado de acidez), K₂₃₂, K₂₇₀, K₂₈₀ (extinción específica a la longitud de onda), IAn (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilgliceroles).

² r, coeficiente de correlación de Pearson

p (grado de significación)

n, número de muestras

* p ≤ 0,05; ** p ≤ 0,01

En este sentido, Masson y col. (1997), en un estudio donde se frieron patatas en distintos aceites vegetales, presentaron una elevada correlación ($r=0,95$; $p<0,001$) entre el grado de acidez y el contenido en compuestos de hidrólisis determinadas por CLAE de exclusión molecular (DG+AGL) y, por tanto, consideraron el grado de acidez como una medida sencilla para predecir el contenido de estos compuestos en este tipo de muestras.

Por otro lado, como hemos comentado anteriormente, se observa también una correlación significativa entre la acidez y el índice de p-anisidina ($r=0,467$; $p=0,006$). Esta correlación, también se observó en los ensayos preliminares y tiene una cierta lógica, ya que también las tres Ks presentan una correlación con el grado de acidez. Este conjunto de correlaciones podría indicar que en las condiciones de trabajo utilizados en esta empresa, los procesos de hidrólisis y de oxidación transcurren de forma paralela. Además, las correlaciones entre este porcentaje de diacilgliceroles y otros compuestos de alteración (CD, K_{232} y el % POL) reafirman los resultados comentados anteriormente para el grado de acidez, ya que nuevamente se pone de manifiesto una evolución paralela entre el parámetro hidrolítico y varios parámetros de oxidación en las condiciones ensayadas para la empresa 1 (Tabla 53). De acuerdo con estos resultados, Pérez-Camino y col. (1988) describieron en muestras procedentes de fritura industrial en continuo elevadas correlaciones entre la acidez y determinados parámetros de alteración (ej. compuestos polares, dímeros no polares) y consideraron que estos resultados fueron debidos a que en este tipo de fritura la alteración hidrolítica evoluciona de forma significativa puesto se parte de una acidez muy homogénea y el producto que se fríe (patatas) presenta una elevada humedad.

Por otro lado, en la Tabla 53, también se pone de manifiesto que las tres medidas de absorción del aceite en la zona del ultravioleta (K_{232} , K_{270} y K_{280}) presentan buenas correlaciones entre sí ($p<0,001$). Trabajos anteriores (Che Man y Tan, 1999; Önal y Ergin, 2002) han descrito una evolución paralela entre la K_{232} y la K_{270} en diferentes aceites y condiciones de fritura. También se confirma que la K_{270} y la K_{280} presentan una correlación altamente significativa entre ellas, lo cual es debido a que ambos parámetros miden la formación de compuestos de

oxidación secundaria. Este comportamiento se observa igualmente en las empresas 2 y 3 (Tablas 54 y 55).

La elevada correlación existente entre el índice de p-anisidina y los valores de las Ks confirma los resultados obtenidos en los ensayos preliminares y son ligeramente mejores con la K_{270} y K_{280} que con la K_{232} . Estos resultados se pueden atribuir a que algunos compuestos aldehídicos que reaccionan con la p-anisidina posiblemente también absorben a 270 y 280 nm (Galanos y col., Grau y col. 2000b; Paz-Antolín y Molero-Meneses, 2000). Además, se pone de manifiesto un elevado grado de correlación entre el porcentaje de TG y el índice de p-anisidina ($r=0,591$; $p<0,001$). Este elevado grado de correlación entre estos dos parámetros fue anteriormente descrito por Thompkins y Perkins (1999) en muestras de aceite de soja hidrogenada sometidas a fritura ($p=0,84$; $p<0,001$).

También existe correlación entre el porcentaje de polímeros de los TG y los valores de las tres extinciones específicas (Ks). Esta correlación podría ser debida a que diversos compuestos conjugados que absorben a las longitudes de onda indicadas son los compuestos que dan lugar a la formación de polímeros de los TG mediante la reacción de Diels-Alder (Augustin y col., 1987; Dobarganes y Márquez-Ruiz, 1996; Gertz, 2000). Nuestros resultados estuvieron en concordancia con estudios anteriores (Masson y col., 1999; Yoon y col., 1985) que presentaron correlaciones significativas entre el contenido de dienos conjugados y el porcentaje de polímeros de TG en aceites de diferente naturaleza. Por tanto, los diferentes parámetros de oxidación presentan unas elevadas correlaciones entre ellos en las condiciones ensayadas.

Por otro lado, los valores de la constante dieléctrica y las diferentes extinciones específicas al ultravioleta están positivamente correlacionados ($p<0,001$); esto podría deberse a que ambas determinaciones miden la presencia de compuestos de oxidación de naturaleza polar y bajo peso molecular. Estudios anteriores (Fritsch y col., 1979; Al-Kahtani, 1991) muestran correlaciones elevadas ($r=0,745$ y $r=0,650$, respectivamente) entre el contenido de dienos conjugados y la constante dieléctrica, en aceites de diferente naturaleza con diferente grado de oxidación. Un comportamiento similar se observó entre la constante dieléctrica y el índice de p-anisidina; presentándose una correlación muy significativa

($p < 0,001$) entre ambos parámetros (Tabla 53). Estudios anteriores en aceite de palma sometidos a diferentes condiciones de fritura (Al-Kahtani, 1991; Plessis y Meredith, 1999) presentaron elevadas correlaciones entre ambas determinaciones $r=0,70$ y $r=0,75$, respectivamente. Además, la constante dieléctrica presenta un elevado grado de correlación ($r=0,807$) con el porcentaje de polímeros de los TG y que en numerosos trabajos realizados en este campo con aceites de diferente naturaleza mostraron también importantes correlaciones entre la constante dieléctrica y otros parámetros de alteración (Plessis y Meredith, 1999; Shyu y col., 1998; Al-Kahtani, 1991; Croon y col., 1986; Yoon y col., 1985; Fritsch y col., 1979).

Por otro lado, nuestros resultados muestran unas elevadas correlaciones entre el grado de acidez y la constante dieléctrica ($p < 0,001$). En concordancia con nuestros resultados existen diversos trabajos (Shyu y col., 1998; Plessis y Meredith, 1999) que presentan correlaciones elevadas $r=0,72-0,96$ entre ambas determinaciones, mientras otros estudios (Croon y col., 1986; Fritsch y col., 1979; Al-Kahtani, 1991) presentan escasa correlación entre ambas determinaciones ($r=0,23-0,57$). Por tanto, ello dependerá de numerosos factores (tipo de fritura, tipo de aceite, grado de alteración, etc.).

En la Tabla 53, se observa la correlación existente entre el porcentaje de compuestos poliméricos de los TG y la viscosidad; esto podría tener su explicación debido a que la formación de estos compuestos implica un aumento de la viscosidad del medio de fritura (Benedito y col., 2002; Masson y col., 1997; Orthofer y Cooper, 1996b).

Finalmente, cabe destacar la baja correlación del cociente $C_{18:2 \text{ n-6}}/C_{16:0}$ y del índice de yodo con el resto de parámetros de alteración, esto podría venir explicado por el tipo de fritura donde hay adición continua de aceite fresco que consiste en una mezcla de dos aceites con diferente grado de instauración (oleína de palma/aceite de girasol).

En la empresa 2, al estudiar la relación entre los diferentes parámetros de calidad determinados en las muestras de aceites (oleína de palma) mediante los coeficientes de correlación de Pearson (Tablas 54), se observó una tendencia prácticamente idéntica a los resultados obtenidos para la empresa 1.

Tabla 54. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en las muestras de oleína de palma sometidas a fritura en la empresa 2.

VIS¹	CD	$\frac{C_{18:2n-6}}{C_{16:0}}$	II	GA	K₂₃₂	K₂₇₀	K₂₈₀	IAn	POL	DG
$r=1^2$ n=36	$r=0,387^*$ p (0,020) n=36	$r=-0,313$ p (0,063) n=36	$r=0,316$ p (0,061) n=36	$r=0,449^{**}$ p (0,006) n=36	$r=0,393^*$ p (0,018) n=36	$r=0,251$ p (0,141) n=36	$r=0,377^*$ p (0,023) n=36	$r=0,291$ p (0,085) n=36	$r=0,336^*$ p (0,049) n=36	$r=0,428^{**}$ p (0,009) n=36
$r=1$ n=36	$r=0,352^*$ p (0,035) n=36	$r=0,311$ p (0,064) n=36	$r=0,316$ p (0,061) n=36	$r=0,886^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,672^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,660^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,741^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,745^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,783^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,750^{**}$ p (<0,001) n=36
$r=1$ n=36	$r=0,039$ p (0,820) n=36	$r=-0,334^*$ p (0,046) n=36	$r=-0,406^*$ p (0,014) n=36	$r=-0,348^*$ p (0,038) n=36	$r=-0,359^*$ p (0,032) n=36	$r=-0,348^*$ p (0,038) n=36	$r=-0,359^*$ p (0,032) n=36	$r=-0,229$ p (0,180) n=36	$r=-0,495^{**}$ p (0,002) n=36	$r=-0,143$ p (0,405) n=36
$r=1$ n=36	$r=0,249$ p (0,142) n=36	$r=0,380^*$ p (0,022) n=36	$r=0,380^*$ p (0,022) n=36	$r=0,435^{**}$ p (0,008) n=36	$r=0,333^*$ p (0,047) n=36	$r=0,435^{**}$ p (0,008) n=36	$r=0,333^*$ p (0,047) n=36	$r=0,353^*$ p (0,034) n=36	$r=0,298$ p (0,082) n=36	$r=0,193$ p (0,259) n=36
$r=1$ n=36	$r=0,757^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,755^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,757^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,755^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,842^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,755^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,842^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,723^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,784^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,764^{**}$ p (<0,001) n=36
$r=1$ n=36	$r=1$ n=36	$r=1$ n=36	$r=1$ n=36	$r=0,839^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,906^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,839^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,906^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,783^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,645^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,596^{**}$ p (<0,001) n=36
				$r=1$ n=36	$r=0,870^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=1$ n=36	$r=0,870^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,729^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,606^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,620^{**}$ p (<0,001) n=36
						$r=1$ n=36	$r=1$ n=36	$r=0,844^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,718^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,621^{**}$ p (<0,001) n=36
								$r=1$ n=36	$r=0,725^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,533^{**}$ p (0,001) n=36
									$r=1$ n=36	$r=0,555^{**}$ p (0,001) n=36
										$r=1$ n=36

¹ VIS (viscosidad), CD (constante dieléctrica), $\frac{C_{18:2n-6}}{C_{16:0}}$ (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), II (índice de yodo), GA (grado de acidez), K_{232} , K_{270} , K_{280} (extinción específica a la longitud de onda), IAn (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilgliceroles).

² r, coeficiente de correlación de Pearson

p (grado de significación)

n, número de muestras

* p ≤ 0,05; ** p ≤ 0,01

En cambio, en cuanto a los coeficientes de correlación entre parámetros de calidad, los resultados obtenidos a partir de las muestras de aceites (aceite de girasol) suministradas por la empresa 3 difieren ligeramente de los comentados anteriormente (Tabla 55).

Tabla 55. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en las muestras de aceite de girasol sometidas a fritura en la empresa 3.

VIS ¹	CD	$C_{18:2n-6}/C_{16:0}$	II	GA	K ₃₃₂	K ₂₇₀	K ₂₈₀	IAn	POL	DG
r=1 ² n=26	r=0,441* p (0,024) n=26	r=-0,135 p (0,510) n=26	r=-0,296 p (0,142) n=26	r=-0,018 p (0,930) n=26	r=0,623** p (0,001) n=26	r=-0,535** p (0,005) n=26	r=-0,561** p (0,003) n=26	r=0,688** p (<0,001) n=26	r=0,768** p (<0,001) n=26	r=-0,061 p (0,767) n=26
r=1 n=26	r=-0,350 p (0,079) n=26	r=-0,257 p (0,205) n=26	r=0,643** p (<0,001) n=26	r=0,882** p (<0,001) n=26	r=0,680** p (<0,001) n=26	r=0,672** p (<0,001) n=26	r=0,658** p (<0,001) n=26	r=0,602** p (0,001) n=26	r=0,381 p (0,055) n=26	r=0,381 p (0,055) n=26
r=1 n=26	r=-0,541** p (0,004) n=26	r=-0,234 p (0,251) n=26	r=-0,541** p (0,004) n=26	r=-0,295 p (0,143) n=26	r=-0,295 p (0,143) n=26	r=-0,244 p (0,230) n=26	r=-0,244 p (0,230) n=26	r=-0,015 p (0,942) n=26	r=-0,038 p (0,852) n=26	r=-0,492* p (0,011) n=26
r=1 n=26	r=-0,161 p (0,432) n=26	r=1 n=26	r=-0,161 p (0,432) n=26	r=-0,337 p (0,092) n=26	r=-0,368 p (0,065) n=26	r=-0,152 p (0,459) n=26	r=-0,224 p (0,270) n=26	r=-0,334 p (0,095) n=26	r=-0,334 p (0,095) n=26	r=-0,118 p (0,564) n=26
r=1 n=26	r=0,428* p (0,029) n=26	r=1 n=26	r=0,428* p (0,029) n=26	r=0,554** p (0,003) n=26	r=0,554** p (0,003) n=26	r=0,422* p (0,032) n=26	r=0,422* p (0,032) n=26	r=0,021 p (0,918) n=26	r=0,202 p (0,321) n=26	r=0,612** p (0,001) n=26
r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=0,669** p (<0,001) n=26	r=0,669** p (<0,001) n=26	r=0,684** p (<0,001) n=26	r=0,684** p (<0,001) n=26	r=0,789** p (<0,001) n=26	r=0,715** p (<0,001) n=26	r=0,239 p (0,239) n=26
r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=0,850** p (<0,001) n=26	r=0,850** p (<0,001) n=26	r=0,850** p (<0,001) n=26	r=0,850** p (<0,001) n=26	r=0,589** p (0,002) n=26	r=0,700** p (<0,001) n=26	r=0,102 p (0,620) n=26
r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=0,737** p (<0,001) n=26	r=0,699** p (<0,001) n=26	r=0,091 p (0,659) n=26
r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=0,829** p (<0,001) n=26
r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=-0,162 p (0,430) n=26
r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26	r=1 n=26

¹ VIS (viscosidad), CD (constante dieléctrica), $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$ (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), II (índice de yodo), GA (grado de acidez), K₃₃₂, K₂₇₀, K₂₈₀ (extinción específica a la longitud de onda), IAn (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilgliceroles).

² r, coeficiente de correlación de Pearson

p (grado de significación)

n, número de muestras

* p ≤ 0,05; ** p ≤ 0,01

En la Tabla 55, podemos observar, para los resultados de la empresa 3, una serie de diferencias respecto a los resultados obtenidos en las empresas 1 y 2. El grado de acidez de los aceites obtenidos en la empresa 3 se correlaciona con la constante dieléctrica, la K_{270} y, en menor medida, con las K_{232} y K_{280} . En cambio, no existe correlación entre el grado de acidez y el índice de p-anisidina o el porcentaje de polímeros de TG; además los grados de significación de las correlaciones entre el grado de acidez y el resto de parámetros de oxidación determinados en las muestras de la empresa 3 son mucho menores que los obtenidos en las empresas 1 y 2. Este hecho se puede explicar debido a la gran diferencia entre el protocolo de trabajo seguido en la empresa 3 y los protocolos seguidos en las otras dos empresas. Como ya se ha comentado anteriormente, en la empresa 3, cuando se para de freír de 17 h a 7 h 30' la oxidación del medio de fritura continua de forma notable, mientras que los fenómenos hidrolíticos prácticamente se detienen durante este periodo. De aquí, la menor correlación entre el grado de acidez y los valores del resto de parámetros que miden el grado de oxidación del medio de fritura en la empresa 3. Algo parecido, como es de esperar, sucede con el porcentaje de diacilgliceroles y el resto de parámetros que miden la oxidación del medio de fritura.

Por otro lado, los valores de la viscosidad y el porcentaje de polímeros de los triacilgliceroles presentaron un mayor grado de correlación cuanto más insaturado es el medio de fritura. En el caso del aceite de girasol se observó un coeficiente de correlación mayor ($r=0,768$; $p<0,001$) que el obtenido para la oleína de palma ($r=0,336$; $p=0,049$) y que el obtenido para la mezcla entre la oleína de palma y el aceite de girasol ($r=0,530$; $p=0,002$).

Correlaciones entre los diferentes parámetros determinados en la fracción lipídica del producto frito

Por otro lado, también mediante el coeficiente de correlación de Pearson se estudió la relación existente entre los diversos parámetros analíticos determinados en la fracción lipídica de las muestras de producto frito suministradas por las 3 empresas (Tablas 56-58).

En las 3 empresas, los valores de las tres extinciones específicas a 232, 270 y 280 nm en las muestras de productos fritos presentaron buenas correlaciones entre sí ($p < 0,001$). También se confirmó que la K_{270} y K_{280} presentan una correlación altamente significativa entre ellas, igual que sucedía en el medio de fritura.

En las empresas 1 y 2 los coeficientes de correlación (Tabla 57 y 58) permiten deducir que existe, al igual que sucede en el medio de fritura, un elevado grado de correlación ($p \leq 0,001$) entre los valores del índice de p-anisidina y los valores de las diferentes K_s . Mientras en la empresa 3 (Tabla 60) estos coeficientes son algo menores ($p = 0,001-0,004$). Igualmente, como ya se había comentado anteriormente para el medio de fritura, también se presenta una correlación entre K_{232} y el porcentaje de polímeros de los TG en la fracción lipídica extraída del producto frito, debido a que los compuestos de oxidación presentes en la fracción lipídica del producto frito depende básicamente del aceite usado durante la preparación del producto y absorbido por éste. Sin embargo, contrariamente a lo que se había observado en el medio de fritura, el porcentaje de diacilglicerol no presenta prácticamente correlaciones con ninguno de los parámetros de alteración determinados en la fracción lipídica extraída del producto frito.

La determinación del naranja de xilenol se realiza únicamente en la fracción lipídica extraída del producto frito debido a la baja estabilidad térmica de los hidroperóxidos lipídicos que hace que su determinación no sea un buen parámetro para medir la alteración de la grasa o aceite (Stevenson y col., 1984; Masson y col., 1997). Cuando se valoraron los coeficientes de correlación del contenido de hidroperóxidos lipídicos según el método del naranja de xilenol no se observaron correlaciones estadísticamente significativas con el resto de parámetros de alteración ensayados en las fracciones lipídicas extraídas de los productos fritos en las empresas 1 y 2 (Tablas 57 y 58). Por el contrario, en la empresa 3 (Tabla 59), si que se una observa correlación estadísticamente significativa entre el contenido de hidroperóxidos lipídicos según la determinación del naranja de xilenol y la K_{232} , esto podría ser debido a que la K_{232} mide la presencia de dienos conjugados muchos de los cuales en estas condiciones son hidroperóxidos del ácido linoleico, ácido graso que esta presente en mayor

cantidad en aceite de girasol que en los otros dos aceites estudiados (oleína de palma y mezcla de oleína de palma y aceite de girasol). En esta misma tabla (Tabla 59), y en menor medida, se pone de manifiesto una correlación del contenido de hidroperóxidos lipídicos y el porcentaje de polímeros de los TG ($r=0,467$; $p=0,033$). No obstante cabe destacar que el porcentaje de polímeros de la fracción lipídica del producto frito depende del contenidos de estos compuestos en el medio de fritura mientras que el contenido de hidroperóxidos lipídicos del producto recién elaborado, debido a la inestabilidad térmica de estos compuestos a temperatura de fritura, depende de la oxidación que ha tenido lugar en el producto frito una vez elaborado y vendrá marcado por diferentes variables como la composición de la fracción lipídica del producto frito y las condiciones de almacenamiento y transporte del producto frito hasta que llegó a nuestro laboratorio, momento en el que fue congelado hasta que se procedió a su análisis. Entre la elaboración del producto a la llegada a nuestro laboratorio pasaron entre 3 y 5 días.

De hecho, Masson y col., (1997) describieron una ausencia de correlaciones entre el índice de peróxidos y otros parámetros de alteración (viscosidad, dienos, trienos, ácidos oxidados, polímeros o compuestos polares) en un estudio donde se utilizaban aceites poliinsaturados (soja, girasol y mezcla de soja y colza) en la preparación de patatas fritas para el consumo inmediato.

De hecho, como se ha comentado anteriormente, cabe destacar que la matriz del producto frito podría presentar una cierta selectividad en cuanto a la absorción de los compuestos del medio de fritura como TG, AGL, peróxidos, aldehídos,... (Metha y Swinburn, 2001), lo cual podría explicar correlaciones significativas, no observadas en el caso de los aceites o a la inversa. Además, hay que tener en cuenta que la matriz presentará influencia durante el proceso de extracción de la fracción lipídica del producto frito, lo cual también podría influir en la correlación entre estos parámetros.

Tabla 56. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en muestras de patatas fritas en una mezcla de oleína de palma y aceite de girasol en la empresa 1.

$C_{18:2n-6}/C_{16:0}$	II	K_{232}	K_{270}	K_{280}	IAN	POL	DG	NX
$r=1^2$ n=24	$r=0,332$ p (0,112) n=24	$r=0,223$ p (0,295) n=24	$r=0,374$ p (0,072) n=24	$r=0,393$ p (0,057) n=24	$r=0,059$ p (0,784) n=24	$r=0,327$ p (0,119) n=24	$r=-0,017$ p (0,938) n=24	$r=-0,097$ p (0,653) n=24
$r=1$ n=24	$r=0,504^*$ p (0,012) n=24	$r=0,604^{**}$ p (0,002) n=24	$r=0,561^{**}$ p (0,004) n=24	$r=0,324$ p (0,123) n=24	$r=-0,015$ p (0,380) n=24	$r=-0,188$ p (0,380) n=24	$r=-0,142$ p (0,507) n=24	II
	$r=1$ n=24	$r=0,871^{**}$ p (<0,001) n=24	$r=0,828^{**}$ p (<0,001) n=24	$r=0,654^{**}$ p (<0,001) n=24	$r=0,506^*$ p (0,012) n=24	$r=0,233$ p (0,272) n=24	$r=0,091$ p (0,674) n=24	K_{232}
		$r=1$ n=24	$r=0,938^{**}$ p (<0,001) n=24	$r=0,687^{**}$ p (<0,001) n=24	$r=0,554^{**}$ p (0,005) n=24	$r=0,174$ p (0,416) n=24	$r=-0,097$ p (0,654) n=24	K_{270}
			$r=1$ n=24	$r=0,612^{**}$ p (0,001) n=24	$r=0,633^{**}$ p (0,001) n=24	$r=0,213$ p (0,317) n=24	$r=-0,254$ p (0,231) n=24	K_{280}
				$r=1$ n=24	$r=0,364$ p (0,080) n=24	$r=0,199$ p (0,351) n=24	$r=0,136$ p (0,527) n=24	IAN
					$r=1$ n=24	$r=0,192$ p (0,369) n=24	$r=-0,339$ p (0,105) n=24	POL
						$r=1$ n=24	$r=0,015$ p (0,944) n=24	DG
							$r=1$ n=24	NX

¹ $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$ (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), II (índice de yodo), K_{232} , K_{270} , K_{280} (extinción específica a la longitud de onda), IAN (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilgliceroles), NX (contenido en hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranja de xilenol).

² r, coeficiente de correlación de Pearson

p (grado de significación)

n, número de muestras

* $p \leq 0,05$, ** $p \leq 0,01$

Tabla 57. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en las muestras de productos fritos en oleina de palma en la empresa 2.

$C_{18:2\ n-6}/C_{16:0}$	II	K_{232}	K_{270}	K_{280}	IAN	POL	DG	NX	$C_{18:2\ n-6}/C_{16:0}$
$r=1^2$ n=24	$r=0,421^*$ p (0,040) n=24	$r=-0,401$ p (0,052) n=24	$r=-0,006$ p (0,979) n=24	$r=0,138$ p (0,519) n=24	$r=-0,519^{**}$ p (0,009) n=24	$r=-0,302$ p (0,152) n=24	$r=-0,145$ p (0,499) n=24	$r=-0,306$ p (0,146) n=24	II
$r=1$ n=24	$r=-0,037$ p (0,863) n=24	$r=0,212$ p (0,321) n=24	$r=0,389$ p (0,061) n=24	$r=-0,448^*$ p (0,028) n=24	$r=-0,197$ p (0,356) n=24	$r=-0,229$ p (0,282) n=24	$r=-0,249$ p (0,241) n=24		
	$r=1$ n=24	$r=0,541^{**}$ p (0,006) n=24	$r=0,460^*$ p (0,024) n=24	$r=0,688^{**}$ p (<0,001) n=24	$r=0,547^{**}$ p (0,006) n=24	$r=0,145$ p (0,500) n=24	$r=-0,108$ p (0,616) n=24	$r=-0,199$ p (0,352) n=24	K_{232}
		$r=1$ n=24	$r=0,974^{**}$ p (<0,001) n=24	$r=0,581^{**}$ p (0,003) n=24	$r=0,774^{**}$ p (<0,001) n=24	$r=-0,147$ p (0,492) n=24	$r=-0,199$ p (0,352) n=24	$r=-0,199$ p (0,352) n=24	K_{270}
			$r=1$ n=24	$r=0,416^*$ p (0,043) n=24	$r=0,681^{**}$ p (<0,001) n=24	$r=-0,196$ p (0,357) n=24	$r=-0,300$ p (0,154) n=24	$r=-0,300$ p (0,154) n=24	K_{280}
				$r=1$ n=24	$r=0,771^{**}$ p (<0,001) n=24	$r=0,275$ p (0,194) n=24	$r=-0,320$ p (0,128) n=24	$r=-0,320$ p (0,128) n=24	IAN
						$r=1$ n=24	$r=-0,100$ p (0,693) n=24	$r=-0,085$ p (0,693) n=24	POL
							$r=1$ n=24	$r=-0,177$ p (0,407) n=24	DG
								$r=1$ n=24	NX

¹ $C_{18:2\ n-6}/C_{16:0}$ (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), II (índice de yodo), K_{232} , K_{270} , K_{280} (extinción específica a la longitud de onda), IAN (índice de p-anisidina), POL (% polimeros), DG (% diacilgliceroles), NX (contenido en hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranja de xilenol).

² r , coeficiente de correlación de Pearson

p (grado de significación)

n, número de muestras

* $p \leq 0,05$, ** $p \leq 0,01$

Tabla 58. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en las muestras de patatas fritas en aceite de girasol en la empresa 3.

$C_{18:2}^{n-6}/C_{16:0}$	II	K_{232}	K_{270}	K_{280}	IAN	POL	DG	NX
r^2 n=21	$r=0,257$ p (0,260) n=21	$r=-0,438$ p (0,047) n=21	$r=-0,380$ p (0,090) n=21	$r=-0,410$ p (0,065) n=21	$r=0,045$ p (0,847) n=21	$r=-0,131$ p (0,572) n=21	$r=-0,479^*$ p (0,028) n=21	$r=-0,187$ p (0,418) n=21
	$r=1$ n=21	$r=0,116$ p (0,616) n=21	$r=0,283$ p (0,213) n=21	$r=0,276$ p (0,226) n=21	$r=0,165$ p (0,475) n=21	$r=-0,071$ p (0,758) n=21	$r=-0,197$ p (0,391) n=21	$r=-0,140$ p (0,546) n=21
		$r=1$ n=21	$r=0,861^{**}$ p (<0,001) n=21	$r=0,877^{**}$ p (<0,001) n=21	$r=0,603^{**}$ p (0,004) n=21	$r=0,603^{**}$ p (0,004) n=21	$r=0,403$ p (0,070) n=21	$r=0,589^{**}$ p (0,005) n=21
			$r=1$ n=21	$r=0,986^{**}$ p (<0,001) n=21	$r=0,691^{**}$ p (0,001) n=21	$r=0,553^{**}$ p (0,009) n=21	$r=0,263$ p (0,249) n=21	$r=0,230$ p (0,316) n=21
				$r=1$ n=21	$r=0,643^{**}$ p (0,002) n=21	$r=0,487^*$ p (0,025) n=21	$r=0,320$ p (0,157) n=21	$r=0,230$ p (0,315) n=21
					$r=1$ n=21	$r=0,814^{**}$ p (<0,001) n=21	$r=-0,097$ p (0,674) n=21	$r=0,362$ p (0,107) n=21
						$r=1$ n=21	$r=0,254$ p (0,266) n=21	$r=0,467^*$ p (0,033) n=21
							$r=1$ n=21	$r=0,113$ p (0,627) n=21
								$r=1$ n=21

¹ $C_{18:2}^{n-6}/C_{16:0}$ (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), II (índice de yodo), K_{232} , K_{270} , K_{280} (extinción específica a la longitud de onda), IAN (índice de panisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilgliceroles), NX (contenido en hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranja de xilénol).

² r, coeficiente de correlación de Pearson

p (grado de significación)

n, número de muestras

* $p \leq 0,05$; ** $p \leq 0,01$

Correlaciones entre los diferentes parámetros determinados en aceites y los determinados en el producto frito

En el conjunto de las 3 empresas, los parámetros de alteración que presentan mejores correlaciones entre sus valores en los aceites y los de la fracción lipídica del producto frito son el índice de p-anisidina y el porcentaje de polímeros que presentan coeficientes de correlación de Pearson entre $r=0,70-0,94$ y $r=0,60-0,76$, respectivamente (Tabla 59). En ambos métodos, los valores obtenidos tanto en el medio de fritura como en la fracción lipídica del producto frito se encuentran situados en la misma franja de valores (Figuras 46-48; 61-64 y 77-80). Estas observaciones indican que son parámetros que permiten evaluar el grado de alteración en ambas muestras, y demuestran que la alteración del producto frito recién elaborado, en el caso de las patatas fritas y de los productos de aperitivo fritos analizados en este estudio, es debido al estado de alteración del medio de fritura absorbido por parte de la matriz que se fríe (patatas o productos extrusionados de maíz o fécula de patata) que prácticamente no contiene lípidos en su composición antes de ser sometida a la fritura (Vitrac y col., 2000; Dobarganes y col., 2000a; Pokorny, 1999).

En el caso de las extinciones específicas a diferentes longitudes de onda (K_{232} , K_{270} y K_{280}), en las empresas 2 y 3, se presentan coeficientes de correlación entre $r=0,579-0,739$ ($p<0,001-0,003$) para las diferentes K_s . Sin embargo, en la empresa 1 donde el medio de fritura es una mezcla de oleína de palma y aceite de girasol (40/60, v/v) se obtiene un menor grado de correlación (Tabla 59). Cabe remarcar que en la mayoría de casos, los parámetros anteriormente comentados se correlacionan con el grado de acidez en el medio de fritura, por lo cual podrían servir como medidas complementarias o sustitutorias.

Por el contrario, el índice de yodo no presenta correlaciones entre los resultados obtenidos para el medio de fritura y el producto frito en las 3 empresas. Esto podría ser debido a una cierta selectividad en la absorción de ciertos compuestos por parte del producto frito relacionados con este índice (Mehta y Swinburn, 2003). El otro método basado en la composición en AG, el cociente $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$ presentan pobres correlaciones en la empresa 1 que fríe con una mezcla de oleína de palma/aceite de girasol. Según los resultados obtenidos en este estudio,

los métodos que permitirían medir la destrucción de los AGPI no presentan una elevada concordancia entre los valores obtenidos en el medio de fritura y los obtenidos en el producto frito en las condiciones ensayadas de fritura industrial.

Por otro lado, el porcentaje de diacilgliceroles presenta una elevada correlación ($r=0,695$, $p<0,001$) entre los resultados obtenidos para el medio de fritura y la fracción lipídica extraída del producto frito en la empresa 3, donde se frie con aceite de girasol. Sin embargo, en las empresas 1 y 2, no se han observado correlaciones estadísticamente significativas (Tabla 59). Este hecho podría estar influenciado por una absorción diferenciada de los DG en función del tipo de aceite o grasa, la naturaleza de la matriz (patata, maíz, trigo), y la estructura del producto a freír (aros, estrellitas, patatas chips o onduladas, etc.).

Tabla 59. Coeficientes de **correlación de Pearson** entre los parámetros determinados en las **muestras de medio de fritura y de producto frito** en las **3 empresas participantes**.

	Empresa 1		Empresa 2		Empresa 3	
	Oleína de palma/aceite de girasol	Fracción lipídica extraída de patatas fritas	Oleína de palma	Fracción lipídica extraída de producto frito	Aceite de girasol	Fracción lipídica extraída de patatas fritas
$C_{18:2n-6}/C_{16:0}$	$r=0,945^{**2}$ $p (<0,001)$ $n=23$		$r=0,010$ $p (0,962)$ $n=24$		$r=0,282$ $p (0,216)$ $n=21$	
II	$r=0,076$ $p (0,730)$ $n=23$		$r=0,005$ $p (0,982)$ $n=24$		$r=-0,525$ $p (0,271)$ $n=21$	
K_{232}	$r=0,492^*$ $p (0,017)$ $n=23$		$r=0,579^{**}$ $p (0,003)$ $n=24$		$r=0,709^{**}$ $p (<0,001)$ $n=21$	
K_{270}	$r=0,308$ $p (0,153)$ $n=23$		$r=0,632^{**}$ $p (<0,001)$ $n=24$		$r=0,739^{**}$ $p (<0,001)$ $n=21$	
K_{280}	$r=0,507^*$ $p (0,013)$ $n=23$		$r=0,631^{**}$ $p (<0,001)$ $n=24$		$r=0,736^{**}$ $p (<0,001)$ $n=21$	
IAn	$r=0,704^{**}$ $p (<0,001)$ $n=23$		$r=0,831^{**}$ $p (<0,001)$ $n=24$		$r=0,946^{**}$ $p (<0,001)$ $n=21$	
POL	$r=0,602^{**}$ $p (0,002)$ $n=23$		$r=0,760^{**}$ $p (<0,001)$ $n=24$		$r=0,698^{**}$ $p (<0,001)$ $n=21$	
DG	$r=-0,025$ $p (0,910)$ $n=23$		$r=0,193$ $p (0,366)$ $n=24$		$r=0,695^{**}$ $p (<0,001)$ $n=21$	

¹ $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$ (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), II (índice de yodo), K_{232} , K_{270} , K_{280} (extinción específica a la longitud de onda), IAn (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilgliceroles).

² r, coeficiente de correlación de Pearson.

p (grado de significación)

n, número de muestras

* $p \leq 0,05$; ** $p \leq 0,01$

En conclusión, diversos parámetros de alteración (índice de p-anisidina, las diferentes medidas de absorción del aceite en la zona ultravioleta, el % de compuestos poliméricos de los TG y la constante dieléctrica) permiten controlar de forma muy fiable el grado de oxidación del medio de fritura, puesto que sus valores evolucionan en función de la adición de aceite fresco y usado en la cuba de fritura.

A partir de los resultados observados (Tablas 53-59 y Figuras 44-91), podemos concluir que además del grado de acidez que es el parámetro habitualmente utilizado por las empresas participantes para controlar el proceso de fritura se pueden utilizar otros parámetros de calidad de fácil determinación como son el índice de p-anisidina, las diferentes medidas de absorción del aceite en la zona ultravioleta (K_{232} , K_{270} y K_{280}) y la constante dieléctrica. La determinación de estos parámetros requiere material y reactivos no muy costosos que están al alcance de las empresas participantes. Por otro lado, también resulta muy útil la determinación del porcentaje de compuestos poliméricos de los TG formados durante el proceso de fritura, pero en este caso aunque la determinación es muy rápida y sencilla requiere material y reactivos caros, menos accesibles por parte de las empresas participantes. Cabe considerar que cuando se realiza esta determinación al mismo tiempo se puede determinar el porcentaje de DG de la muestra (ver apartado IV.1.9.1) que evidentemente se correlaciona de forma muy significativa con la acidez libre. Además, estos parámetros de calidad, a diferencia de la determinación de la acidez, pueden ser utilizados tanto para controlar el medio de fritura como el producto frito, excepto en el caso de la constante dieléctrica que sólo es útil en aceites. Por otro lado, estos parámetros aportan información sobre el estado de oxidación del aceite o del producto frito cosa que no hace la acidez libre, por tanto, pueden convertirse en parámetros alternativos o complementarios durante el control rutinario del proceso de fritura. Destacar que, como sucede en la empresa 3, hidrólisis y oxidación pueden seguir vías de evolución no concordantes según las características del proceso de fritura, lo cual confiere todavía mayor importancia a la utilización de estos parámetros de forma complementaria.

IV.3.2. Experimento 2: control de la alteración del aceite y del producto frito a lo largo de cinco semanas consecutivas en 6 empresas

Para corroborar que estos parámetros permitían controlar el proceso de fritura independientemente de las condiciones de trabajo (tipo de aceite utilizado, tipo de freidora, tipo de producto frito, pauta de adición de aceites en la cuba de fritura, periodicidad con que se limpia la freidora, etc.) se realizó el siguiente experimento.

En 6 empresas (ver Tabla 20 del planteamiento experimental, apartado III.2.1.2.2), cada semana y durante 5 semanas consecutivas, se tomó una muestra de aceite de fritura y una muestra de producto frito. Las muestras se tomaron a las 12 horas del lunes de la primera semana, del martes de la segunda semana y así sucesivamente hasta llegar al viernes de la quinta semana. También se tomaron muestras en cada una de las empresas participantes de los correspondientes aceites frescos utilizados a lo largo de estas 5 semanas.

Puesto que los aceites y condiciones de fritura utilizados en cada empresa eran diferentes, los resultados obtenidos para los diferentes parámetros analíticos determinados en las muestras procedentes de cada empresa también lo fueron, como queda recogido en las Tablas 60 a 71. No obstante, dentro de una misma empresa, los resultados a lo largo de las 5 semanas, en general, fueron muy parecidos. Este último hecho se puede ver claramente a través de los valores de los coeficientes de variación de los distintos parámetros determinados en los aceites usados y productos fritos (Tablas 60-71). De hecho, dentro de una misma empresa, los coeficientes de variación (CV) de los parámetros determinados para los aceites usados son del mismo orden que los obtenidos para los aceites frescos. Esto no hace más que confirmar que la fritura en continuo industrial es un proceso altamente automatizado y repetible en el tiempo, y como consecuencia, permite obtener un producto muy homogéneo y de una calidad uniforme como ya se había concluido cuando se controló el grado de alteración del medio de fritura y del producto frito a lo largo de una semana en 3 empresas (apartado IV.3.1).

En general, a partir de estos resultados (Tablas 60-71) también se puede concluir que el grado de alteración del medio de fritura y del producto frito recién elaborado es bajo comparado con los valores de su respectivo aceite fresco.

Los resultados obtenidos mediante las determinaciones realizadas en las muestras de aceite de fritura y en la fracción lipídica extraída del producto frito proporcionadas por las 6 empresas participantes, presentan un grado de alteración levemente mayor para aquellas grasas o aceites que presentan un mayor contenido de AG insaturados por ser más susceptibles a la oxidación (Brinkman, 2000). Por tanto, tan solo se observaron pequeñas diferencias en magnitud entre las muestras de diferente naturaleza, lo cual indica una alteración durante la fritura muy similar entre aceites que presentan un mayor grado de insaturación (aceite de soja y girasol) y aceites o grasas más saturadas (oleína de palma). De hecho, Sebedio y col. (1996), durante la fritura industrial en continuo, también observaron que las diferencias de alteración entre aceites con diferente grado de insaturación eran bajas.

Por otra parte, los resultados derivados de las determinaciones analíticas realizadas, tanto en el medio de fritura como en la fracción lipídica extraída del producto frito recién elaborado (Tablas 60-71), indican niveles de alteración muy similares, siendo por tanto el producto frito un reflejo de la alteración del medio de fritura. Este hecho fue observado con anterioridad por diversos autores que estudiaron el proceso de fritura industrial en continuo (Sebedio y col., 1991; Sebedio y col., 1996; Pérez-Camino y col., 1991). Esto nos indica la importancia del control del medio de fritura para asegurar una elevada calidad del producto frito.

La determinación de la viscosidad no muestra una capacidad de discriminación suficiente entre las muestras con diferente grado de alteración como se ve reflejado en la Tabla 62. Este hecho, ya se observó anteriormente cuando se controló el proceso de fritura en 3 empresas diferentes a lo largo de una semana (Figuras 54, 70 y 86). Por tanto, a partir de este punto, la determinación de la viscosidad fue descartada para la aplicación como medida de alteración en aceites de fritura en continuo.

Las Tablas 66 y 70 presentan los resultados obtenidos para la relación $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$ y el índice de yodo respectivamente. Los resultados de ambos parámetros analíticos dependen de la composición en AG del medio de fritura y se aplicaron para intentar medir la destrucción de AGPI en dicho medio. No obstante, la sensibilidad de ambos métodos no fue suficiente para discriminar entre las muestras con diferente grado de alteración puesto que, en general, su alteración fue moderada y para este fin fueron necesarios parámetros más sensibles. Por tanto, se opta por descartar el índice de yodo y realizar en sucesivos experimentos únicamente el cociente $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$ como parámetro para intentar medir la destrucción de los ácidos grasos poliinsaturados.

Por otro lado, la determinación del contenido de hidroperóxidos lipídicos es, entre todos los parámetros, el que se puede ver más influenciado por diferentes factores como el grado de insaturación del medio de fritura, el material de envasado (polietileno, polipropileno), el nivel de oxígeno residual, así como por el tiempo transcurrido y las condiciones de conservación desde la fabricación hasta la determinación de este parámetro. Por tanto, esta determinación ligada a compuestos de oxidación primaria presentó una mayor variabilidad entre las diferentes muestras semanales analizadas, y los coeficientes de variación fueron diferentes según la empresa (Tabla 71).

En general, a partir de estos resultados (Tablas 60-71) también se puede concluir que el grado de oxidación del medio de fritura y del producto frito recién elaborado eran bajos comparando los valores de los diferentes parámetros de alteración con los del aceite fresco. Estos valores de alteración son claramente inferiores respecto a los observados en la fritura discontinua (Sebedio y col., 1991; Dobarganes y col., 2002; Dobarganes y Márquez-Ruiz, 1998; Jorge y col., 1996; Márquez-Ruiz y col., 2004).

Tabla 60. Resultados del GRADO DE ACIDEZ para las muestras tomadas en las 6 empresas¹.

Semana	Empresa 1 (Fritura con mezcla de oleína de palma/aceite de girasol 60:40, v/v)			Empresa 2 (Fritura con oleína de palma)			Empresa 3 (Fritura con aceite de girasol)			Empresa 4 (Fritura con aceite de soja)			Empresa 5 (Fritura con mezcla de aceite de palma/ aceite de soja)			Empresa 6 (Fritura con aceite de soja)		
	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito ²	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito ²	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito ²	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito ²	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito ²	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito ²
1 ^a	0,03 ³	0,22		0,09	0,31		0,05	0,49		0,03	0,13		0,04	0,38		0,03	0,10	
2 ^a		0,14		0,10	0,39		0,040	0,57		0,02	0,09		0,03	0,23		0,03	0,20	
3 ^a		0,19		0,07	0,27		0,05	0,56		0,02	0,16		0,03 ³	0,34		0,03	0,22	
4 ^a		0,23		0,08	0,26		0,02	0,46		0,02	0,095		0,03 ³	0,48		0,03	0,13	
5 ^a		0,21		0,07	0,27		0,03	0,53		0,03	0,12		0,02 ⁵	0,38		0,03	0,18	
Media		0,20		0,08	0,30		0,04	0,52		0,02	0,12		0,03	0,36		0,03	0,17	
DE ⁴		0,034		0,014	0,054		0,012	0,047		0,004	0,026		0,007	0,087		0,003	0,049	
CV ⁴		17,2		17,0	19,2		33,5	9,1		16,5	22,5		23,6	24,2		10,6	29,4	

¹ Expresado en grado de acidez (% de ácido oleico).

² El grado de acidez como se ha comentado anteriormente no se determinó en el producto frito.

³ La empresa 1 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante todas las semanas; la empresa 5 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante las semanas 3 y 4.

⁴ DE: Desviación estándar; CV: Coeficiente de variación (%).

⁵ En la empresa 5 durante la 5^a semana la fritura se realizó con aceite de soja únicamente.

Tabla 61. Resultados de la **CONSTANTE DIELECTRICA** para las muestras tomadas en las 6 empresas¹.

Semana	Empresa 1 (Fritura con mezcla de oleína de palma/girasol 60:40, v/v)		Empresa 2 (Fritura con oleína de palma)		Empresa 3 (Fritura con aceite de girasol)		Empresa 4 (Fritura con aceite de soja)		Empresa 5 (Fritura con mezcla de aceite de palma/ aceite de soja)		Empresa 6 (Fritura con aceite de soja)	
	Aceite fresco ^{3,6}	Producto frito ²	Aceite fresco ⁶	Producto frito ²	Aceite fresco ⁶	Producto frito ²	Aceite fresco ⁶	Producto frito ²	Aceite fresco ^{3,6}	Producto frito ²	Aceite fresco ⁶	Producto frito ²
	Usado	Aceite	Usado	Aceite	Usado	Aceite	Usado	Aceite	Usado	Aceite	Usado	Aceite
1 ^a	0,18		0,31		0,42		0,31		0,31		0,43	
2 ^a	0,21		0,37		0,92		0,61		0,52		0,60	
3 ^a	0,18		0,22		0,46		0,52		0,52		0,58	
4 ^a	0,35		0,18		0,94		0,31		0,66		0,40	
5 ^a	0,36		0,26		0,57		0,50		0,45 ⁵		0,49	
Media	0,26		0,27		0,66		0,45		0,49		0,50	
DE ⁴	0,09		0,08		0,25		0,13		0,13		0,09	
CV ⁴	34,7		28,7		37,4		29,4		26,1		18,1	

¹ Expresado en unidades arbitrarias FOS.

² La constante dieléctrica como se ha comentado anteriormente no se determinó en el producto frito.

³ La empresa 1 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante todas las semanas; la empresa 5 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante las semanas 3 y 4.

⁴ DE: Desviación estándar; CV: Coeficiente de variación (%).

⁵ En la empresa 5 durante la 5^a semana la fritura se realizó con aceite de soja únicamente.

⁶ El aceite fresco fue utilizado como aceite de referencia para realizar la determinación.

Tabla 62. Resultados de la **VISCOSIDAD** para las muestras tomadas en las 6 empresas¹.

Semana	Empresa 1 (Fritura con mezcla de oleína de palma/aceite de girasol 60:40, v/v)			Empresa 2 (Fritura con oleína de palma)			Empresa 3 (Fritura con aceite de girasol)			Empresa 4 (Fritura con aceite de soja)			Empresa 5 (Fritura con mezcla de aceite de palma/ aceite de soja)			Empresa 6 (Fritura con aceite de soja)		
	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito ²	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito ²	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito ²	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito ²	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito ²	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito ²
	1 ^a	0,034 ³	0,034		0,038	0,037		0,028	0,029		0,028	0,03		0,031	0,034		0,028	0,029
2 ^a		0,034		0,037	0,038		0,028	0,03		0,028	0,03		0,032	0,033		0,028	0,03	
3 ^a		0,034		0,037	0,038		0,029	0,03		0,028	0,029		0,034 ³	0,034		0,028	0,031	
4 ^a		0,036		0,037	0,037		0,027	0,029		0,028	0,03		0,034 ³	0,032		0,028	0,029	
5 ^a		0,034		0,036	0,037		0,029	0,03		0,028	0,029		0,028 ⁵	0,029		0,029	0,03	
Media		0,034		0,037	0,0374		0,028	0,0296		0,028	0,0296		0,032	0,324		0,028	0,0298	
DE ⁴		0,0009		0,0007	0,0005		0,0008	0,0005		0,0000	0,0324		0,0025	0,0021		0,0004	0,0008	
CV ⁴		2,6		1,9	1,5		3,0	1,9		0,0	6,4		7,8	6,4		1,6	2,8	

¹ Expresado en Pa.s.

² La viscosidad como se ha comentado anteriormente no se determinó en el producto frito.

³ La empresa 1 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante todas las semanas; la empresa 5 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante las semanas 3 y 4.

⁴ DE: Desviación estándar; CV: Coeficiente de variación (%).

⁵ En la empresa 5 durante la 5^a semana la fritura se realizó con aceite de soja únicamente.

Tabla 63. Resultados del **ÍNDICE DE p-ANISIDINA** para las muestras tomadas en las 6 empresas¹.

Semana	Empresa 1 (Fritura con mezcla de oleína de palma/aceite de girasol 60:40, v/v)		Empresa 2 (Fritura con oleína de palma)		Empresa 3 (Fritura con aceite de girasol)		Empresa 4 (Fritura con aceite de soja)		Empresa 5 (Fritura con mezcla de aceite de palma/ aceite de soja)		Empresa 6 (Fritura con aceite de soja)				
	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito			
	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado			
1 ^a	2,8 ²	14,8	2,7	12,3	7,2	13,7	11,8	1,7	15,0	3,0	10,4	7,8	1,5	20,9	20,9
2 ^a		6,1	3,5	16,9	7,5	16,8	15,2	2,2	17,0	2,0	16,2	16,6	1,3	22,0	17,6
3 ^a		7,7	2,8	13,0	7,2	7,7	9,1	3,7	20,1	2,1 ²	14,6	14,3	2,3	22,9	22,2
4 ^a		9,0	3,9	15,5	12,0	5,7	11,2	3,7	15,3	2,1 ²	18,0	14,8	2,5	22,8	21,9
5 ^a		9,3	2,7	16,3	13,3	3,4	17,4	3,0	17,0	2,1	14,8	11,7	2,8	22,6	20,4
Media		9,3	3,1	14,8	10,7	6,3	12,2	2,9	16,9	2,3 ⁴	14,8	13,0	2,1	22,2	20,6
DE ³		3,3	0,6	2,0	2,8	1,8	2,3	0,9	2,1	0,4	2,8	3,4	0,6	0,8	1,8
CV ³		35,4	18,1	13,7	26,3	28,6	9,1	32,0	19,1	18,4	12,3	26,2	30,7	3,7	8,9

¹ Expresado en E_{1cm³⁵⁰}%.

² La empresa 1 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante todas las semanas; la empresa 5 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante las semanas 3 y 4.

³ DE: Desviación estándar; CV: Coeficiente de variación (%).

⁴ En la empresa 5 durante la 5^a semana la fritura se realizó con aceite de soja únicamente.

Tabla 64. Resultados del contenido de **POLÍMEROS DE LOS TRIACILGLICÉROLES** para las muestras tomadas en las 6 empresas¹.

Semana	Empresa 1 (Fritura con mezcla de oleína de palma/aceite de girasol 60:40, v/v)		Empresa 2 (Fritura con oleína de palma)		Empresa 3 (Fritura con aceite de girasol)		Empresa 4 (Fritura con aceite de soja)		Empresa 5 (Fritura con mezcla de aceite de palma/ aceite de soja)		Empresa 6 (Fritura con aceite de soja)	
	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito
	Usado	Aceite Usado	Usado	Aceite Usado	Usado	Aceite Usado	Usado	Aceite Usado	Usado	Aceite Usado	Usado	Aceite Usado
1 ^a	0,9 ²	1,9	1,9	2,9	0,8	2,6	0,4	2,3	0,6	1,7	0,3	2,3
2 ^a	1,0	1,0	2,0	2,8	1,0	3,2	0,4	2,3	0,5	2,3	0,3	4,4
3 ^a	1,3	1,2	1,7	2,8	1,0	3,5	0,4	3,0	0,5 ²	2,2	0,4	3,7
4 ^a	1,5	1,5	1,5	2,7	1,0	3,1	0,4	1,9	0,5 ²	2,5	0,4	2,5
5 ^a	1,2	1,3	0,8	1,9	0,5	2,8	0,4	2,8	0,5 ⁴	2,0	0,4	3,1
Media	1,4	1,4	1,6	2,6	0,8	3,1	0,4	2,5	0,5	2,1	0,4	3,2
DE ³	0,32	0,35	0,45	0,38	0,2	0,34	0,04	0,44	0,04	0,30	0,02	0,87
CV ³	23,6	25,3	28,4	14,6	27,8	11,1	8,7	17,8	8,6	14,2	6,7	27,0

¹ Expresado en porcentaje de polímeros de triacilglicérols.

² La empresa 1 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante todas las semanas; la empresa 5 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante las semanas 3 y 4.

³ DE: Desviación estándar; CV: Coeficiente de variación (%).

⁴ En la empresa 5 durante la 5^a semana la fritura se realizó con aceite de soja únicamente.

Tabla 65. Resultados del contenido de **DIACILGLICEROL**ES para las muestras tomadas en las 6 empresas¹.

Semana	Empresa 1 (Fritura con mezcla de oleína de palma/aceite de girasol 60:40, v/v)			Empresa 2 (Fritura con oleína de palma)			Empresa 3 (Fritura con aceite de girasol)			Empresa 4 (Fritura con aceite de soja)			Empresa 5 (Fritura con mezcla de aceite de palma/ aceite de soja)			Empresa 6 (Fritura con aceite de soja)		
	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito
	1 ^a	4,4 ²	5,0	5,1	6,4	6,5	6,8	2,0	3,0	3,1	1,5	1,7	1,8	2,5	4,1	4,2	1,6	1,6
2 ^a		4,9	4,8	6,3	6,6	7,0	2,1	2,9	3,1	1,6	2,3	1,8	4,1	4,3	4,2	1,5	1,8	1,9
3 ^a		4,9	5,1	6,1	6,5	6,6	2,1	2,9	3,2	1,6	1,8	2,1	2,9 ²	3,8	4,3	1,6	1,9	1,9
4 ^a		5,1	4,8	5,5	5,7	5,9	2,0	2,5	2,9	1,7	1,8	1,9	2,9 ²	4,1	4,4	1,6	1,8	1,8
5 ^a		5,2	5,2	6,1	6,1	6,2	2,0	2,9	3,3	1,7	1,8	1,8	1,5 ⁴	2,1	2,0	1,7	1,8	1,8
Media		5,0	5,0	6,1	6,3	6,5	2,0	2,9	3,1	1,6	1,9	1,9	2,8	3,7	3,8	1,6	1,8	1,9
DE ³		0,14	0,18	0,33	0,39	0,45	0,05	0,19	0,13	0,06	0,25	0,10	0,93	0,88	1,02	0,05	0,11	0,06
CV ³		2,7	3,6	5,4	6,2	6,8	2,6	6,5	4,0	3,6	12,9	5,5	33,6	23,9	26,7	3,2	6,0	3,3

¹ Expresado en porcentaje de diacilglicerol.

² La empresa 1 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante todas las semanas; la empresa 5 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante las semanas 3 y 4.

³ DE: Desviación estándar; CV: Coeficiente de variación (%).

⁴ En la empresa 5 durante la 5^a semana la fritura se realizó con aceite de soja únicamente.

Tabla 66. Resultados del **COCIENTE ÁCIDO LINOLEICO/ÁCIDO PALMÍTICO (C_{18:2 n-6}/ C_{16:0})** para las muestras tomadas en las 6 empresas¹.

Semana	Empresa 1 (Fritura con mezcla de oleína de palma/aceite de girasol 60:40, v/v)		Empresa 2 (Fritura con oleína de palma)		Empresa 3 (Fritura con aceite de girasol)		Empresa 4 (Fritura con aceite de soja)		Empresa 5 (Fritura con mezcla de aceite de palma/ aceite de soja)		Empresa 6 (Fritura con aceite de soja)	
	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito
	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado
1 ^a	0,79 ²	0,82	0,21	0,20	9,42	9,34	4,28	4,18	1,84	1,41	4,33	4,13
2 ^a	0,83	0,84	0,22	0,21	8,64	8,65	4,33	4,25	0,95	1,03	4,32	4,14
3 ^a	0,79	0,79	0,22	0,22	8,73	9,23	4,34	4,25	1,40 ²	1,31	4,29	4,18
4 ^a	0,78	0,78	0,35	0,34	9,63	9,34	4,29	4,18	1,40 ²	1,47	4,30	4,21
5 ^a	0,76	0,76	0,26	0,26	8,90	8,80	4,28	4,19	3,98 ⁴	3,77	4,32	4,21
Media	0,80	0,80	0,25	0,24	9,07	9,07	4,31	4,20	1,77	1,80	4,31	4,23
DE ³	0,03	0,03	0,06	0,06	0,44	0,32	0,03	0,03	0,77	1,12	0,02	0,03
CV ³	3,9	3,9	23,2	22,6	18,1	3,6	0,6	0,7	45,2	62,2	0,4	0,8

¹ Adimensional.

² La empresa 1 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante todas las semanas; la empresa 5 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante las semanas 3 y 4.

³ DE: Desviación estándar; CV: Coeficiente de variación (%).

⁴ En la empresa 5 durante la 5^a semana la fritura se realizó con aceite de soja únicamente.

Tabla 67. Resultados de la EXTINCIÓN ESPECÍFICA A 232 nm (K_{232}) para las muestras tomadas en las 6 empresas¹.

Semana	Empresa 1 (Fritura con mezcla de oleína de palma/aceite de girasol 60:40, v/v)		Empresa 2 (Fritura con oleína de palma)		Empresa 3 (Fritura con aceite de girasol)		Empresa 4 (Fritura con aceite de soja)		Empresa 5 (Fritura con mezcla de aceite de palma/ aceite de soja)		Empresa 6 (Fritura con aceite de soja)			
	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito		
	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado		
1 ^a	2,30 ²	4,46	4,23	5,13	3,54	6,65	4,08	7,04	2,24	5,50	4,18	3,29	7,98	7,19
2 ^a		3,25	4,07	5,32	5,36	8,78	2,18	6,56	3,07	5,32	6,28	4,07	10,18	7,19
3 ^a		3,70	3,98	4,88	5,70	8,38	3,77	7,53	3,87 ²	5,98	6,01	3,97	9,36	8,66
4 ^a		3,50	3,92	5,19	4,07	7,84	3,76	5,90	3,87 ²	6,71	5,82	4,24	7,29	6,91
5 ^a		3,10	2,00	3,95	3,11	7,00	4,31	8,07	4,62	6,51	5,49	4,31	8,36	8,18
Media		3,59	3,64	4,89	4,36	7,73	3,62	7,02	3,53	6,00	5,56	3,98	8,63	7,63
DE ³		0,54	0,93	0,55	1,13	0,90	0,84	0,84	0,91	0,60	0,95	0,41	1,14	0,75
CV ³		15,0	25,4	11,3	26,0	11,6	23,1	12,0	25,7	10,1	17,1	10,3	13,2	9,9

¹ Expresado en E_{1cm 232 nm}⁻¹.² La empresa 1 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante todas las semanas; la empresa 5 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante las semanas 3 y 4.³ DE: Desviación estándar; CV: Coeficiente de variación (%).⁴ En la empresa 5 durante la 5^a semana la fritura se realizó con aceite de soja únicamente.

Tabla 68. Resultados de la **EXTINCIÓN ESPECÍFICA A 270 nm (K₂₇₀)** para las muestras tomadas en las 6 empresas ¹.

Semana	Empresa 1 (Fritura con mezcla de oleína de palma/aceite de girasol 60:40, v/v)			Empresa 2 (Fritura con oleína de palma)			Empresa 3 (Fritura con aceite de girasol)			Empresa 4 (Fritura con aceite de soja)			Empresa 5 (Fritura con mezcla de aceite de palma/ aceite de soja)			Empresa 6 (Fritura con aceite de soja)		
	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito
	1 ^a	0,86 ²	1,57	1,30	0,61	0,98	0,84	1,40	1,33	1,21	1,52	2,14	1,88	0,99	1,42	1,02	1,52	2,61
2 ^a		1,09	0,94	0,60	1,18	1,08	1,84	2,49	2,22	1,50	2,05	1,72	1,12	1,66	1,66	1,48	2,69	1,30
3 ^a		1,13	0,93	0,47	0,90	0,81	1,98	1,79	1,43	1,98	2,80	2,19	1,18 ²	1,68	1,58	1,44	2,56	2,38
4 ^a		1,14	1,00	0,62	1,09	0,93	0,77	1,46	1,16	2,17	2,66	2,11	1,18 ²	1,92	1,63	1,64	2,21	2,10
5 ^a		1,39	1,48	0,57	1,16	1,07	1,85	2,54	2,08	1,67	2,35	2,25	1,85 ⁴	2,36	1,90	1,74	2,58	2,49
Media		1,27	1,13	0,57	1,06	0,95	1,57	1,92	1,62	1,77	2,40	2,03	1,26	1,81	1,56	1,56	2,53	2,11
DE ³		0,21	0,25	0,06	0,12	0,13	0,5	0,56	0,50	0,30	0,32	0,22	0,34	0,35	0,32	0,12	0,19	0,47
CV ³		16,5	21,8	10,6	11,2	13,3	31,7	29,4	30,8	16,7	13,5	10,9	26,6	19,6	20,7	8,0	7,3	22,5

¹ Expresado en E_{1cm 270 nm}^{1%}.

² La empresa 1 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante todas las semanas; la empresa 5 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante las semanas 3 y 4.

³ DE: Desviación estándar; CV: Coeficiente de variación (%).

⁴ En la empresa 5 durante la 5^a semana la fritura se realizó con aceite de soja únicamente.

Tabla 69. Resultados de la EXTINCIÓN ESPECÍFICA A 280 nm (K_{280}) para las muestras tomadas en las 6 empresas¹.

Semana	Empresa 1 (Fritura con mezcla de oleína de palma/aceite de girasol 60:40, v/v)		Empresa 2 (Fritura con oleína de palma)		Empresa 3 (Fritura con aceite de girasol)		Empresa 4 (Fritura con aceite de soja)		Empresa 5 (Fritura con mezcla de aceite de palma/ aceite de soja)		Empresa 6 (Fritura con aceite de soja)				
	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito	Aceite fresco	Producto frito			
	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado			
1 ^a	0,71 ²	1,24	0,51	0,78	1,09	1,04	1,21	1,67	1,49	0,79	1,13	0,81	1,24	1,95	1,73
2 ^a	0,88	0,76	0,50	0,92	1,43	1,90	1,19	1,59	1,35	0,92	1,30	1,31	1,19	1,99	1,02
3 ^a	0,91	0,75	0,39	0,71	1,54	1,12	1,60	2,18	1,71	0,95 ²	1,31	1,24	1,16	1,91	1,78
4 ^a	0,92	0,81	0,51	0,78	0,59	1,10	1,75	2,11	1,68	0,95	1,48	1,28	1,31	1,67	1,61
5 ^a	1,11	1,19	0,44	0,92	1,45	1,95	1,33	1,84	1,77	1,47 ⁴	1,86	1,50	1,39	1,93	1,90
Media	1,01	0,91	0,47	0,82	1,22	1,42	1,42	1,88	1,60	1,02	1,41	1,23	1,26	1,89	1,61
DE ³	0,12	0,21	0,05	0,09	0,39	0,46	0,25	0,26	0,18	0,26	0,28	0,25	0,09	0,12	0,34
CV ³	11,6	23,1	10,9	11,6	32,0	32,5	17,5	14,0	11,1	25,8	19,6	20,7	7,3	6,5	21,3

¹ Expresado en $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ a 280 nm.² La empresa 1 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante todas las semanas; la empresa 5 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante las semanas 3 y 4.³ DE: Desviación estándar; CV: Coeficiente de variación (%).⁴ En la empresa 5 durante la 5^a semana la fritura se realizó con aceite de soja únicamente.

Tabla 70. Resultados del **ÍNDICE DE YODO** para las muestras tomadas en las 6 empresas¹.

Semana	Empresa 1 (Fritura con mezcla de oleína de palma/aceite de girasol 60:40, v/v)			Empresa 2 (Fritura con oleína de palma)			Empresa 3 (Fritura con aceite de girasol)			Empresa 4 (Fritura con aceite de soja)			Empresa 5 (Fritura con mezcla de aceite de palma/ aceite de soja)			Empresa 6 (Fritura con aceite de soja)		
	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito	Aceite fresco	Aceite Usado	Producto frito
1 ^a	78,1 ²	78,8	61,7	55,3	55,1	44,0	134,0	131,3	112,8	130,4	127,9	107,13	104,7	100,6	46,8	129,8	127,9	115,3
2 ^a		77,5	66,2	55,3	55,3	49,8	131,1	127,7	111,9	130,9	128,9	110,5	88,6	85,8	87,2	129,5	146,2	90,1
3 ^a		78,4	60,1	55,6	55,4	46,0	130,5	133,1	92,4	131,1	128,1	97,3	100,5 ²	97,5	77,9	131,4	127,6	117,5
4 ^a		77,9	62,8	63,2	62,3	53,2	135,0	134,5	93,6	131,5	127,5	95,7	100,5	101,8	82,8	130,1	127,2	123,7
5 ^a		77,3	74,0	58,3	57,7	52,2	125,6	128,1	95,6	128,9	127,8	99,6	129,3 ⁴	125,2	92,4	130,6	128,4	123,8
Media		78,0	65,0	57,5	57,2	49,0	131,2	130,9	101,3	130,6	128,0	102,1	104,7	102,1	77,4	130,3	131,4	114,1
DE ³		0,6	5,5	3,4	3,05	3,9	3,7	3,0	10,2	1,0	0,5	6,5	15,0	14,3	17,9	0,74	8,2	13,91
CV ³		0,8	8,5	5,9	5,3	8,1	2,8	2,3	10,1	0,8	0,4	6,3	14,5	14,0	23,2	0,6	6,3	12,2

¹ Expresado en cg de I₂ absorbido/g de muestra.

² La empresa 1 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante todas las semanas; la empresa 5 utilizó el mismo lote de aceite fresco durante las semanas 3 y 4.

³ DE: Desviación estándar; CV: Coeficiente de variación (%).

⁴ En la empresa 5 durante la 5^a semana la fritura se realizó con aceite de soja únicamente.

Tabla 71. Resultados del contenido de **HIDROPERÓXIDOS LIPÍDICOS** para las muestras de producto frito tomadas en las 6 empresas ^{1,2}.

Semana	Empresa 1 (Fritura con mezcla de oleína de palma/aceite de girasol 60:40, v/v)			Empresa 2 (Fritura con oleína de palma)			Empresa 3 (Fritura con aceite de girasol)			Empresa 4 (Fritura con aceite de soja)			Empresa 5 (Fritura con mezcla de aceite de palma/ aceite de soja)			Empresa 6 (Fritura con aceite de soja)		
	Aceite fresco ²	Aceite Usado ²	Producto frito	Aceite fresco ²	Aceite Usado ²	Producto frito	Aceite fresco ²	Aceite Usado ²	Producto frito	Aceite fresco ²	Aceite Usado ²	Producto frito	Aceite fresco ²	Aceite Usado ²	Producto frito	Aceite fresco ²	Aceite Usado ²	Producto frito
1 ^a			2383			662			7167			6937			3018			751
2 ^a			4344			215			6790			4764			10166			46
3 ^a			567			175			12304			8483			9000			2858
4 ^a			5198			1658			5150			10857			8001			554
5 ^a			9749			1215			2015			3616			5244 ⁴			976
Media			5470			785			6685			6931			7086			1119
DE ³			2703			644			3741			2894			2912			993
CV ³			49,4			82,0			56,0			41,8			41,1			88,7

¹ Expresado nmoles de hidroperóxido de cumeno (CHP)/g de fracción lipídica extraída del producto frito.

² El contenido de hidroperóxidos lipídicos como se ha comentado anteriormente no se determinó en aceites.

³ DE: Desviación estándar; CV: Coeficiente de variación (%).

⁴ En la empresa 5 durante la 5^a semana la fritura se realizó con aceite de soja únicamente.

A partir de estos resultados, mediante el coeficiente de correlación de Pearson se estudió la relación existente entre los diversos parámetros analíticos determinados en las muestras de aceite de fritura y de producto frito procedentes de estas 6 empresas.

Correlaciones entre los diferentes parámetros en el medio de fritura

En la Tabla 72, se muestran los coeficientes de correlación obtenidos para los distintos parámetros determinados en las muestras de aceite de fritura. En esta tabla, se puede observar que el grado de acidez prácticamente no se correlaciona con ningún parámetro de oxidación. Estos resultados difieren de los obtenidos en el apartado anterior, donde se controló la alteración del medio de fritura y del producto frito en 3 empresas durante una semana. Esta diferencia puede ser debida a que en este caso los resultados que se correlacionan corresponden a muestras de aceite de diferente tipo (aceites de girasol y soja, y mezclas de oleína de palma/aceite de girasol y de aceite de palma/aceite de soja, ver Tabla 21 del planteamiento experimental, apartado III.2.1.2.2) sometidas a fritura en 6 empresas bajo condiciones diferentes. Por ello, en general, los distintos parámetros determinados presentan un rango de valores más amplio que cuando se trabaja con los resultados procedentes de muestras tomadas en una misma empresa. En particular, en este caso, el grado de acidez (expresado en % de ácido oleico) oscila entre 0,2 y 0,6, valores cercanos a los obtenidos en las empresas 1 y 3 del estudio anterior, respectivamente. Por tanto, estos resultados indicarían que en determinadas condiciones el grado de acidez y las determinaciones que miden el grado oxidación no evolucionan paralelamente, de hecho diversos estudios realizados en aceites poliinsaturados (aceites de colza, girasol y soja) muestran un bajo grado de correlación entre el grado de acidez y varios parámetros oxidativos medidos durante la fritura en discontinuo en aceites poliinsaturados (Masson y col., 1997; Pérez-Camino y col., 1988; Pérez-Camino y col., 1987).

Tabla 72. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en las muestras de diversos tipos de aceites sometidas a fritura en 6 empresas bajo condiciones diferentes.

VIS ¹	CD	$C_{18:2n-d}/C_{16:0}$	II	GA	K ₂₃₂	K ₂₇₀	K ₂₈₀	IAn	POL	DG
r ^{1,2} n=30	r=-0,574** p (0,001) n=30	r=-0,745** p (<0,001) n=30	r=-0,962** p (<0,001) n=30	r=0,014 p (0,943) n=30	r=-0,727** p (<0,001) n=30	r=-0,804** p (<0,001) n=30	r=-0,786** p (<0,001) n=30	r=-0,500** p (0,005) n=30	r=-0,338 p (0,068) n=30	r=-0,952** p (<0,001) n=30
r=1 n=30	r=0,617** p (<0,001) n=30	r=0,619** p (<0,001) n=30	r=0,424* p (0,020) n=30	r=0,679** p (<0,001) n=30	r=0,497** p (0,005) n=30	r=0,475** p (0,008) n=30	r=0,487** p (0,006) n=30	r=0,558** p (0,001) n=30	r=-0,513** p (0,004) n=30	r=0,513** p (0,004) n=30
r=1 n=30	r=0,777** p (<0,001) n=30	r=0,451* p (0,012) n=30	r=0,679** p (<0,001) n=30	r=0,481** p (0,007) n=30	r=0,425* p (0,019) n=30	r=0,425* p (0,019) n=30	r=0,357 p (0,053) n=30	r=0,522** p (0,003) n=30	r=-0,646** p (<0,001) n=30	r=-0,646** p (<0,001) n=30
r=1 n=30	r=0,832 n=30	r=0,041 p (0,832) n=30	r=0,823** p (<0,001) n=30	r=0,825** p (<0,001) n=30	r=0,794** p (<0,001) n=30	r=0,794** p (<0,001) n=30	r=0,551** p (0,002) n=30	r=0,473** p (0,008) n=30	r=-0,964** p (<0,001) n=30	r=-0,964** p (<0,001) n=30
r=1 n=30	r=0,159 p (0,401) n=30	r=0,159 p (0,401) n=30	r=0,159 p (0,401) n=30	r=-0,162 p (0,392) n=30	r=-0,204 p (0,279) n=30	r=-0,204 p (0,279) n=30	r=0,090 p (0,637) n=30	r=0,281 p (0,133) n=30	r=0,174 p (0,357) n=30	r=0,174 p (0,357) n=30
r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=0,771** p (<0,001) n=30	r=0,712** p (<0,001) n=30	r=0,712** p (<0,001) n=30	r=0,798** p (<0,001) n=30	r=0,847** p (<0,001) n=30	r=-0,778** p (<0,001) n=30	r=-0,778** p (<0,001) n=30
r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=0,992** p (<0,001) n=30	r=0,992** p (<0,001) n=30	r=0,704** p (<0,001) n=30	r=0,458* p (0,011) n=30	r=-0,878** p (<0,001) n=30	r=-0,878** p (<0,001) n=30
r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=0,664** p (<0,001) n=30	r=0,387* p (0,035) n=30	r=-0,860** p (<0,001) n=30	r=-0,860** p (<0,001) n=30
r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=0,733** p (<0,001) n=30	r=-0,591** p (0,001) n=30	r=-0,591** p (0,001) n=30
r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=-0,382* p (0,037) n=30	r=-0,382* p (0,037) n=30
r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30	r=1 n=30

¹ VIS (viscosidad), CD (constante dieléctrica), $C_{18:2n-d}/C_{16:0}$ (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), II (índice de yodo), GA (grado de acidez), K₂₃₂, K₂₇₀, K₂₈₀ (extinción específica a la longitud de onda), IAn (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilglicerol).

² r, coeficiente de correlación de Pearson
p (grado de significación)
n, número de muestras
* p ≤ 0,05; ** p ≤ 0,01

Por otro lado, en la Tabla 72, se observa que el porcentaje de diacilgliceroles se correlaciona negativamente de forma muy significativa con diversos parámetros (índice de yodo, cociente $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$, K_{232} , K_{270} y K_{280} , índice de p-anisidina). Este resultado puede ser debido al mayor contenido intrínseco del aceite de palma y sus fracciones (Goh y Timms, 1985), lo cual unido a su menor grado de insaturación y susceptibilidad a la oxidación podría explicar dichas correlaciones. De hecho, si observamos los valores medios de los parámetros (más ilustrativos en este sentido) determinados en aceites frescos (Tabla 73), podemos ver una tendencia claramente opuesta entre el porcentaje de diacilgliceroles y el grado de insaturación (índice de yodo y cociente $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$) y de oxidación (K_{270}). En cambio, como es lógico, al tratarse de aceites frescos refinados, no se observa ninguna tendencia que relacione el porcentaje de diacilgliceroles con el grado de acidez.

Tabla 73. Valores medios de varios parámetros determinados en los aceites frescos (no sometidos a fritura) procedentes de las diferentes empresas.

	Empresa 1	Empresa 2	Empresa 3	Empresa 4	Empresa 5	Empresa 6
	Mezcla de oleína de palma/aceite de girasol	Oleína de palma	Aceite de girasol	Aceite de soja	Mezcla de aceite de palma/aceite de girasol	Aceite de soja
$C_{18:2n-6}/C_{16:0}$ ^a	0,79	0,25	9,07	4,31	1,77	4,81
II	78,1	57,5	131,2	130,6	104,7	130,3
GA	0,03	0,08	0,04	0,02	0,03	0,03
%DG	4,4	6,1	2,0	1,6	2,8	1,6
K_{270}	0,86	0,57	1,57	1,77	1,26	1,56

^a $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$ (cociente entre los contenidos de ácido linoleico/ácido palmítico), II (índice de yodo), GA (grado de acidez), DG (% diacilgliceroles), K_{270} (extinción específica a 270 nm).

Por otro lado, en general, los parámetros que miden el grado de oxidación del medio de fritura se correlacionan bien entre ellos (Tabla 72). Esta observación

está de acuerdo con los resultados obtenidos en el experimento anterior y con los resultados de otros autores (Masson y col., 1997; Al-Kahtani, 1991) que han estudiado la fritura en discontinuo utilizando aceites con diferente grado de insaturación.

Correlaciones entre los diferentes parámetros determinadas en la fracción lipídica del producto frito

En la Tabla 74, se muestran los coeficientes de correlación obtenidos para los distintos parámetros determinados en la fracción lipídica del producto frito.

En esta tabla, se puede observar que algunos de los parámetros que miden el grado de oxidación del producto frito (K_{232} , K_{270} y K_{280} , índice de p-anisidina) presentan correlaciones muy significativas entre ellos ($p < 0,001$), como se observó en el experimento anterior (pág. 238). En menor medida, el porcentaje de polímeros de los TG también presenta buenas correlaciones con algunos de los parámetros de oxidación como K_{232} ($p < 0,001$) y el índice de p-anisidina ($p = 0,001$). Por tanto, se puede concluir que los coeficientes de correlación obtenidos entre los diferentes parámetros de oxidación para el producto frito corroboran los obtenidos en el medio de fritura, comentados anteriormente (pág. 262) y los obtenidos en el experimento anterior (apartado IV.3.1).

Además, el contenido de hidroperóxidos no presenta correlación significativa con el resto de parámetros de oxidación, esto es debido, por una parte, a la inestabilidad térmica de los hidroperóxidos lipídicos, y por otra, a que estamos analizando productos recién elaborados (sin almacenamiento previo). Esta pobre correlación con la mayoría de parámetros de oxidación ya se había puesto de manifiesto en el estudio de las fracciones lipídicas de los productos fritos del experimento anterior, especialmente en las empresas 1 y 2 (Tablas 56-57).

Igual que sucede en el medio de fritura, el porcentaje de diacilgliceroles de la fracción lipídica del producto frito presenta correlaciones negativas estadísticamente significativas con diversos parámetros de alteración (Tabla 74) y, como se ha comentado anteriormente para el medio de fritura (pág. 264), es debido a las características de composición de los diferentes aceites o grasas usados como medio de fritura por parte de las 6 empresas participantes.

Tabla 74. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en muestras de productos fritos en diferentes tipos de aceite bajo diferentes condiciones en 6 empresas.

$C_{18:2\ n-6}/C_{16:0}$	II	K_{232}	K_{270}	K_{280}	IAn	POL	DG	NX
$r=1^2$ n=30	$r=0,710^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=0,640^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=0,450^*$ p (0,011) n=30	$r=0,436^*$ p (0,016) n=30	$r=0,282$ p (0,131) n=30	$r=0,501^{**}$ p (0,005) n=30	$r=-0,648^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=0,247$ p (0,188) n=30
$r=1$ n=30	$r=0,817^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=0,842^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=0,820^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=0,749^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=0,417^*$ p (0,022) n=30	$r=0,898^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=0,199$ p (0,292) n=30	II
	$r=1$ n=30	$r=0,767^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=0,737^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=0,795^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=0,781^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=-0,705^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=0,056$ p (0,769) n=30	K_{232}
		$r=1$ n=30	$r=0,996^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=0,378^*$ p (0,039) n=30	$r=0,791^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=-0,771^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=0,148$ p (0,434) n=30	K_{270}
			$r=1$ n=30	$r=0,796^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=0,352$ p (0,056) n=30	$r=-0,655^{**}$ p (<0,001) n=30	$r=0,154$ p (0,416) n=30	K_{280}
				$r=1$ n=30	$r=0,579^{**}$ p (0,001) n=30	$r=-0,358$ p (0,052) n=30	$r=-0,162$ p (0,392) n=30	IAn
					$r=1$ n=30	$r=-0,198$ p (0,295) n=30	$r=1$ n=30	POL
						$r=1$ n=30	$r=1$ n=30	DG
							$r=1$ n=30	NX

¹ $C_{18:2\ n-6}/C_{16:0}$ (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), II (índice de yodo), K_{232} , K_{270} , K_{280} (extinción específica a la longitud de onda), IAn (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilglicerol), NX (contenido en hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranja de xileno).

² r, coeficiente de correlación de Pearson

p (grado de significación)

n, número de muestras

* $p \leq 0,05$; ** $p \leq 0,01$

Consideraciones globales

Estos resultados confirman que para controlar el proceso de fritura además del grado de acidez se deberían utilizar algunos parámetros de calidad que midan el grado de oxidación del medio de fritura y del producto frito. Se ha demostrado que los parámetros útiles para este fin son el índice de p-anisidina, las diferentes medidas de absorción en la zona ultravioleta (K_{232} , K_{270} y K_{280}), el % de compuestos poliméricos de los TG y la constante dieléctrica. Esto se hace muy evidente a partir de los resultados obtenidos en estas 6 empresas puesto que por ejemplo, en la empresa 6, grados de acidez relativamente bajos (alrededor de 0,2) se corresponden con un grado de oxidación relativamente elevado tanto para las muestras de aceite como de producto frito (Tablas 60-71).

Sobre los resultados obtenidos en esta primera etapa del estudio cabe remarcar que el grado de acidez, un parámetro habitualmente utilizado por las empresas participantes, para controlar el proceso de fritura, fue propuesto por Pantzaris (1998) como método para controlar y asegurar la calidad de diferentes cubas de fritura mediante la adición de aceite fresco. No obstante, lo consideró como un parámetro inadecuado para comparar la calidad de diferentes aceites de fritura. Este hecho se confirma en nuestro estudio con la ausencia de correlación entre el grado de acidez y el resto de parámetros oxidativos observada en la Tabla 72, puesto que las correlaciones que figuran en esta tabla se han obtenido a partir de los parámetros de alteración determinados en aceites de fritura de diferente naturaleza tomadas en 6 empresas a lo largo de 5 semanas consecutivas.

Las características del medio de fritura y las condiciones de trabajo de cada una de las empresas son 2 factores que influyen de forma significativa sobre la evolución del grado de acidez y del resto de parámetros de alteración durante la fritura. De hecho, diversos autores (Masson y col., 1997; Pérez-Camino y col., 1988; Croon y col., 1986) muestran correlaciones pobres entre la acidez libre y otros parámetros como los compuestos polares y la constante dieléctrica en aceites insaturados, mientras que Al-Kahtani (1991) muestra correlaciones pobres del grado de acidez con otros parámetros de alteración (constante dieléctrica, absorción a 232 nm, porcentaje de polímeros o porcentaje de compuestos polares) en aceite de palma.

Contrariamente, Smith y col. (1986) y Tyagi y Vasistha (1996) presentan unas buenas correlaciones entre el grado de acidez y diferentes determinaciones de la alteración (constante dieléctrica, compuestos polares o índice de peróxidos) en aceites poliinsaturados. Además, mientras que en oleínas de palma refinadas, Augustin y col. (1987) muestran una buena correlación entre el índice de acidez y otros parámetros de alteración (constante dieléctrica, índice de yodo y el cociente $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$). Según Pérez-Camino y col. (1988), esto es debido a la falta de separación de las muestras en grupos homogéneos que podría explicar diferencias contradictorias entre autores. Por tanto, deberemos tener en cuenta que las correlaciones vendrán influenciadas por la naturaleza del aceite, el sistema de fritura, la naturaleza del producto a freír y el grado de alteración global del medio.

Por otro lado, podemos observar en las Tablas 56-58 y 74 que la determinación de hidroperóxidos lipídicos en producto frito mediante el método del naranja de xilenol no se correlaciona con el resto de parámetros analíticos que miden el grado de oxidación del producto frito, pero esto es debido a que estamos analizando muestras de producto frito recién elaboradas y estos compuestos presentan una baja termoestabilidad. Por tanto, no descartamos este método para ser aplicado durante la segunda etapa del proyecto, puesto que creemos que puede ser útil para controlar como evoluciona la calidad del producto frito durante el almacenamiento.

A partir de todos estos resultados de la primera etapa, se puede concluir que los parámetros que permiten controlar de forma más eficaz el grado de oxidación tanto del medio de fritura como del producto frito recién elaborado son el índice de p-anisidina y el % de compuestos poliméricos de los TG. Otros parámetros que presentan una eficacia aceptable en este sentido son las diferentes medidas de absorción en la zona ultravioleta (K_{232} , K_{270} y K_{280}), especialmente la K_{232} .

IV.4. Segunda etapa del estudio: Influencia de condiciones de trabajo

Esta segunda etapa consistió en optimizar las condiciones de trabajo para mejorar la calidad y estabilidad de los productos fritos. Para ello se plantearon dos estudios experimentales:

- ♦ Experimento 3: influencia de diferentes combinaciones de antioxidantes sobre la calidad del medio de fritura y del producto frito.
- ♦ Experimento 4: influencia de diferentes condiciones de trabajo sobre la calidad del medio de fritura y del producto frito.

IV.4.1. Experimento 3: influencia de diferentes combinaciones de antioxidantes sobre la calidad del medio de fritura y del producto frito

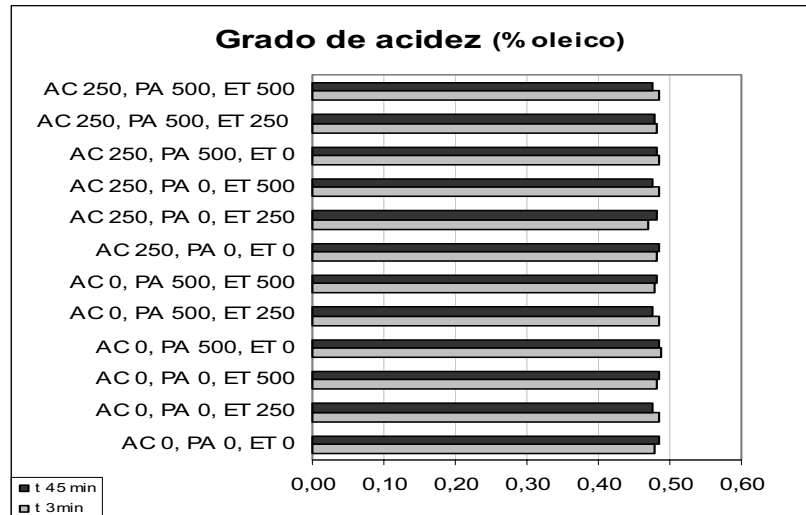
En primer lugar, se estudió el efecto de diferentes combinaciones de antioxidantes sobre la calidad del medio de fritura, y sobre la composición, estabilidad oxidativa y aceptabilidad sensorial del producto frito. Las combinaciones de antioxidantes se eligieron de acuerdo con las empresas participantes y se optó por antioxidantes “naturales” que son más aceptados por el consumidor y que se pueden añadir al medio de fritura en la cantidad que se juzgue necesaria (BOE, 2002). Las diferentes combinaciones de antioxidantes se probaron de acuerdo con un diseño factorial 2x2x3, resultando los 12 tratamientos que figuran en la Tabla 21 del planteamiento experimental (apartado III.2.2.1). Las muestras de producto frito obtenidas de cada uno de estos tratamientos fueron analizadas recién elaboradas, y a los 8 y 16 meses de almacenamiento.

Medio de fritura

Los resultados para las muestras de aceites tras 3 y 45 min de fritura se representan gráficamente en las Figuras 92-100. En esta etapa, el índice de yodo fue un método descartado debido a ser un índice que no aporta información relevante para controlar el proceso industrial de fritura en continuo (apartado IV.3.2).

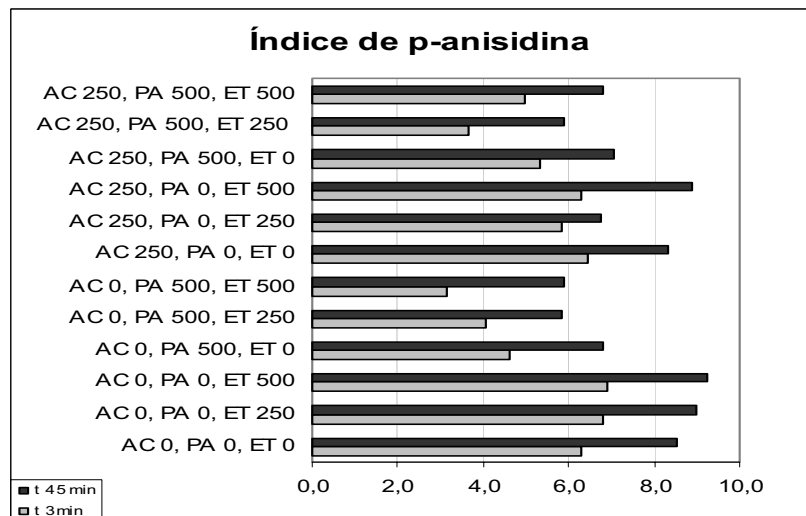
En las Figuras 92-100 se presentan los resultados obtenidos al aplicar diferentes métodos para el control de la alteración en el medio de fritura donde se adicionaron diferentes combinaciones de antioxidantes. En este experimento, donde no se ha añadido aceite fresco durante el periodo de estudio (45 minutos), se muestra un aumento de la alteración oxidativa y térmica a medida que aumenta el tiempo de fritura (Figuras 93-98). El índice de p-anisidina y las K_{232} , K_{270} y K_{280} son las determinaciones que presentan mayor capacidad de discriminación en este tipo de muestras (Tabla 75). Sin embargo, los parámetros hidrolíticos (grado de acidez y % diacilgliceroles), y el cociente $C_{18:2n-6} / C_{16:0}$ presentan poca sensibilidad para la discriminación entre las muestras de este estudio.

Por otro lado, los resultados obtenidos mediante la determinación de la constante dieléctrica en las muestras de oleína de palma a 3 y 45 minutos de fritura (Figura 99) presentaron valores muy cercanos al valor 0,00 de referencia. Este resultado fue una consecuencia del bajo nivel de oxidación que presentaron las oleínas analizadas en este experimento, donde se obtuvieron los valores de oxidación más bajo entre todas las muestras analizadas a lo largo de todos los experimentos realizados en este trabajo. Por tanto, en las condiciones ensayadas, la aplicabilidad de la constante dieléctrica se vió limitada, y no se consideró un parámetro idóneo para evaluar la influencia de las diferentes combinaciones de antioxidantes sobre el medio de fritura.



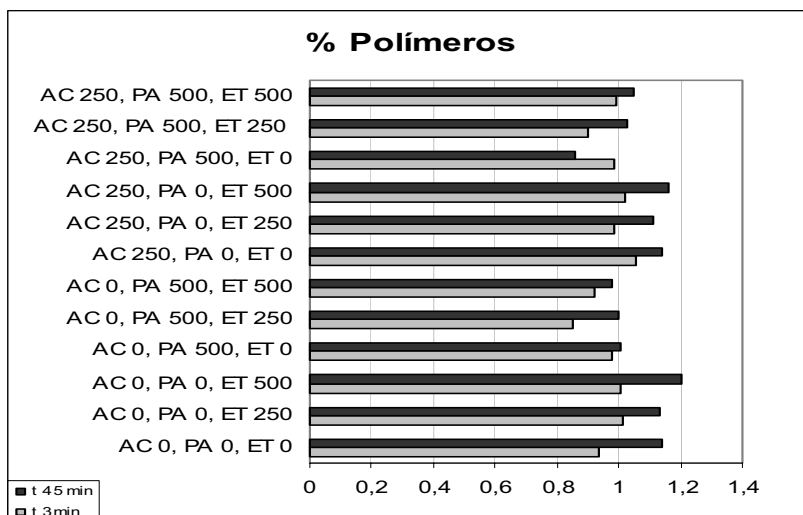
AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 92. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre grado de acidez del **medio de fritura** (oleína de palma).



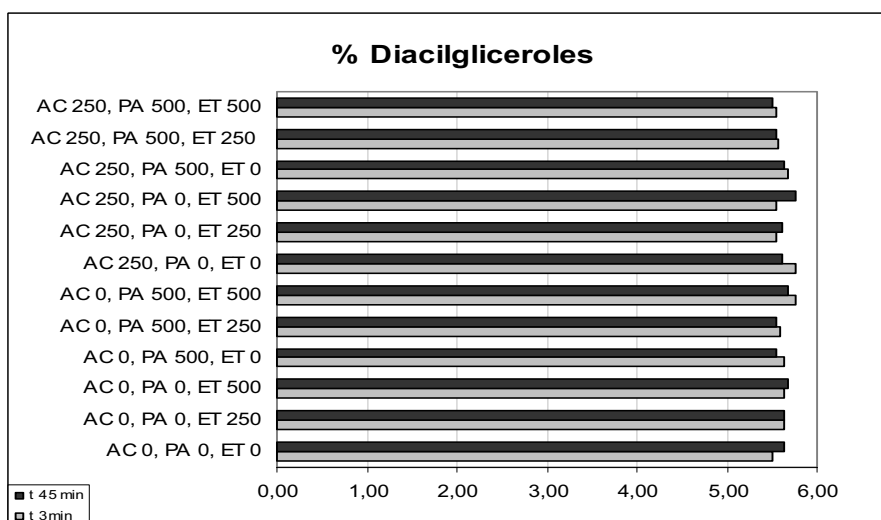
AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 93. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre el índice de p-anisidina del **medio de fritura** (oleína de palma).



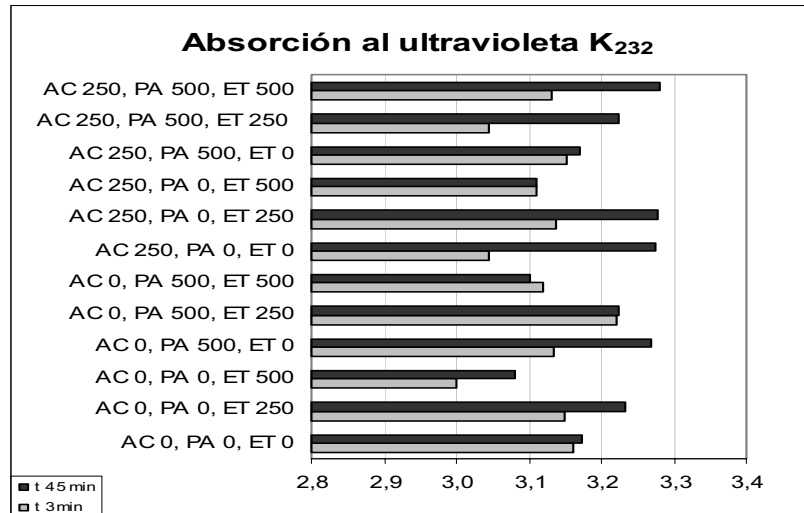
AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 94. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre el porcentaje de polímeros de los triacilgliceroles del **medio de fritura** (oleína de palma).



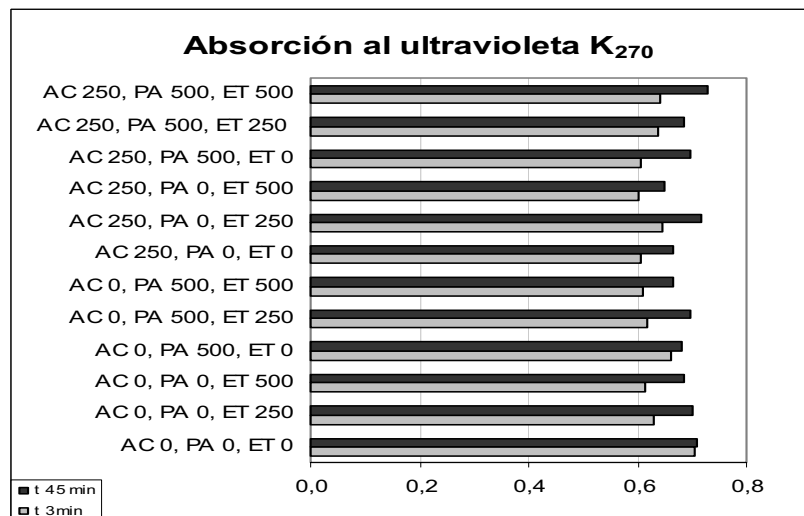
AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 95. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre el porcentaje de diacilgliceroles del **medio de fritura** (oleína de palma).



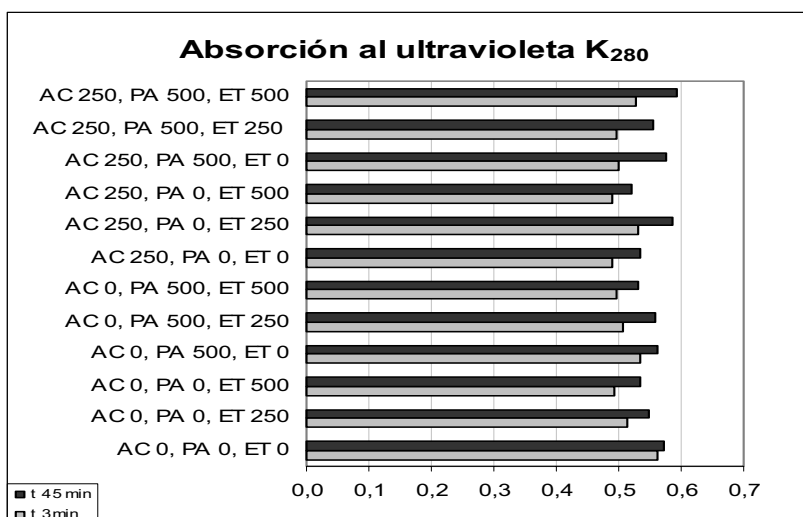
AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 96. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre la extinción específica a 232 nm (K₂₃₂) del **medio de fritura** (oleína de palma).



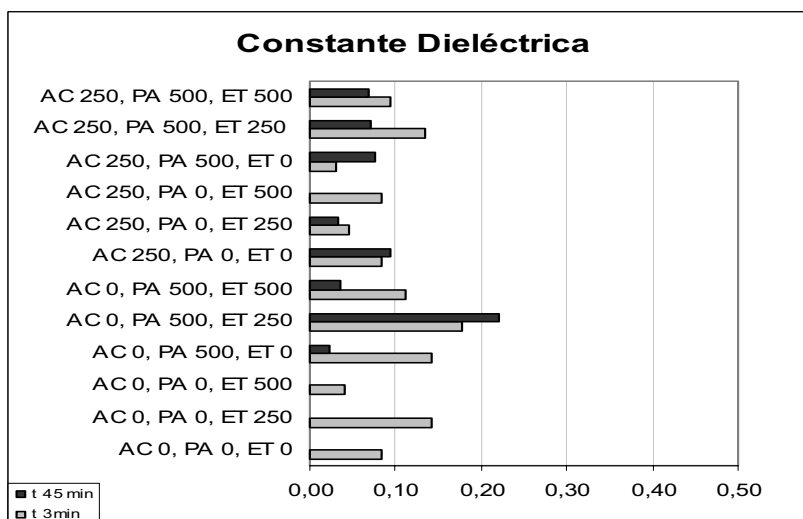
AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 97. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre las extinción específicas a 270 nm (K₂₇₀) del **medio de fritura** (oleína de palma).



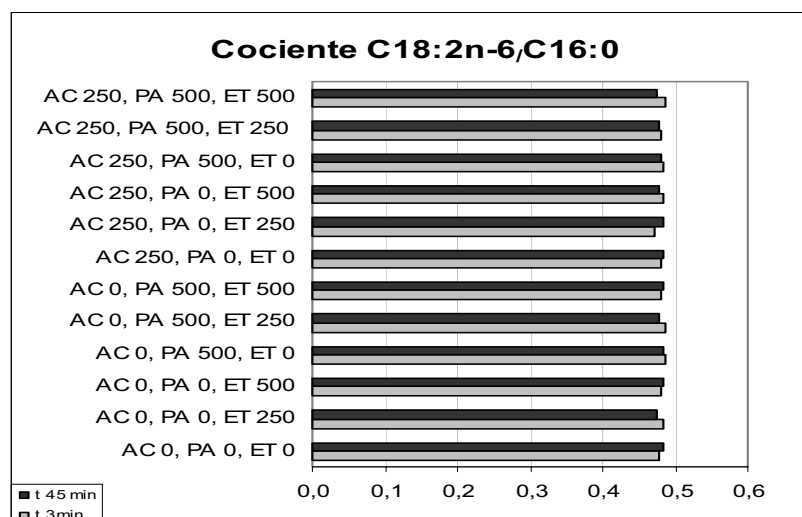
AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 98. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre las extinción específicas a 280 nm (K_{280}) del **medio de fritura** (oleína de palma).



AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 99. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre la constante dieléctrica del **medio de fritura** (oleína de palma).



AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 100. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre el cociente ácido linoleico/ácido palmítico ($C_{18:2n-6}/C_{16:0}$) del **medio de fritura** (oleína de palma).

Estas figuras muestran, de modo general, que las mezclas que contienen palmitato de ascorbilo y sus combinaciones son las más efectivas para evitar el aumento del índice de p-anisidina y la formación de compuestos poliméricos de los TG en el medio de fritura. Este hecho se puede observar más claramente en la Tabla 75 donde se muestra el efecto de los diferentes factores estudiados (concentraciones de ácido cítrico, palmitato de ascorbilo y extracto de tocoferoles y tiempo de fritura)) sobre los valores de los parámetros de alteración determinadas en las muestras de oleína de palma sometidas a fritura siguiendo el diseño factorial.

Tabla 75. Influencia de los diferentes factores ensayados sobre los parámetros de alteración en muestras de oleína de palma sometidas a fritura.

	Ácido cítrico (mg/L)		Palmitato de ascorbilo (mg/L)		Extracto de tocoferoles (mg/L)		Tiempo de fritura (min)		
	0	250	0	500	0	250	500	3	45
CD ¹	0,08 ²	0,06	0,03	0,10	0,05	0,05	0,10	0,10	0,03
C_{18:2 n-6} C_{16:0}	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
GA	0,11a ³	0,13b	0,10a	0,14b	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
K₂₃₂	3,18	3,14	3,16	3,16	3,13a	3,14ab	3,20b	3,12a	3,20b
K₂₇₀	0,66	0,66	0,67	0,65	0,65a	0,65a	0,67b	0,63a	0,68b
K₂₈₀	0,53	0,53	0,54	0,52	0,52	0,52	0,55	0,51a	0,55b
IAn ⁴	6,4	6,4	7,4a	5,3b	6,7b	6,0a	6,5b	5,4a	7,4b
POL	1,01	1,02	1,07a	0,96b	1,01	1,00	1,04	0,97	1,07
DG	5,62	5,61	5,63	5,60	5,63	5,59	5,64	5,62	5,62

¹ CD (constante dieléctrica), C_{18:2 n-6}/C_{16:0} (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), GA (grado de acidez), K₂₃₂, K₂₇₀, K₂₈₀ (extinción específica a la longitud de onda), IAn (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilglicerol).

² Los valores presentados en esta tabla corresponden a las medias mínimas cuadráticas obtenidas a partir de un MANOVA (n=24).

³ Los valores seguidos de letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas (p<0,05).

⁴ Interacciones de primer orden estadísticamente significativas entre los factores:

Palmitato de ascorbilo x extracto de tocoferoles [IAn p(0,028)]

La efectividad del palmitato de ascorbilo a elevadas temperaturas ha sido ampliamente estudiada. Gordon y Kourimska (1995) estudiaron los efectos de diferentes antioxidantes sobre la formación de polímeros, el índice de peróxidos, la viscosidad y el contenido de tocoferoles en aceites de soja y colza sometidos a calentamiento y fritura, recogiendo una buena actividad antioxidante del palmitato de ascorbilo (200 mg/Kg) que fue incluso superior a la efectividad del BHA y BHT, cuando eran adicionados a igual concentración. Gwo y col. (1985) describieron que la adición de palmitato de ascorbilo a concentraciones de 200 mg/Kg en aceite de soja parcialmente hidrogenado reduce el desarrollo de color en el medio de fritura, así como el contenido de hidroperóxidos, medido mediante el índice de peróxidos y la absorbancia a 234 nm, y de sus productos de descomposición (decanal y 2-4-decadienal).

Por su parte, Gertz y col. (2000) estudiaron el efecto de diferentes antioxidantes individualmente (α -tocoferol, BHA, acetato y succinato de tocoferol, ácido *trans* ferúlico, BHT, galatos, escualeno, quercetina, oryzanol y fitosteroles) a una concentración de 2500 mg/Kg en aceites de girasol y colza refinados destacando el palmitato de ascorbilo y algunos fitosteroles por su efectividad para evitar la formación de polímeros de triacilgliceroles, mientras que el α -tocoferol, los ésteres de tocoferol y el BHA presentaron baja efectividad en la protección de los aceites a temperaturas de fritura. A su vez, Gertz y col. (2000) consideraron que ciertos antioxidantes, entre los cuales se encuentra el palmitato de ascorbilo, deben su efectividad a la capacidad de inhibir la formación de polímeros de los TG mediante un mecanismo no radicalario a temperaturas de fritura. Por otro lado, Önal y Ergin (2002) muestran un sinergismo del palmitato de ascorbilo con el α -tocoferol en aceite de colza sometido a fritura, mediante la aplicación de diversos métodos de análisis (grado de acidez, índices de yodo y refracción; absorción al ultravioleta a 232 nm y 270 nm; punto de humo; y el cociente ácido linoleico/ácido palmítico).

En la Tabla 78, también se observa un aumento estadísticamente significativo de los parámetros oxidativos (K_s e índice de p-anisidina) al aumentar el tiempo de fritura de 3 a 45 minutos, y por tanto, estos resultados nos indicaron que el deterioro oxidativo se evidencia desde que se inicia el proceso de fritura, y por

tanto, el control de los tiempos del proceso a elevadas temperaturas (tiempo transcurrido durante la adición de antioxidantes, tiempo transcurrido desde la adición de antioxidantes hasta llegar a la temperatura de fritura o el tiempo transcurrido desde que se llega la temperatura de fritura hasta la entrada de producto a freír) se deben controlar y minimizar en lo posible, y su control y normalización se tuvo en cuenta para el estudio realizado posteriormente (apartado III.2.2.2).

Por otro lado, se analizaron las interacciones de primer orden entre los factores estudiadas y se observó un efecto significativo sobre el índice de p-anisidina de la interacción entre la concentración de extracto de tocoferoles y la concentración de palmitato de ascorbilo. El efecto de esta interacción se muestra en la Figura 101, donde se pueden observar que el extracto de tocoferoles presenta un ligero efecto prooxidante cuando no se adiciona palmitato de ascorbilo, mientras que cuando se adiciona dicho antioxidante presenta un cierto efecto sinérgico con él.

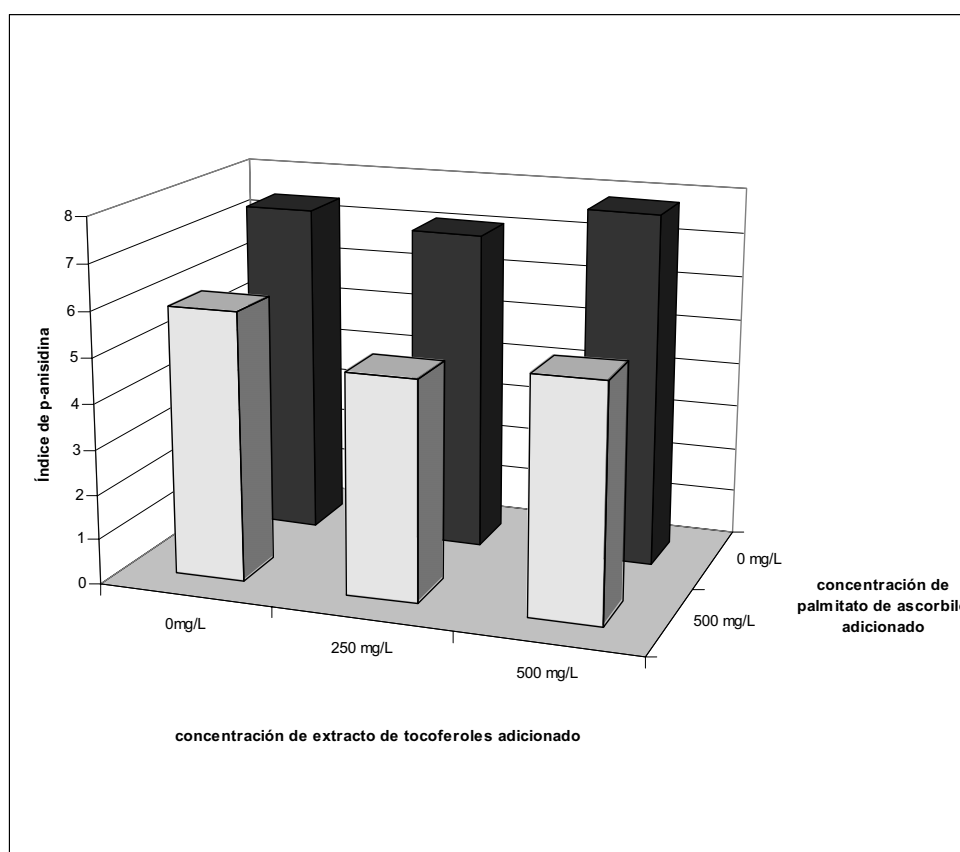


Figura 101. Influencia de las concentraciones de extracto de tocoferoles y palmitato de ascorbilo adicionadas sobre el índice de p-anisidina del medio de fritura (oleína de palma).

Según los resultados obtenidos, la adición de extracto de tocoferol en el medio de fritura, a la concentración de 500 mg/L pareció presentar un leve efecto prooxidante en las condiciones ensayadas (Tabla 75 y Figura 101). Frankel (1998) sugirió un comportamiento antioxidante o prooxidante de los tocoferoles dependiendo de diversos factores como la temperatura del medio en estudio, las concentraciones de tocoferoles, la composición o el estado físico (líquido, emulsionado, semisólido, etc.) del aceite o grasa.

Sin embargo, al combinar diferentes concentraciones de extracto de tocoferol (0, 250 y 500 mg/L) con palmitato de ascorbilo a una concentración de 500 mg/L, se observaron niveles de oxidación sustancialmente menores (Figura 101), esto parece poner de manifiesto, no solamente la efectividad del palmitato de ascorbilo frente a la oxidación a elevadas temperaturas, sino también el efecto sinérgico entre estos dos tipos de antioxidantes. Este sinergismo se ha sido descrito también en otros estudios (Önal y Ergin, 2002; Gordon y Kourmiska, 1995; Yashineva y Maranova, 2001; Masson y col., 2002).

De hecho, según los resultados obtenidos para el índice de p-anisidina, la combinación de palmitato de ascorbilo (500 mg/L) y el extracto de tocoferol (250 mg/L) parecía ser la mezcla más efectiva para evitar la alteración global del medio de fritura y del producto frito recién elaborado (resultados presentados a continuación). Al evaluar los resultados obtenidos, la mayoría de parámetros de alteración (K_{232} , K_{270} y K_{280} , y porcentaje de polímeros de TG) presentaron un perfil muy similar al obtenido para el índice de p-anisidina (aún no presentando diferencias estadísticamente significativas), y nos indicaron nuevamente que una de las mezclas más efectivas en las condiciones ensayadas parecía ser la compuesta por: palmitato de ascorbilo (500 mg/L medio de fritura) y extracto de tocoferol (250 mg/L medio de fritura).

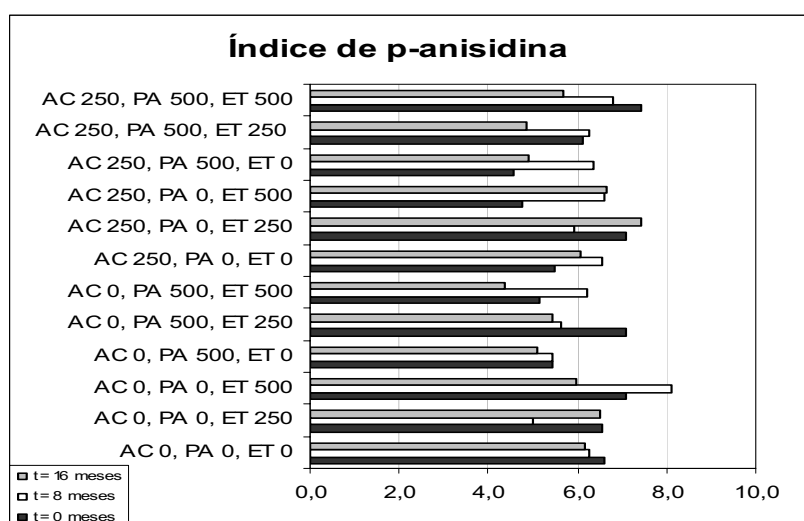
Por tanto, en base a los resultados estadísticos obtenidos, esta mezcla de antioxidantes comentada anteriormente fue la que se utilizó para el siguiente estudio factorial (ver apartado III.2.2.) donde se estudió la influencia de la adición o no de esta mezcla de antioxidantes, combinada con otros factores que pueden influir sobre la calidad del medio de fritura y del producto frito. Sin embargo, cabe tener en cuenta que la elección de la combinación de antioxidantes se realizó a

partir de los resultados obtenidos en el medio de fritura y en el producto frito a tiempo 0 de almacenamiento por una cuestión de planificación y que los resultados de las muestras de producto frito almacenadas durante 8 y 16 meses son muy importantes para corroborar, matizar o modificar esta elección.

Producto frito

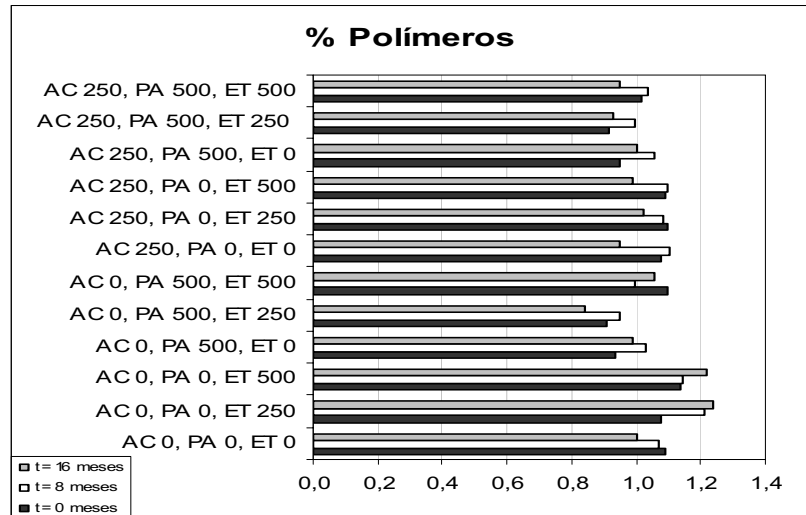
El producto frito fue analizado en los tres tiempos de almacenamiento previstos (recién elaborado y tras 8 y 16 meses de almacenamiento). El producto se recogió entre los 10-12 min desde el inicio del proceso de fritura y se envasó en bolsas metalizadas de polipropileno para cada tratamiento (ver apartado III.2.2.1).

Los resultados de las determinaciones realizadas en las muestras de producto frito se presentan en las Figuras 102-111.



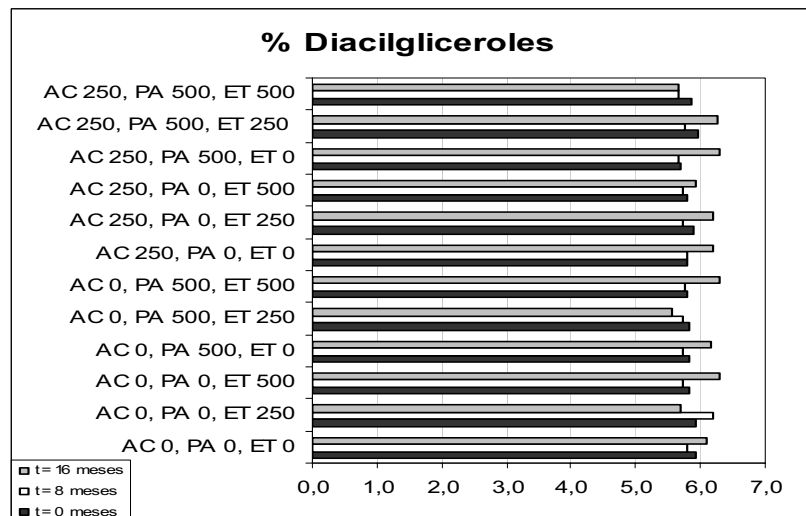
AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 102. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre el índice de p-anisidina de la fracción lipídica extraída de un **producto frito** en oleína de palma almacenado durante diferentes periodos de tiempo.



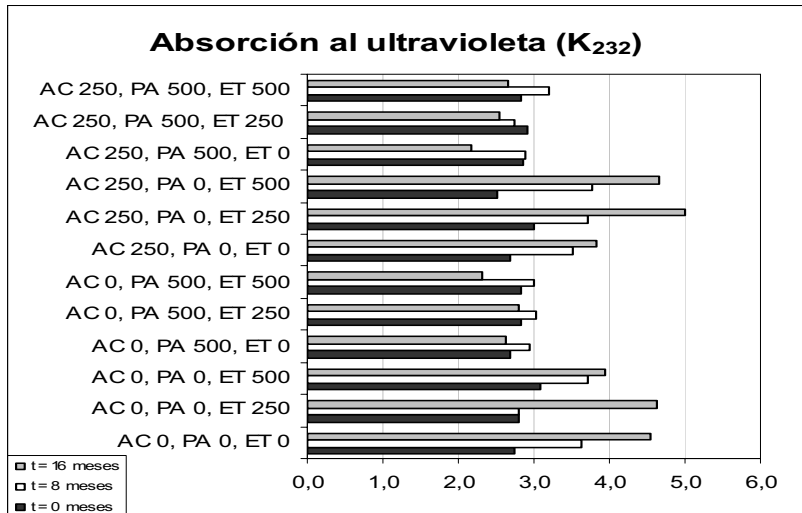
AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 103. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre el porcentaje de polímeros de los triacilgliceroles de la fracción lipídica extraída de un **producto frito** en oleína de palma almacenado durante diferentes periodos de tiempo.



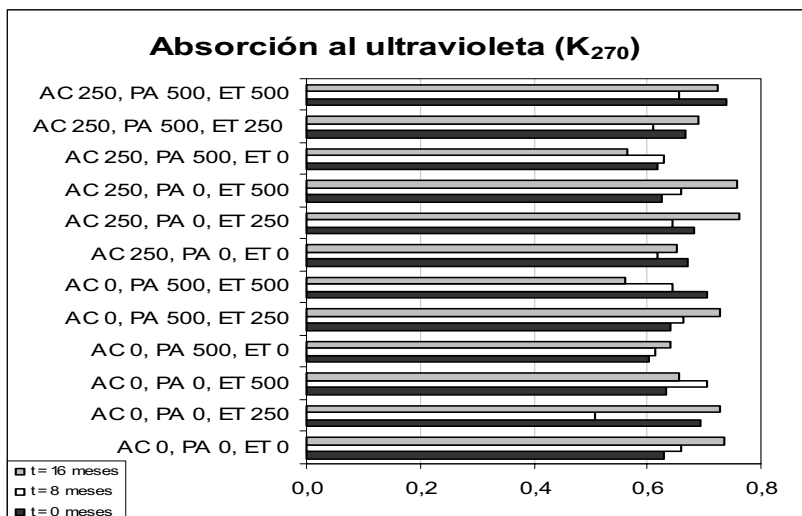
AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 104. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre el porcentaje de diacilgliceroles de la fracción lipídica extraída de un **producto frito** en oleína de palma almacenado durante diferentes periodos de tiempo.



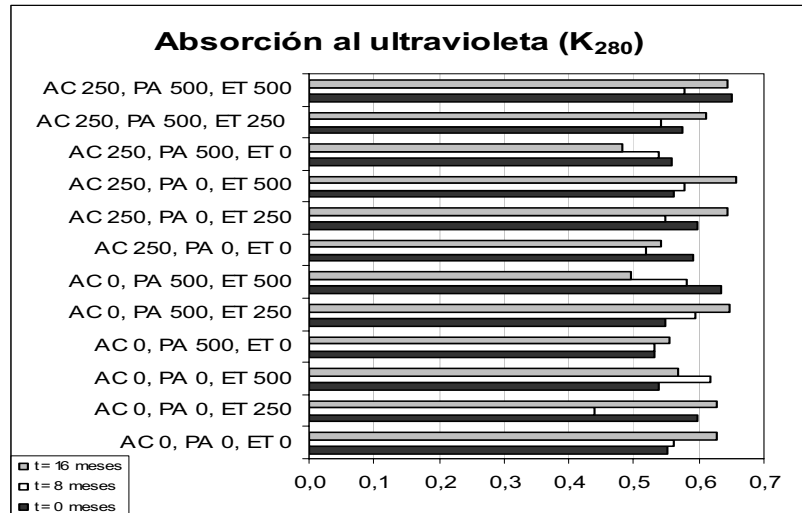
AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 105. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre la extinción específica a 232 nm (K_{232}) de la fracción lipídica extraída de un **producto frito** en oleína de palma almacenado durante diferentes periodos de tiempo.



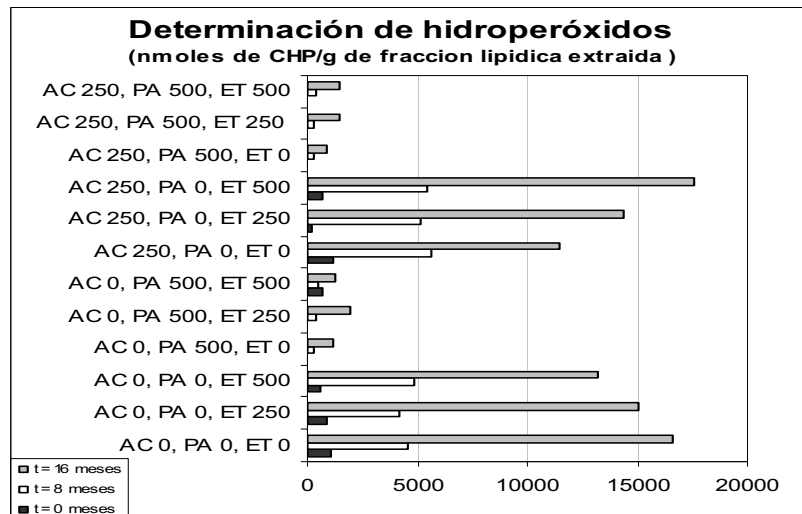
AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 106. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre la extinción específica a 270 nm (K_{270}) de la fracción lipídica extraída de un **producto frito** en oleína de palma almacenado durante diferentes periodos de tiempo.



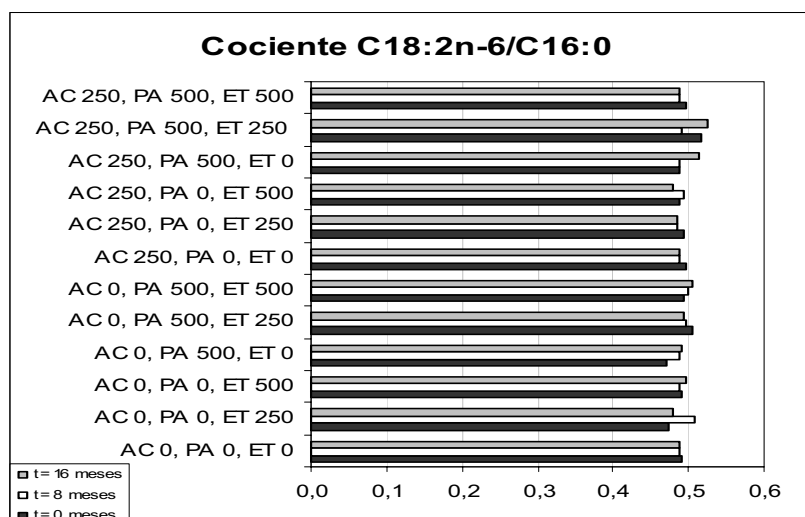
AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 107. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre la extinción específica a 280 nm (K_{280}) de la fracción lipídica extraída de un **producto frito** en oleína de palma almacenado durante diferentes periodos de tiempo.



AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 108. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre el contenido de hidroperóxidos lipídicos de la fracción lipídica extraída de un **producto frito** en oleína de palma almacenado durante diferentes periodos de tiempo.



AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

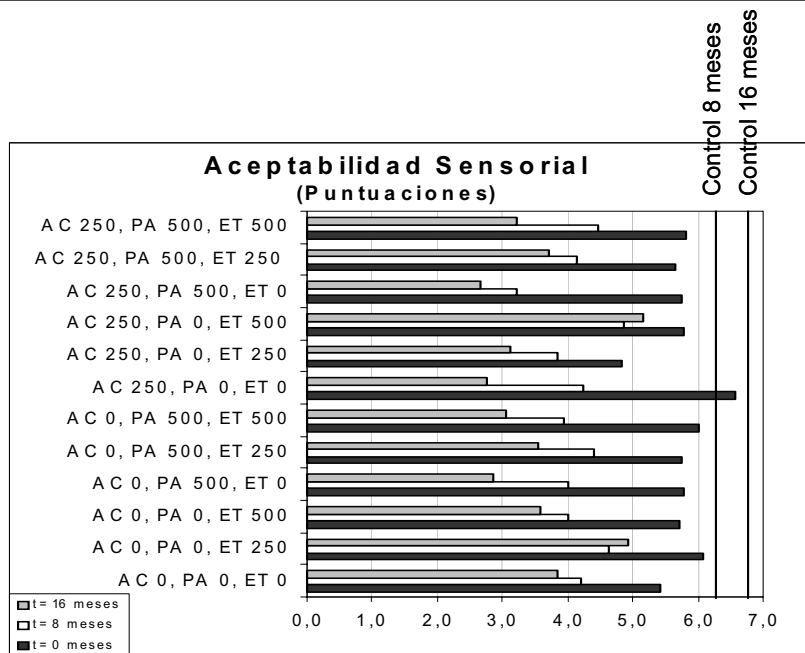
Figura 109. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre el cociente ácido linoleico/ ácido palmítico ($C_{18:2n-6}/C_{16:0}$) de un **producto frito** en oleína de palma almacenado durante diferentes periodos de tiempo.

Como era previsible el deterioro oxidativo fue el que sufrió una mayor evolución con el tiempo, mientras los compuestos atribuidos al deterioro hidrolítico o térmico permanecieron a niveles iniciales (Figuras 102-109 y Tabla 76), resultados concordantes fueron obtenidos en trabajos anteriores (Masson y col., 2001; Martín-Polvillo y col., 1996). De hecho, como se representa en la Figura 108, se produce un claro aumento del contenido de hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranja de xilenol durante el almacenamiento a temperatura ambiente. Además, en esta misma figura se puede ver claramente que el palmitato de ascorbilo evita la formación de hidroperóxidos lipídicos durante el almacenamiento del producto frito. En menor medida, un comportamiento similar se observa para la K_{232} (Figura 105), caso en el que la adición del palmitato de ascorbilo evita de forma clara el aumento de la K_{232} durante el almacenamiento del producto. Estos resultados son coherentes puesto que la K_{232} mide la presencia de dienos conjugados muchos de los cuales en estas condiciones son hidroperóxidos del ácido linoleico. De hecho, diversos autores (Houhoula y Oreopoulou, 2004; Hras y col., 2000; Lolos y col., 1999) determinan el índice de peróxidos y el % de dienos conjugados como parámetros de

oxidación en estudios de estabilidad de aceites y patatas fritas porque son parámetros que evolucionan de forma clara en el tiempo.

Además, al analizar las interacciones entre dos factores como son el palmitato de ascorbilo y el tiempo de almacenamiento se observan diferencias estadísticamente significativas para el contenido de hidroperóxidos determinados mediante el naranja de xilenol y la K_{232} (Tabla 76), corroborando la influencia del palmitato de ascorbilo sobre estos dos parámetros de oxidación primaria. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos en aceite de semilla de algodón por Cort y col. (1974), quienes observaron una mayor eficacia del palmitato de ascorbilo que del BHT para evitar la oxidación en patatas chips. Masson y col. (2002) estudiaron la estabilidad de patatas fritas en aceites con diferente grado de insaturación mostrando la importancia del grado de insaturación por encima de la cantidad y tipo de antioxidantes añadidos. En este estudio, en el cual la adición de palmitato de ascorbilo presentaba un claro efecto sinérgico con los tocoferoles y tocotrienoles obteniendo menores cantidades de peróxidos y mayor contenido de tocoferoles y tiempos de inducción superiores medidos mediante el método del Rancimat para cualquier tiempo de almacenamiento del producto frito.

Además, el aumento del contenido de hidroperóxidos y de la K_{232} a lo largo del tiempo de almacenamiento va acompañado de una disminución de la aceptabilidad del producto frito desde el punto de vista sensorial (Figura 110). A 8 y 16 meses de almacenamiento, la puntuación media que recibió una muestra control del producto frito recién elaborado en las mismas condiciones sin adición de antioxidantes fue de 6,3 y 6,9, respectivamente, en una escala hedónica del 1 al 9, donde cuanto más alto se puntuó una muestra, mayor era el grado de aceptación por parte del consumidor, mientras que los valores de las muestras almacenadas durante 8 y 16 meses, independientemente de la combinación de antioxidantes utilizada, obtuvieron peor puntuación que el producto recién elaborado utilizado como referencia.

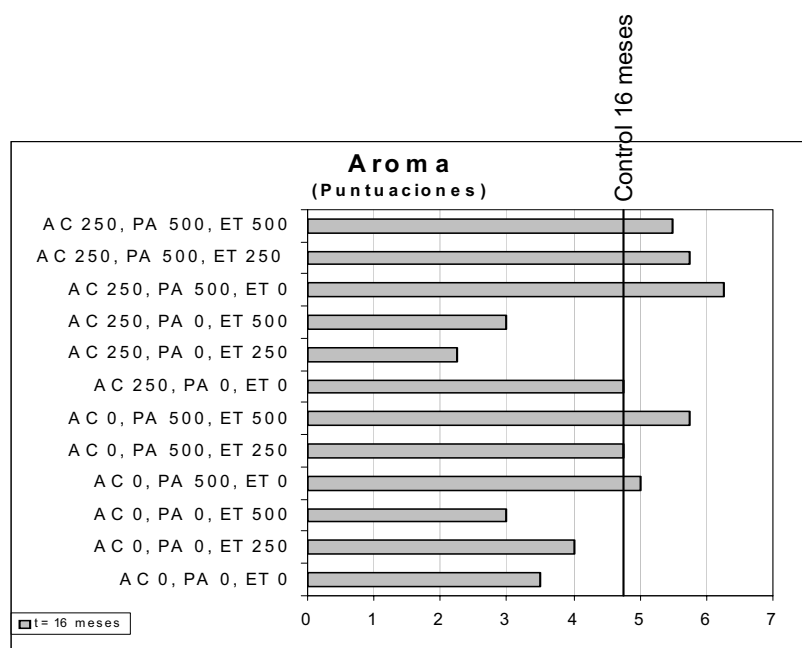


AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 110. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre la aceptabilidad sensorial de un **producto frito** en oleína de palma almacenado durante diferentes periodos de tiempo.

Además, se ha observado que ninguna de los antioxidantes añadidos en el medio de fritura afecta significativamente a la aceptabilidad global del producto frito (Tabla 76).

Sin embargo, la aceptabilidad del aroma de producto frito al abrir la bolsa tras 16 meses de almacenamiento (Figura 111), mostró diferencias estadísticamente significativas ($p=0,049$) para el producto frito en un medio donde previamente se había adicionado palmitato de ascorbilo como antioxidante, ya que todas las muestras que contenían este antioxidante obtuvieron puntuaciones iguales o superiores a la puntuación media del producto control recién elaborado que fue de 4,7, mientras el resto de muestras obtuvieron puntuaciones iguales o inferiores a la media de producto recién elaborado.



AC = Ácido cítrico, PA = Palmitato de ascorbilo, ET = Extracto de tocoferoles
 Concentraciones de antioxidantes en el medio de fritura: 0 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L

Figura 111. Influencia de diferentes **combinaciones de antioxidantes** sobre la aceptabilidad sensorial evaluada a través del aroma de un **producto frito** en oleína de palma almacenado durante 16 meses.

En consecuencia, podemos afirmar que el palmitato de ascorbilo es un antioxidante efectivo tanto en el medio de fritura como en el producto frito (Tablas 75 y 76). Cabe destacar que las medias mínimas cuadráticas para la absorción al ultravioleta en el aceite de fritura (Tabla 75) no permiten observar diferencias estadísticamente significativas, pero cuando se estudia la fracción lipídica extraída de producto frito incluyendo los 3 tiempos de almacenamiento (Tabla 76), se observa el papel protector del palmitato de ascorbilo, presentándose valores con diferencias estadísticamente significativas para la K_{232} . Este hecho unido a las medias obtenidas mediante la determinación de hidroperóxidos lipídicos con el método colorimétrico del naranja de xilenol, permiten concluir un efecto protector del palmitato de ascorbilo frente a la formación de compuestos de oxidación primaria.

Además, los valores del índice de p-anisidina y del porcentaje de polímeros de los triacilgliceroles indican una clara disminución del contenido de compuestos de oxidación secundaria y de polimerización en los medios de fritura donde se ha

adicionado palmitato de ascorbilo, así como en sus correspondientes productos fritos (Figuras, 93, 94, 102, 103, y Tablas, 75 y 76).

Por otra parte, los resultados obtenidos a partir de la fracción lipídica extraída de las muestras de producto frito que habían sido almacenados durante periodos diferentes indican que las concentraciones ensayadas de ácido cítrico y de extracto de tocoferoles no presentan un efecto significativo sobre los parámetros de alteración determinados, mientras que el palmitato de ascorbilo protege frente a la oxidación primaria y secundaria (Tabla 76).

Por otro lado, al estudiar la influencia de las interacciones entre dos factores no se observaron interacciones estadísticamente significativas entre los antioxidantes ensayados (extracto de tocoferoles, palmitato de ascorbilo y ácido cítrico), lo cual permitió concluir la ausencia de efectos sinérgicos entre estos antioxidantes para el producto frito. Este hecho nos indica que en las condiciones ensayadas para el producto de aperitivo frito, el único antioxidante que presenta una efectividad evidente es el palmitato de ascorbilo y, consecuentemente, una vez evaluados todos los datos de este experimento, el antioxidante de elección para el siguiente estudio (experimento 4) debería haber sido únicamente el palmitato de ascorbilo en una concentración de 500 mg/L, en vez de la mezcla de palmitato de ascorbilo (500 mg/L) y extracto de tocoferol (250 mg/L) utilizada.

Tabla 76. Influencia de los diferentes factores ensayados sobre los parámetros de alteración determinadas en la fracción lipídica extraída de muestras de producto de aperitivo sometidas a fritura en oleína de palma y almacenadas durante diferentes periodos de tiempo.

	Ácido cítrico (mg/L)			Palmitato de ascorbilo (mg/L)			Extracto de tocoferoles (mg/L)			Tiempo de almacenamiento (meses)		
	0	250	500	0	500	0	250	500	0	8	16	
$C_{18:2 n-6}$	0,49 ²	0,49	0,49	0,49	0,5	0,49	0,50	0,49	0,49	0,49	0,49	
$C_{16:0}$ ¹												
K_{232} ⁴	3,16	3,19	3,59a ³	2,77b	2,77b	3,10	3,23	3,21	2,81a	3,25b	3,48b	
K_{270}	0,65	0,66	0,67	0,65	0,65	0,64	0,67	0,67	0,66	0,64	0,68	
K_{280}	0,57	0,58	0,58	0,57	0,57	0,55	0,58	0,59	0,58	0,55	0,59	
IAn	5,85	6,02	6,48a	5,39b	5,39b	5,82	5,83	6,16	6,11	5,93	5,76	
POL	1,05	1,00	1,07a	0,98b	0,98b	0,99	1,02	1,06	1,03	1,06	0,98	
DG	5,90	5,88	5,92	5,86	5,86	5,91	5,89	5,86	5,84ab	5,77a	6,05b	
NX^4	3737	3689	6805a	621b	621b	3593	3676	3869	446a	2663b	8030c	
AS	4,54	4,44	4,64	4,34	4,34	4,3	4,5	4,6	5,8a	4,2b	3,5c	

¹ $C_{18:2 n-6}/C_{16:0}$ (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), K_{232} , K_{270} , K_{280} (extinción específica a la longitud de onda), IAn (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilgliceroles), NX (contenido en hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranja de xilenol), AS (Aceptabilidad sensorial).

² Los valores presentados en esta tabla corresponden a las medias mínimas cuadráticas obtenidas a partir de un MANOVA (n=36).

³ Los valores seguidos de letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

⁴ Interacciones de primer orden estadísticamente significativas entre los factores:

Palmitato de ascorbilo x tiempo de almacenamiento [K_{232} ($p \leq 0,001$); NX ($p \leq 0,001$)].

IV.4.2. Experimento 4: influencia de diferentes condiciones de trabajo sobre la calidad del medio de fritura y del producto frito.

Este experimento consistió en un diseño factorial (2 x 2 x 2 x 3 x 3) donde se estudió la influencia de diferentes condiciones de trabajo (tipo de aceite, adición o no de antioxidantes, tiempo de fritura, envasado en atmósfera de nitrógeno y tiempo de almacenamiento (ver Tabla 22 y Figura 32 en el apartado III.2.2.2), sobre la calidad del medio de fritura y sobre la composición, estabilidad oxidativa y características sensoriales del producto frito. Concretamente, la combinación de antioxidantes que se añadió fue palmitato de ascorbilo 500 mg/L y extracto de tocoferoles (250 mg/L). Esta combinación se eligió a partir de los resultados del experimento anterior a tiempo 0 (apartado IV.4.1.), es decir, a partir de los resultados de los aceites de fritura y del producto frito recién elaborado, puesto que cuando se empezó este estudio todavía no se disponía de los resultados del estudio anterior para las muestras de producto frito almacenadas durante 8 y 16 meses.

En este estudio participaron dos empresas, que utilizaron respectivamente una mezcla de oleína de palma/aceite de girasol (60:40, v/v) y aceite de soja, para la fritura de patatas (ver condiciones de fritura en el apartado III.2.2.2).

Medio de fritura

La influencia de los factores estudiados sobre los valores de los parámetros de calidad determinados en los aceites de fritura se puede observar en las Figuras 112-127.

Efecto de la adición de antioxidantes sobre el medio de fritura.

La adición de la mezcla de antioxidantes (Figuras 112-119) muestra un efecto muy claro sobre los valores de ciertos parámetros, siendo este efecto especialmente significativo para el aceite de soja, que presenta un mayor grado de insaturación (la relación $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$ es aproximadamente 4 para el aceite de soja; mientras que en la mezcla de oleína de palma/aceite de girasol es de

aproximadamente 1,5), y por tanto, menor estabilidad oxidativa que la mezcla oleína de palma/aceite de girasol (60:40, v/v).

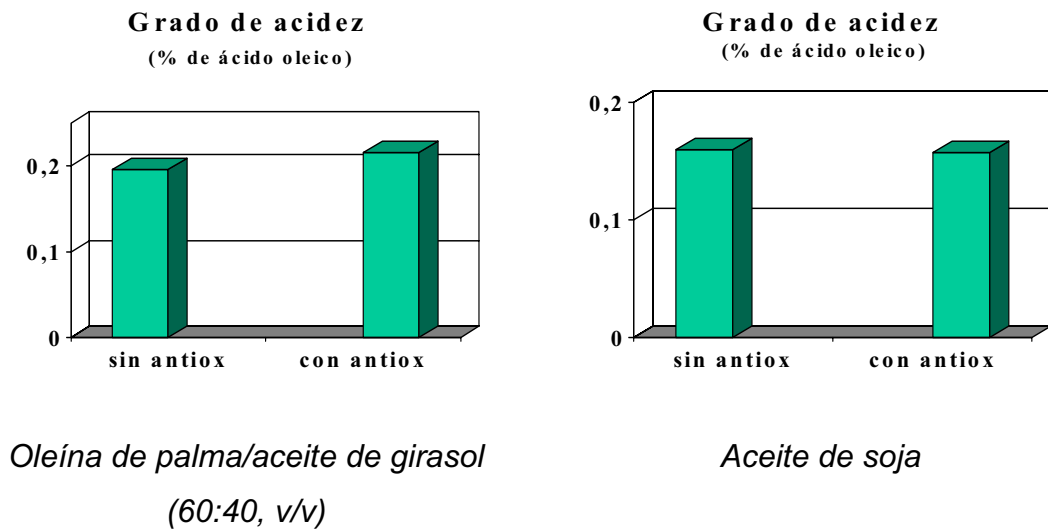


Figura 112. Influencia de la **adición de antioxidantes** sobre el grado de acidez de los **medios de fritura**.

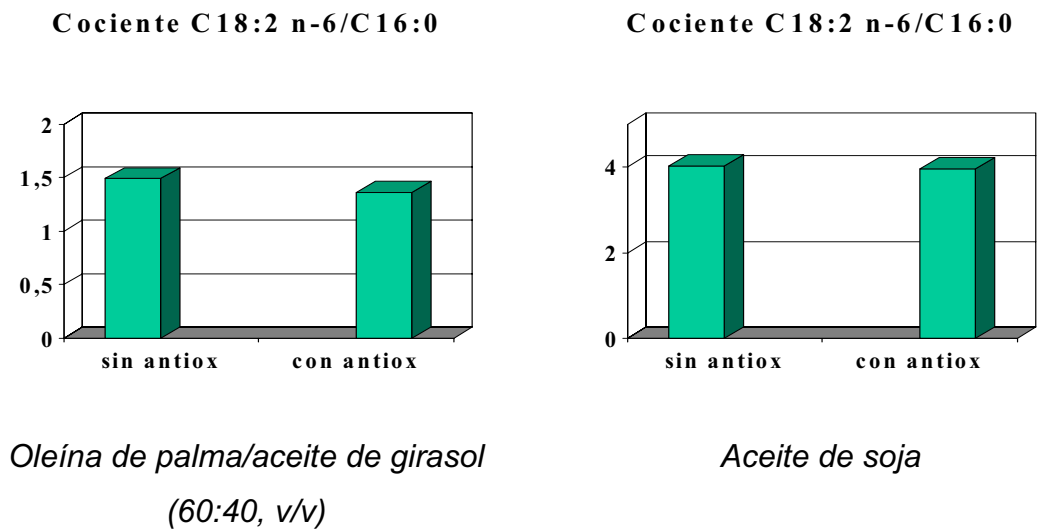


Figura 113. Influencia de la **adición de antioxidantes** sobre el cociente ácido linoleico/ácido palmítico ($C_{18:2\ n-6}/C_{16:0}$) de los **medios de fritura**.

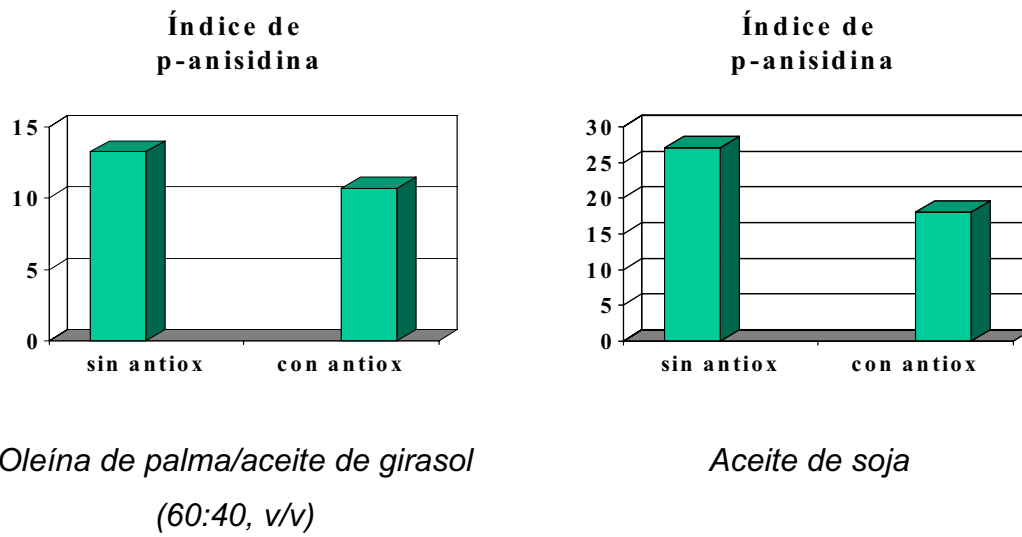


Figura 114. Influencia de la **adición de antioxidantes** sobre el índice de p-anisidina de los **medios de fritura**.

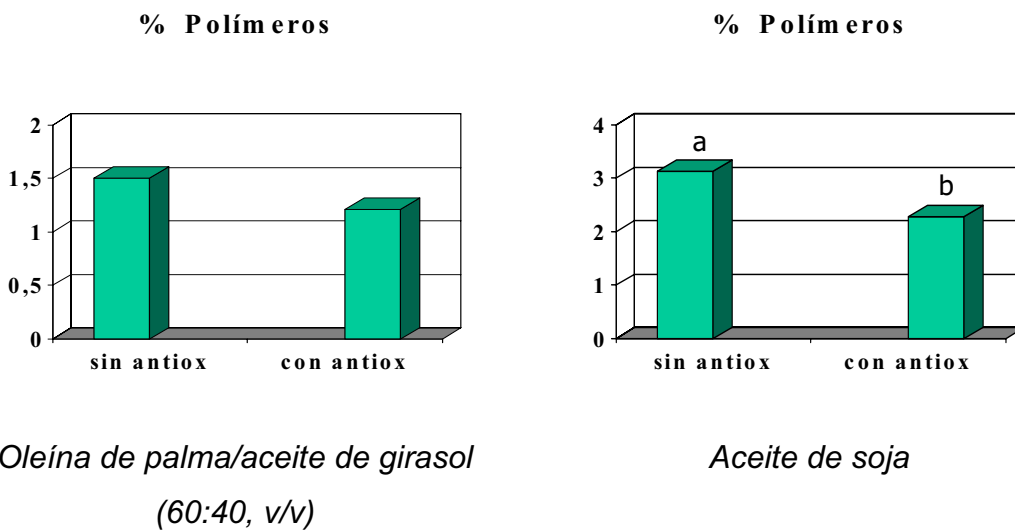


Figura 115. Influencia de la **adición de antioxidantes** sobre el porcentaje de polímeros de triacilgliceroles de los **medios de fritura**. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

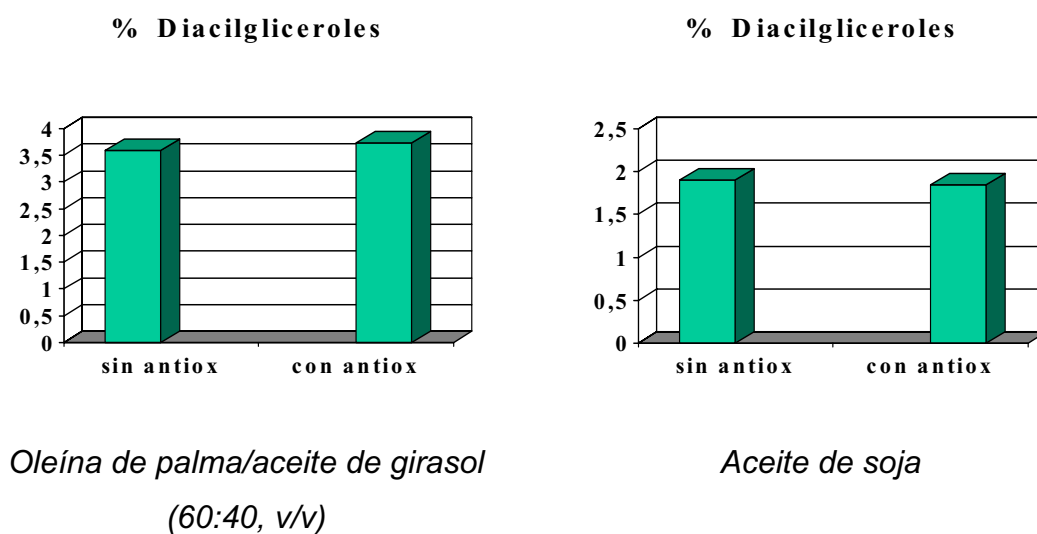


Figura 116. Influencia de la **adición de antioxidantes** sobre el porcentaje de diacilgliceroles de los **medios de fritura**.

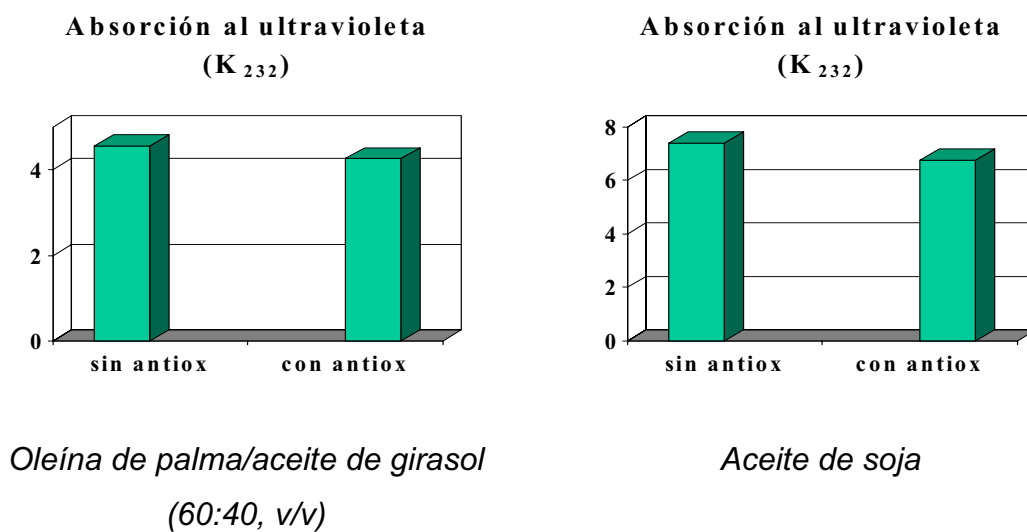


Figura 117. Influencia de la **adición de antioxidantes** sobre la extinción específica a 232 nm (K₂₃₂) de los **medios de fritura**.

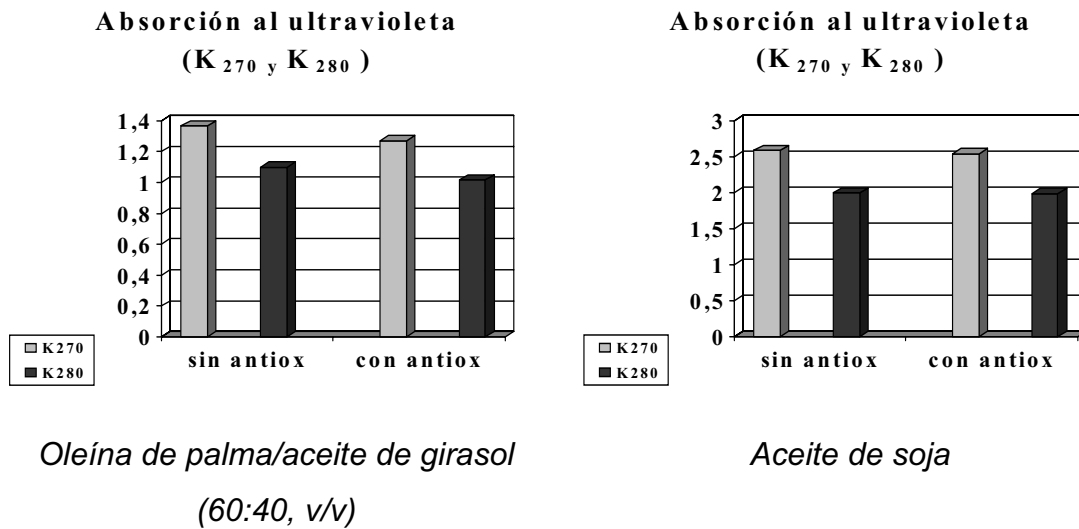


Figura 118. Influencia de la **adición de antioxidantes** sobre las extinciones específicas a 270 y 280 nm (K₂₇₀ y K₂₈₀) de los **medios de fritura**.

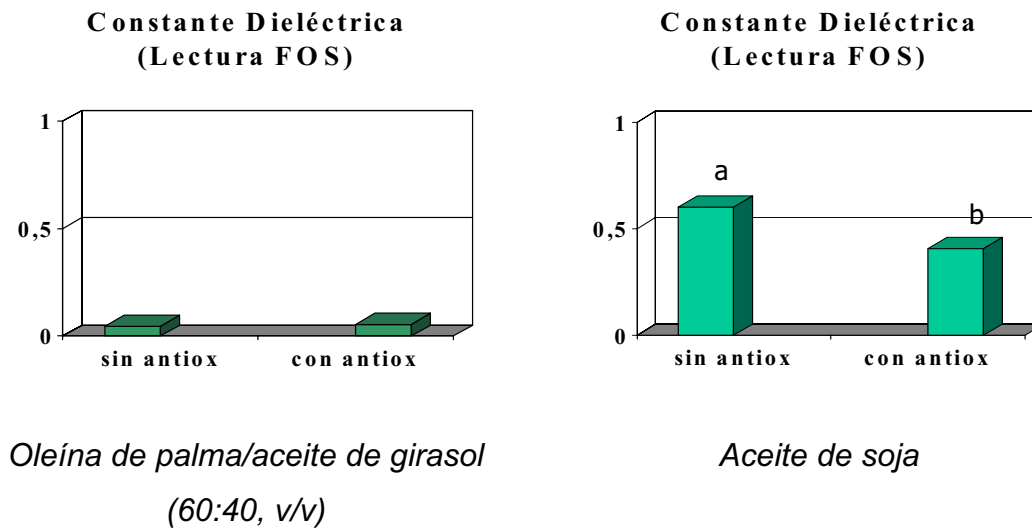


Figura 119. Influencia de la **adición de antioxidantes** sobre la determinación de la constante dieléctrica de los **medios de fritura**. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

En las figuras anteriores (Figuras 112-119), se pone de manifiesto la efectividad de la adición de la combinación de antioxidantes en el medio de fritura sobre el índice de p-anisidina, las diferentes extinciones específicas, el porcentaje de polímeros de triacilgliceroles y la constante dieléctrica donde se reflejan valores de alteración inferiores en presencia de la mezcla de antioxidantes (palmitato de ascorbilo y extracto de tocoferoles) para ambas empresas. Sin embargo, sólo en

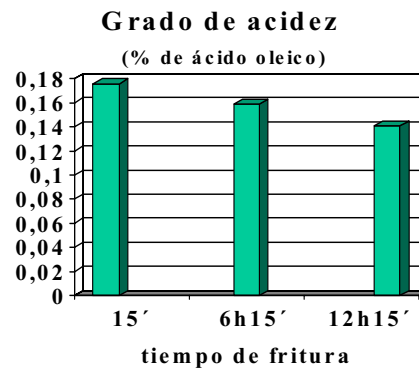
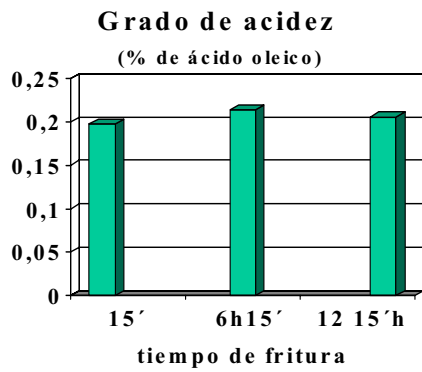
la empresa 2, el contenido de polímeros de los triacilglicerolés y la constante dieléctrica presentan diferencias estadísticamente significativas ($p=0,49$ y $p=0,42$, respectivamente) que podrían deberse a la mayor susceptibilidad a la oxidación que presenta el aceite de soja debido a un mayor contenido de AGPI.

El grado de acidez no se ve afectado por la adición de antioxidantes, lo que puede explicarse por ser un parámetro hidrolítico (Figura 112). Por otro lado, no se aprecian diferencias significativas en el cociente $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$ (Figura 113), aunque podría verse afectado por los procesos oxidativos. Esta ausencia de diferencias puede atribuirse a una rápida relación de *turnover* de ambos sistemas que implica una oxidación moderada del medio de fritura debido a la continua adición de aceite fresco a dicho medio, lo cual conlleva que este cociente, que en este caso intenta medir la destrucción de $C_{18:2n-6}$, no presente diferencias estadísticamente significativas.

Efecto del tiempo de fritura sobre el medio de fritura

El tiempo transcurrido desde el inicio de la fritura implica una disminución de los parámetros que miden el grado de oxidación del medio de fritura (Figuras 120-127), la cuál es más acusada en el caso del aceite de soja. Esta disminución es debida a que el grado de oxidación del medio de fritura aumenta durante la noche, cuando la freidora está parada, y disminuye cuando se empieza a freír, esto es así, puesto que el producto que se fríe absorbe el aceite o grasa usado como medio de fritura y junto a él compuestos de oxidación, a la vez que el aceite usado absorbido es sustituido por aceite fresco (ver pauta de adición de aceite en el apartado III.2.2.2).

Este efecto está íntimamente ligado con el tipo de fritura, puesto que en numerosos estudios sobre la fritura en discontinuo se observa un mayor grado de alteración a medida que aumenta el tiempo de fritura.



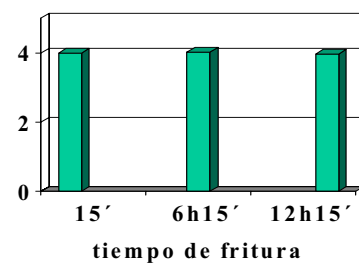
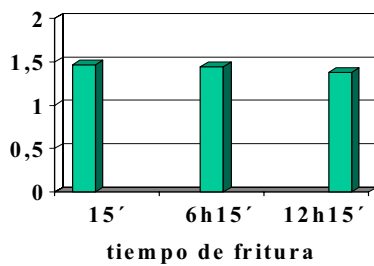
Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)

Aceite de soja

Figura 120. Influencia del **tiempo de fritura** sobre el grado de acidez de los **medios de fritura**.

Cociente C18:2n-6/C16:0

Cociente C18:2n-6/C16:0



Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)

Aceite de soja

Figura 121. Influencia del **tiempo de fritura** sobre el cociente ácido linoleico/ácido palmítico (C_{18:2n-6}/C_{16:0}) de los **medios de fritura**.

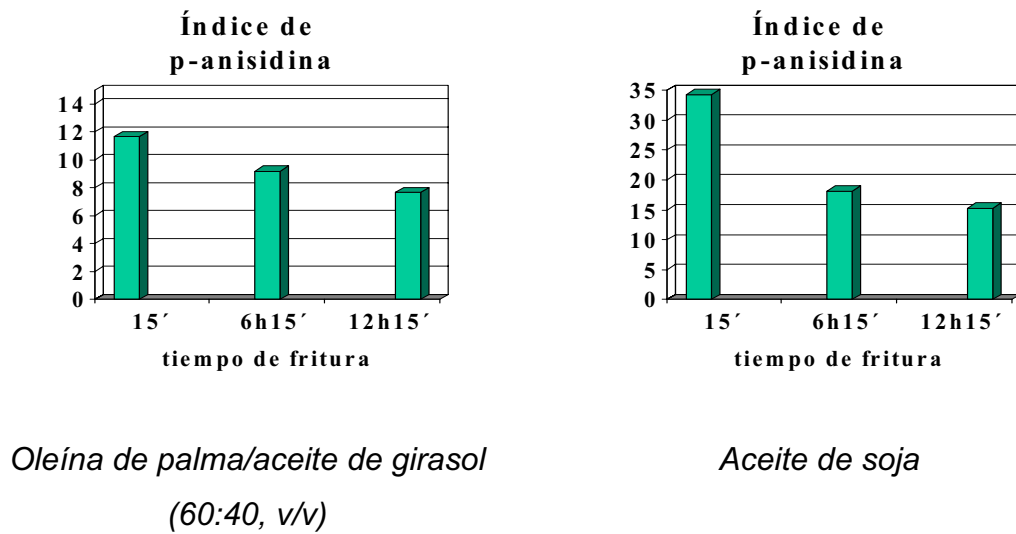


Figura 122. Influencia del **tiempo de fritura** sobre el índice de p-anisidina de los **medios de fritura**.

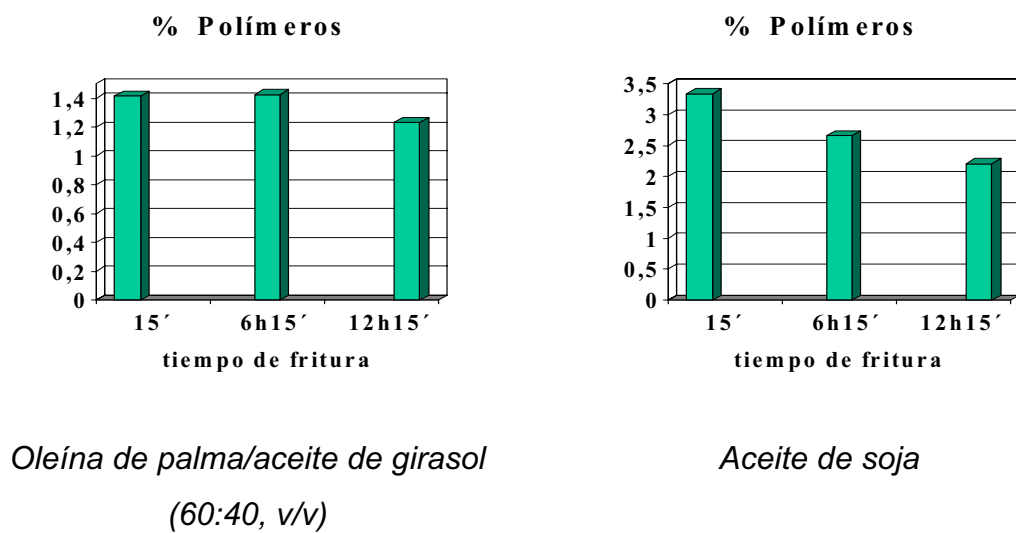
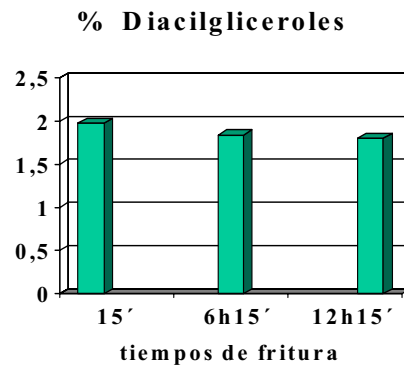
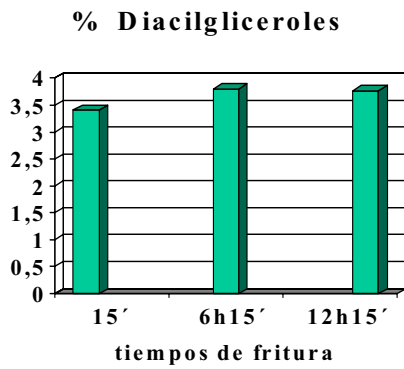


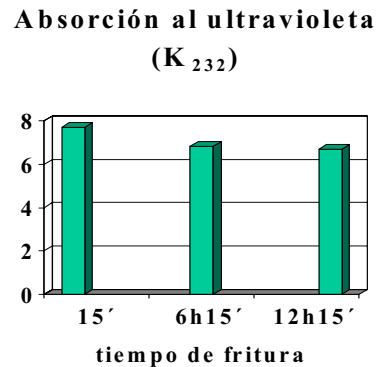
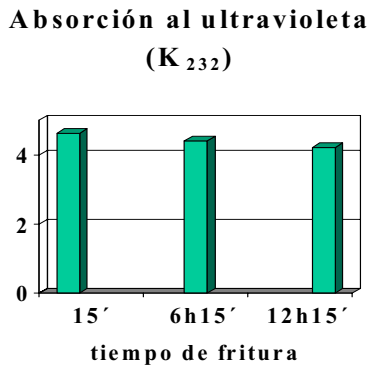
Figura 123. Influencia del **tiempo de fritura** sobre el porcentaje de polímeros de triacilgliceroles de los **medios de fritura**.



*Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)*

Aceite de soja

Figura 124. Influencia del **tiempo de fritura** sobre el porcentaje de diacilgliceroles de los **medios de fritura**.



*Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)*

Aceite de soja

Figura 125. Influencia del **tiempo de fritura** sobre la extinción específica a 232 nm (K₂₃₂) de los **medios de fritura**.

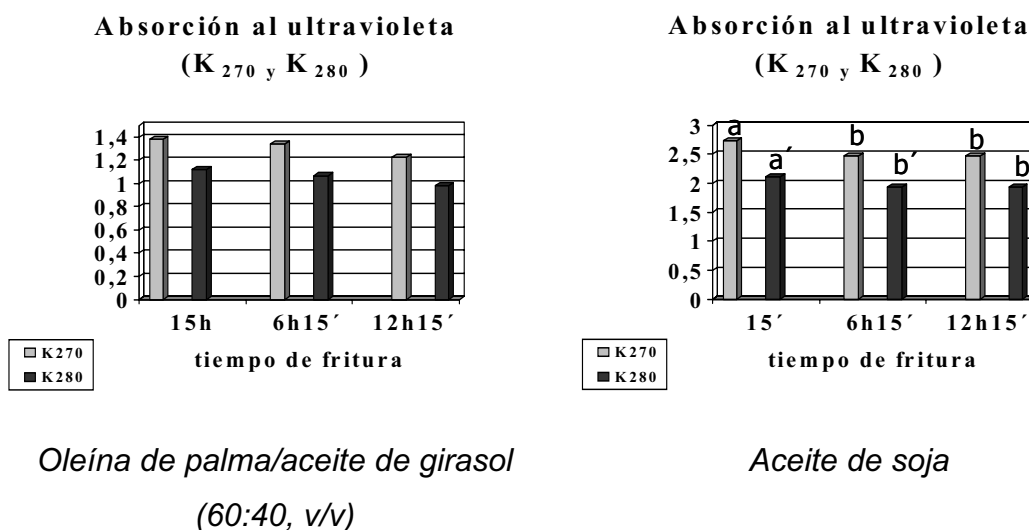


Figura 126. Influencia del **tiempo de fritura** sobre las extinciones específicas a 270 y 280 nm (K₂₇₀ y K₂₈₀) de los **medios de fritura**. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

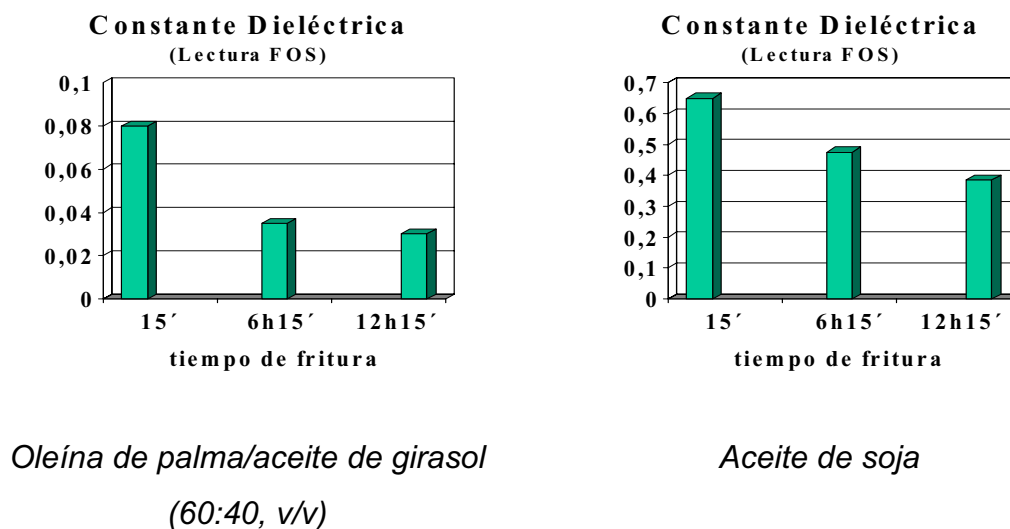


Figura 127. Influencia del **tiempo de fritura** sobre la constante dieléctrica de los **medios de fritura**.

Además, la Tabla 77 recoge las medias mínimas cuadráticas obtenidas al analizar conjuntamente todos los resultados mediante un ANOVA multifactorial. En dicha tabla, se observan diferencias estadísticamente significativas en función del tipo de aceite para todas las determinaciones realizadas. Esta diferencia es lógica y está íntimamente ligada a la naturaleza del aceite, especialmente a la composición en ácidos grasos, ya que el aceite de soja presenta un mayor contenido en ácidos grasos poliinsaturados (% AGPI es aproximadamente 55%)

mientras en la mezcla de oleína de palma/ aceite de soja 60:40 v/v (% AGPI aprox. 38%) y, por tanto, el aceite de soja es más susceptible a la oxidación.

En la tabla también se recoge una influencia clara del tiempo de fritura sobre los diferentes parámetros de alteración. En la mayoría de ellos, se observa una disminución de las medias mínimas cuadráticas al aumentar el tiempo de fritura, siendo estadísticamente significativa para la K_{270} , la K_{280} y el % de polímeros de TG.

Finalmente, como figura en la Tabla 77, la adición de la combinación de antioxidantes en el medio de fritura presenta una efectividad evidente sobre la estabilidad oxidativa del medio de fritura, presentando valores menores de oxidación en presencia de estos antioxidantes, siendo las diferencias estadísticamente significativas para la K_{280} y el porcentaje de polímeros de TG.

Tabla 77. Influencia de los diferentes factores ensayados sobre los parámetros de alteración determinados en los medios de fritura.

	Aceites		Tiempo de Fritura				Antioxidantes ⁴	
	Mezcla de oleina de palma/aceite de girasol 60:40 v/v	Aceite de soja	0h15'	6h15'	12h15'	No	Si	
CD¹	0,05 ² a	0,50b	0,37	0,25	0,21	0,32	0,23	
C_{18:2 n-6}³	1,43a ³	3,99b	2,73	2,73	2,66	2,76	2,65	
C_{16:0}								
GA	0,20a	0,16b	0,19	0,19	0,17	0,18	0,19	
K₂₃₂	4,41a	7,07b	6,16	5,61	5,45	5,97	5,50	
K₂₇₀	1,32a	2,56b	2,06a	1,91ab	1,85b	1,97	1,90	
K₂₈₀	1,06a	1,99b	1,61a	1,50b	1,45b	1,54b	1,50a	
IAn	12,0a	22,5b	25,1	14,7	12,0	20,2	14,3	
POL	1,36a	2,70b	2,38a	1,99b	1,72b	2,31a	1,74b	
DG	3,66a	1,87b	2,69	2,82	2,80	2,75	2,79	

¹ CD (constante dieléctrica), C_{18:2 n-6}/C_{16:0} (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), GA (grado de acidez), K₂₃₂, K₂₇₀, K₂₈₀ (extinción específica a la longitud de onda), IAn (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilgliceroles).

² Los valores presentados en esta tabla corresponden a las medias mínimas cuadráticas obtenidas a partir de un MANOVA (n=12).

³ Los valores seguidos de letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas (p<0,05).

⁴ PA: palmitato de ascorbilo; ET: extracto de tocoferoles.

Producto frito

La influencia de los factores estudiados (tipo de aceite, adición de antioxidantes, tiempo de fritura, envasado en atmósfera de N₂ y tiempo de almacenamiento) sobre los valores de los parámetros de calidad determinados en la fracción lipídica extraída de las patatas fritas se representan en las Figuras 128-160.

Efecto de la adición de antioxidantes sobre la alteración del producto frito

La adición de antioxidantes (Figuras 128-135) muestra un efecto muy claro sobre los parámetros que miden el grado de oxidación y polimerización de la fracción lipídica del producto frito, independientemente del medio de fritura utilizado.

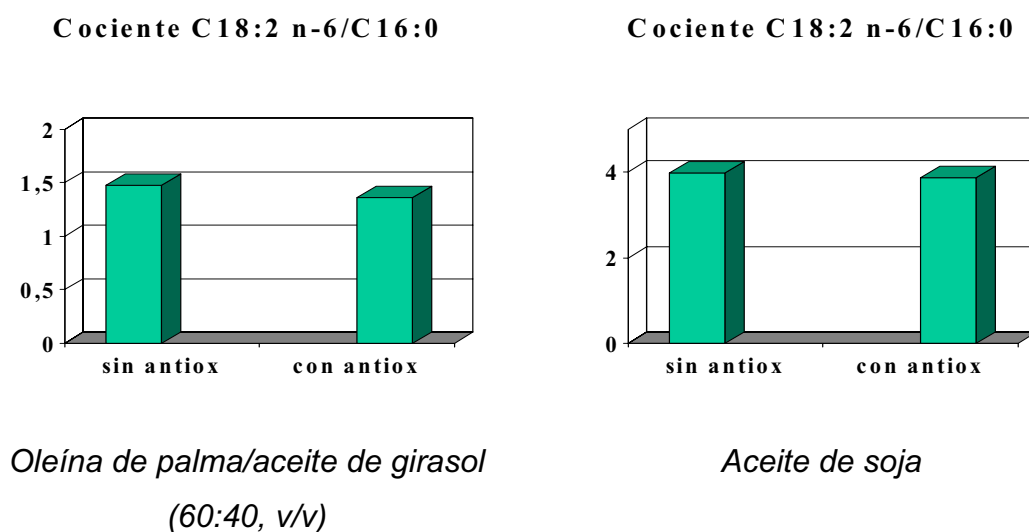


Figura 128. Influencia de la **adición de antioxidantes** sobre el cociente ácido linoleico/ ácido palmítico (C_{18:2 n-6}/C_{16:0}) de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura.

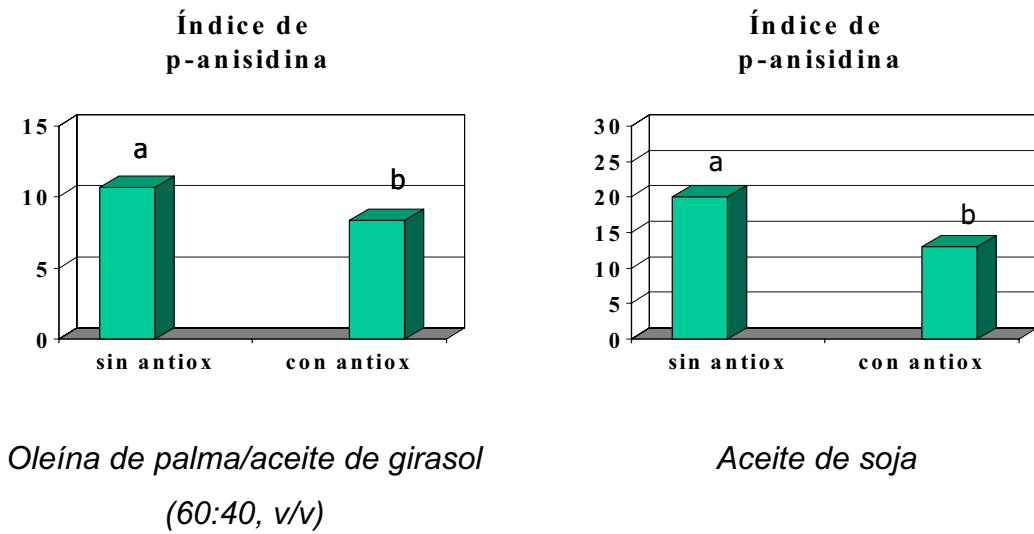


Figura 129. Influencia de la **adición de antioxidantes** sobre el índice de p-anisidina de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

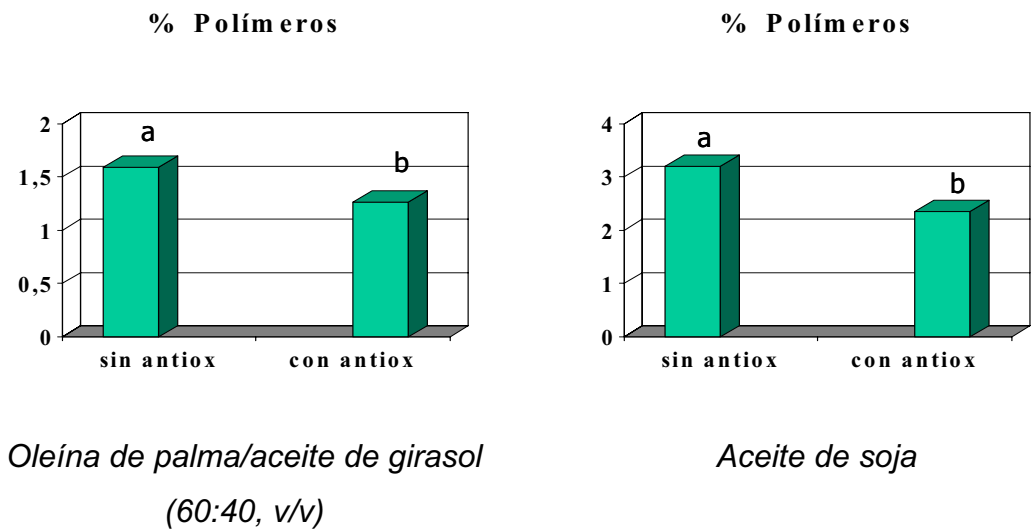


Figura 130. Influencia de la **adición de antioxidantes** sobre el porcentaje de polímeros de triacilglicérols de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

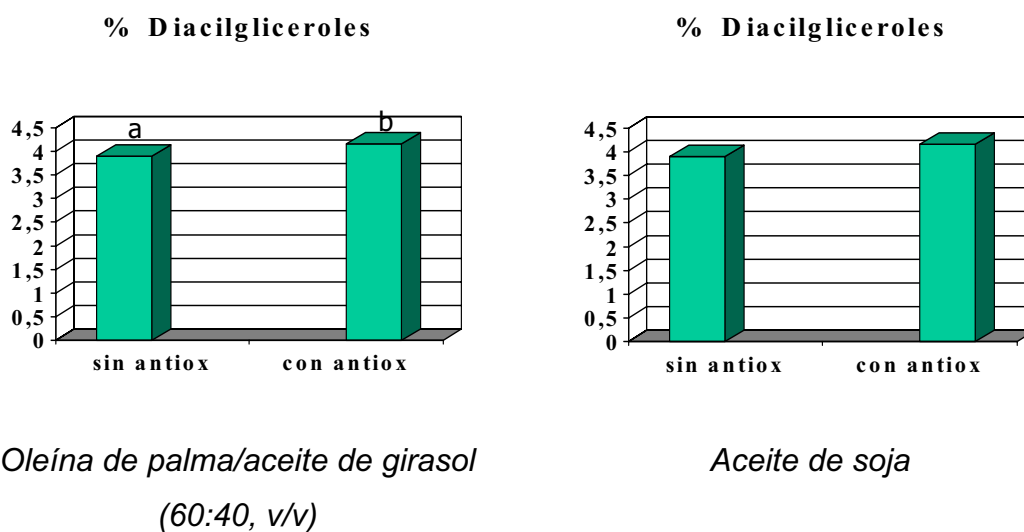


Figura 131. Influencia de la **adición de antioxidantes** sobre el porcentaje de diacilgliceroles de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

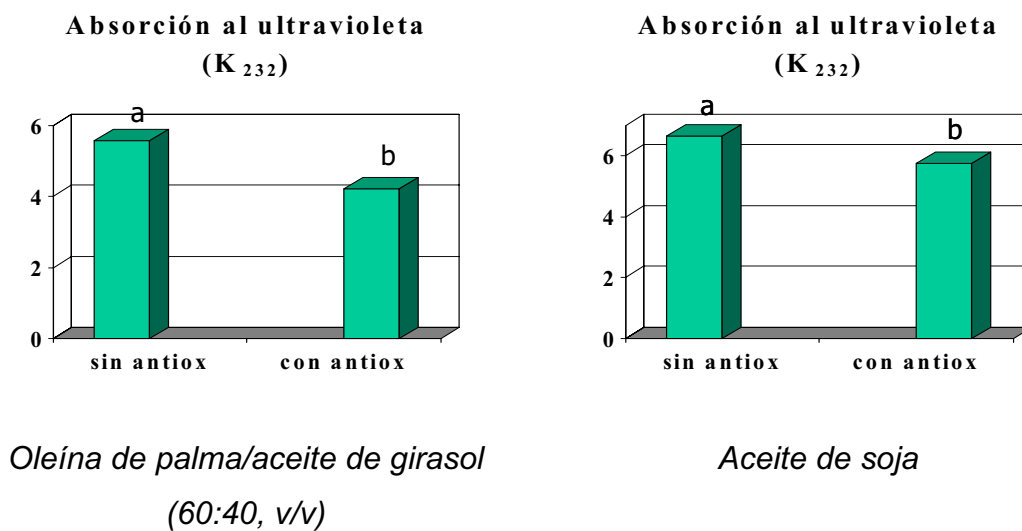


Figura 132. Influencia de la **adición de antioxidantes** sobre la extinción específica a 232 nm (K_{232}) de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

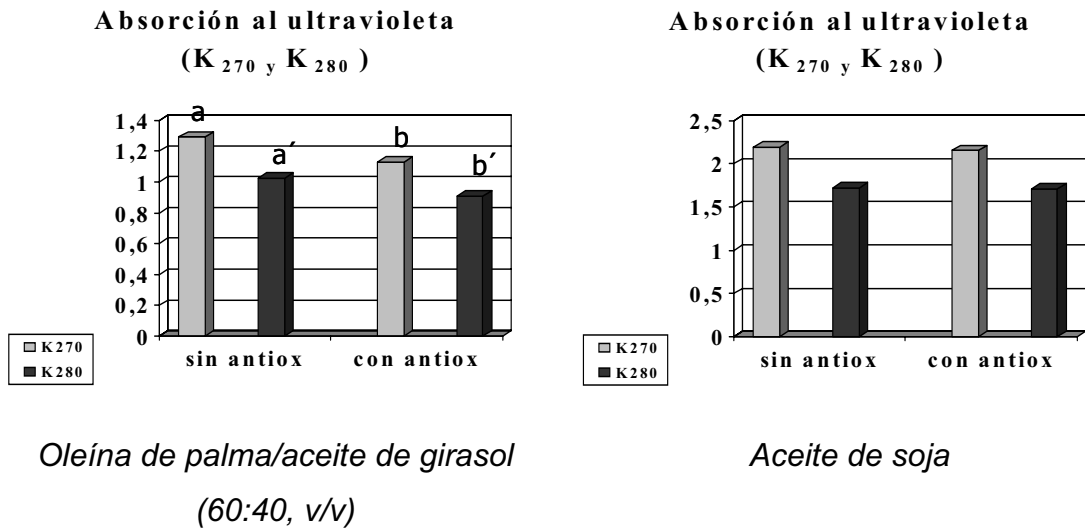


Figura 133. Influencia de la **adición de antioxidantes** sobre las extinciones específicas a 270 y 280 nm (K₂₇₀ y K₂₈₀) de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

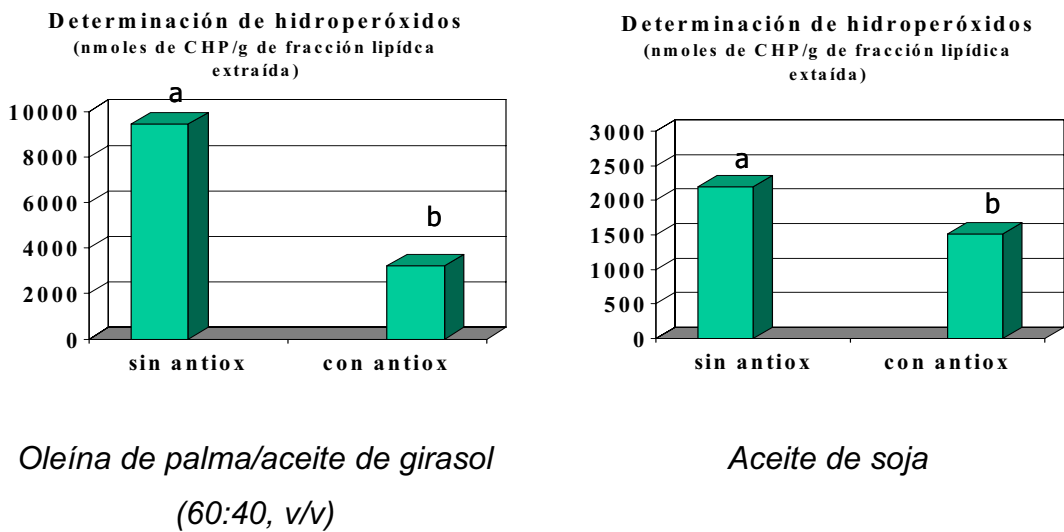


Figura 134. Influencia de la **adición de antioxidantes** sobre el contenido de hidroperóxidos de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

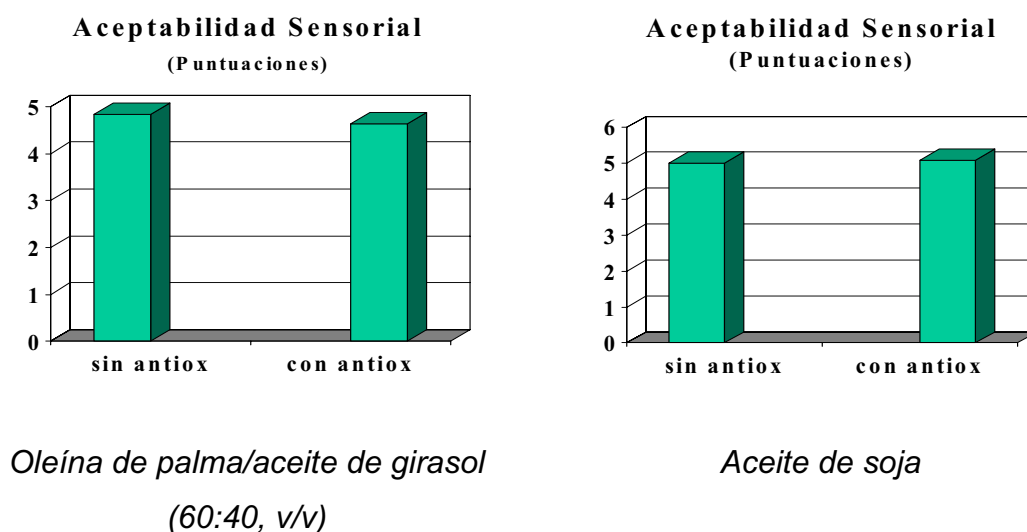


Figura 135. Influencia de la **adición de antioxidantes** sobre las puntuaciones de aceptabilidad de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura.

En estas figuras se puede ver que la adición de antioxidantes provoca una clara disminución del índice de p-anisidina, de las diferentes Ks, especialmente de la K_{232} , del contenido de compuestos poliméricos de los TG y del contenido de hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranja de xilenol, en las fracciones lipídicas extraídas de las patatas fritas en ambos medios de fritura. Este efecto protector debido a la adición de antioxidantes ya se puso de manifiesto anteriormente en el medio de fritura (Figuras 114-119), sin embargo se observa más claramente en el producto frito presentando diferencias estadísticamente significativas para las determinaciones anteriormente comentadas, ya que los resultados engloban los valores obtenidos al analizar el producto frito a los 0, 4 y 8 meses de almacenamiento, y por tanto, los valores de las medias representadas están afectados por la evolución de los compuestos de alteración durante el almacenamiento, donde destaca el contenido de hidroperóxidos lipídicos por ser los compuestos que más se forman con el tiempo en las condiciones de almacenamiento ensayadas.

Por otra parte, la aceptabilidad sensorial no muestra diferencias estadísticamente significativas en función de la presencia o no de antioxidantes, para ambas empresas (Figura 135). Estos resultados concuerdan con los obtenidos en el estudio anterior donde se evaluó la influencia de diferentes combinaciones de antioxidantes sobre la aceptabilidad sensorial de un producto de aperitivo frito en

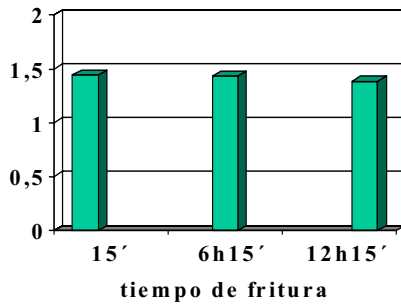
oleína de palma y no se observaron diferencias significativas entre las puntuaciones obtenidas en la aceptabilidad sensorial global del producto de aperitivo frito dependiendo de las diferentes combinaciones de antioxidantes ensayadas (Figura 110 y Tabla 76). En concordancia con nuestros resultados, Raoux y col. (1996) y Van Gemert (1996) estudiaron en muestras de fritura industrial en continuo, el efecto de dimetilpolisiloxano (DMPS) sobre la evaluación sensorial de patatas fritas y observaron que las patatas fritas en presencia de DMPS, que debe su función a su acumulación en la superficie del aceite evitando la penetración del oxígeno en el medio de fritura y protegiéndolo de la oxidación, no presentaron diferencias significativas respecto a aquéllas fritas en ausencia de este antiespumante.

A su vez, en ambas empresas, se evaluó la aceptabilidad del aroma del producto frito a los 8 meses de almacenamiento, siendo la puntuación media de los catadores superior en aquéllas muestras fritas en presencia de la combinación de antioxidantes con unos valores medios de 3,6 y 3,2 para las empresas 1 y 2, respectivamente, mientras las patatas fritas en ausencia de antioxidantes presentaron una puntuación media de 3,0 en ambas empresas, sin ser esta diferencia estadísticamente significativa en ninguno de los casos.

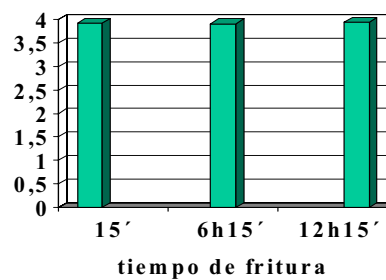
Efecto del tiempo de fritura sobre el producto frito

Muy en relación con lo que ocurre en el aceite de fritura (Figuras 120-127), el tiempo transcurrido desde el inicio de la fritura implica una disminución de los parámetros que miden el grado de oxidación del producto frito (Figuras 136-143).

Cociente C 18:2n-6/C 16:0



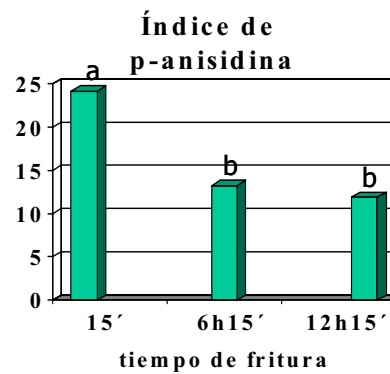
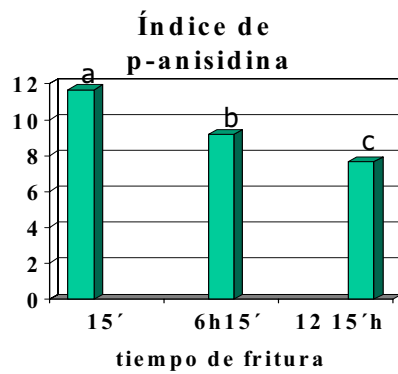
Cociente C 18:2 n-6/C 16:0



Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)

Aceite de soja

Figura 136. Influencia del **tiempo de fritura** sobre el cociente ácido linoleico/ácido palmítico (C_{18:2n-6}/C_{16:0}) de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura.



Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)

Aceite de soja

Figura 137. Influencia del **tiempo de fritura** sobre el índice de p-anisidina de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

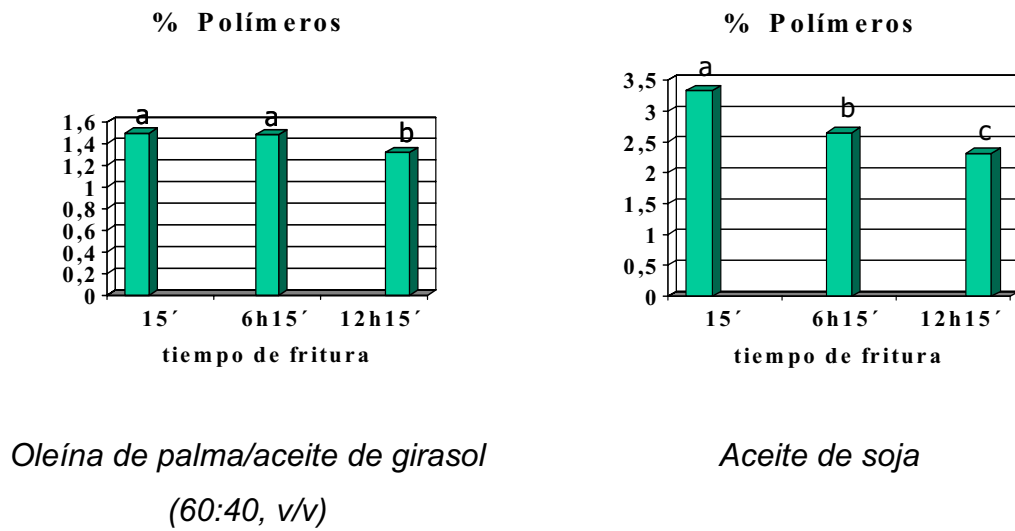


Figura 138. Influencia del **tiempo de fritura** sobre el porcentaje de polímeros de triacilglicerol de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

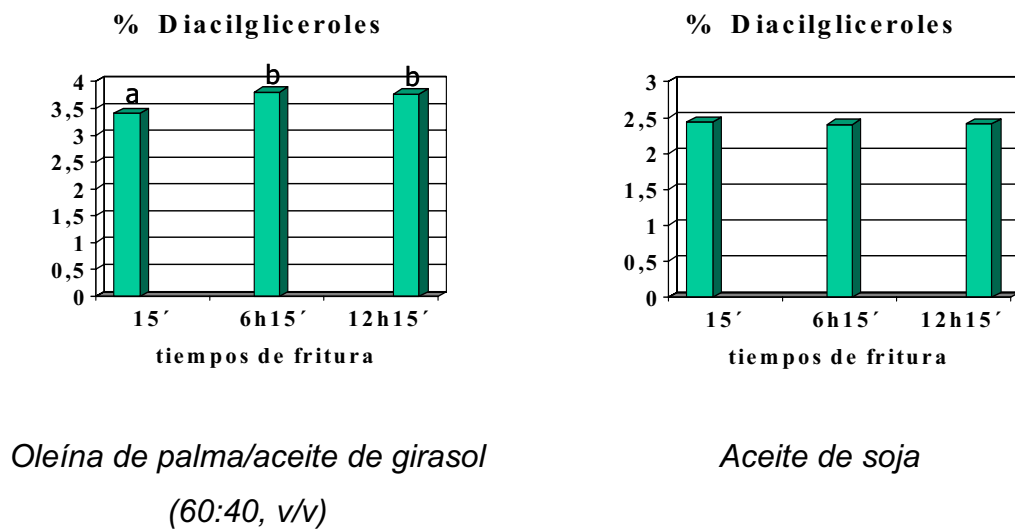
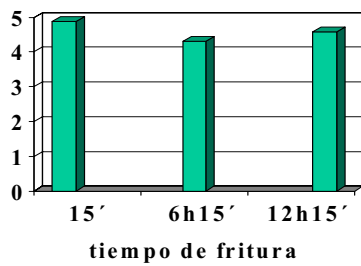
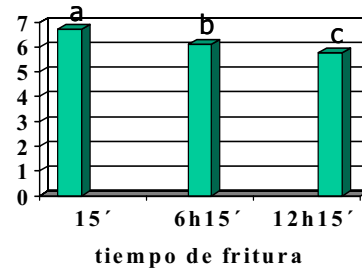


Figura 139. Influencia del **tiempo de fritura** sobre el porcentaje de diacilglicerol de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

**Absorción al ultravioleta
(K₂₃₂)**



**Absorción al ultravioleta
(K₂₃₂)**

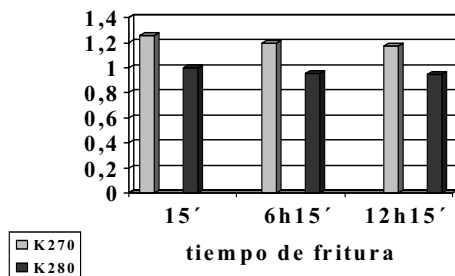


*Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)*

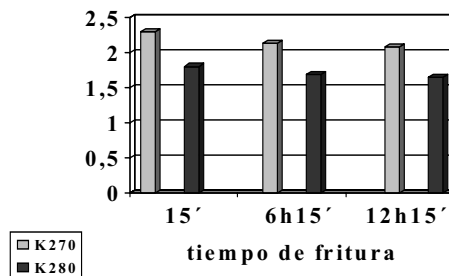
Aceite de soja

Figura 140. Influencia del **tiempo de fritura** sobre la extinción específica a 232 nm (K₂₃₂) de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

**Absorción al ultravioleta
(K₂₇₀ y K₂₈₀)**



**Absorción al ultravioleta
(K₂₇₀ y K₂₈₀)**

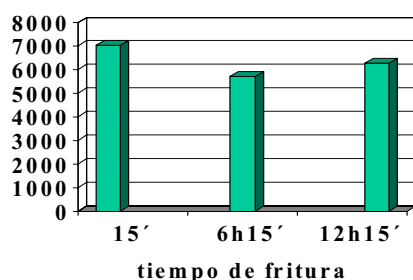


*Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)*

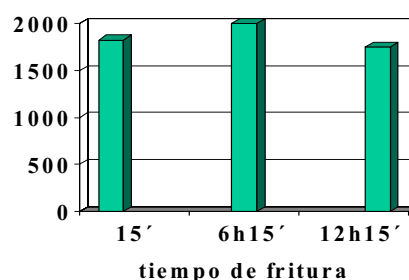
Aceite de soja

Figura 141. Influencia del **tiempo de fritura** sobre las extinciones específicas a 270 y 280 nm (K₂₇₀ y K₂₈₀) de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura.

Determinación de hidroperóxidos
(nmoles de CHP/g de fracción lipídica extraída)



Determinación de hidroperóxidos
(nmoles de CHP/g de fracción lipídica extraída)

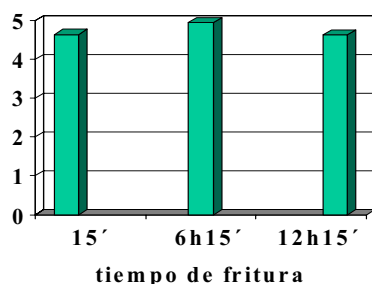


Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)

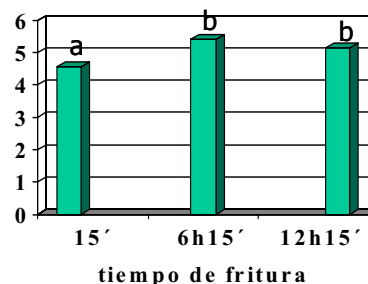
Aceite de soja

Figura 142. Influencia del **tiempo de fritura** sobre el contenido de hidroperóxidos de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura.

Aceptabilidad Sensorial
(Puntuaciones)



Aceptabilidad Sensorial
(Puntuaciones)



Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)

Aceite de soja

Figura 143. Influencia del **tiempo de fritura** sobre las puntuaciones de aceptabilidad de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

Los parámetros de oxidación que más claramente disminuyen con el tiempo de fritura en las patatas fritas en ambos aceites son el índice de p-anisidina y porcentaje de compuestos poliméricos de los TG (Figuras 137-138), y en menor medida la K_{232} para el aceite de soja (Figura 140).

Por otro lado, en la empresa 1, donde se fríe con una mezcla de oleína de palma/aceite de girasol se observan diferencias estadísticamente significativas en

el porcentaje de diacilglicerol de la fracción lipídica del producto frito a medida que aumenta el tiempo de fritura (Figura 139). Anteriormente, esta tendencia ya fue observada en el medio de fritura (Figura 124). Estos resultados seguramente son debidos a que durante el proceso de fritura se produce una hidrólisis de los triacilglicerol que conlleva un aumento de los diacilglicerol.

Además, en la Figura 143 que representa la aceptabilidad sensorial en función del tiempo de fritura, en el caso de las patatas fritas en aceite de soja, se observa una diferencia estadísticamente significativa entre los valores a tiempo 15' respecto a las obtenidas a 6 h 15' y 12 h 15'. Las muestras obtenidas a 15' de fritura reciben una menor puntuación que las obtenidas a 6 h 15' y 12 h 15', y ello coincide con un mayor contenido de compuestos oxidados y de polimerización en las muestras tomadas a los 15' de fritura (Figuras 137-141), observándose por tanto, una relación inversa entre la aceptabilidad sensorial y un mayor contenido de compuestos de alteración. Numerosos estudios (Warner y col. 1997; Neff y col., 2000; Su y col., 2003) recogen la concordancia entre una peor evaluación sensorial en aquellos productos fritos con un mayor contenido de compuestos oxidados.

Efecto del tiempo de almacenamiento en el producto frito

Teniendo en cuenta que el diseño experimental utilizado es de tipo factorial y que, por tanto, estas gráficas que hemos comentado para el factor tiempo de fritura incluyen resultados procedentes de los distintos tiempos de almacenamiento (0, 4 y 8 meses), es evidente que el grado de alteración del aceite de fritura afecta a la estabilidad del producto a lo largo del periodo de almacenamiento. Este hecho lo podemos ver mucho más claro en la gráfica 144, donde se muestra, a modo de ejemplo, como varía la K_{270} en función de los factores tiempo de fritura y tiempo de almacenamiento.

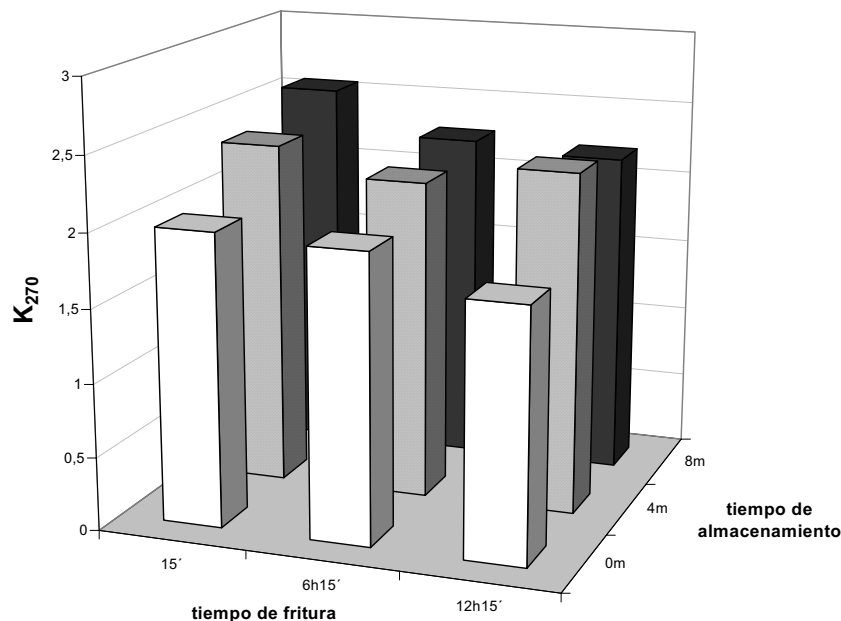


Figura 144. Influencia del tiempo de fritura y tiempo de almacenamiento sobre la extinción específica a 270 nm (K_{270}) de la fracción lipídica extraída de las patatas fritas en ambas empresas.

En esta gráfica, se muestra una disminución de la extinción específica a 270 nm a medida que aumenta el tiempo de fritura debido a la entrada de aceite fresco en sustitución del aceite de fritura y un aumento de sus valores con el tiempo de almacenamiento debido a la formación de los compuestos que absorben a esta longitud de onda.

En este caso, el producto frito recién elaborado reflejó el estado de alteración del medio de fritura (Tabla 77). Pero además, la evolución de la alteración del producto frito con el tiempo de almacenamiento, su estabilidad oxidativa y aceptabilidad se encuentra íntimamente relacionada con la alteración del medio de fritura en el momento de ser frito. Esto pone de manifiesto, la importancia del control del medio de fritura (Dobarganes y col., 2000a; Pokorny, 1998).

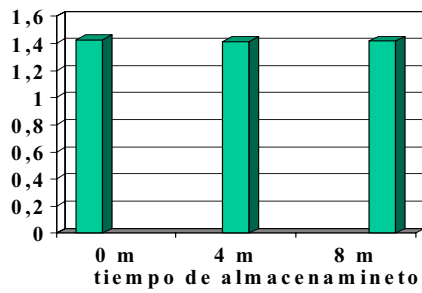
El tiempo de almacenamiento (Figuras 145-152) de las patatas fritas a temperatura ambiente implica un claro aumento de la K_{232} y del contenido de hidroperóxidos lipídicos y una clara disminución del grado de aceptación del producto; al igual que se observó en diversos estudios previos (Lahtinen y col., 1996; Pangloli y col., 2002; Masson y col., 2001) y en el experimento 3 de este trabajo (Figura 110 y Tabla 76). Esta disminución de las puntuaciones otorgadas por el panel de catadores fue debida a un aumento de las notas de rancidez y a la

pérdida del crujiente del producto frito. Diversos autores (Ammawath y col.; 2002; Katz y Labuza, 1981) consideran el aumento de la actividad de agua como un factor esencial para la pérdida de crujiente en el producto, lo cual conlleva una menor aceptabilidad del producto.

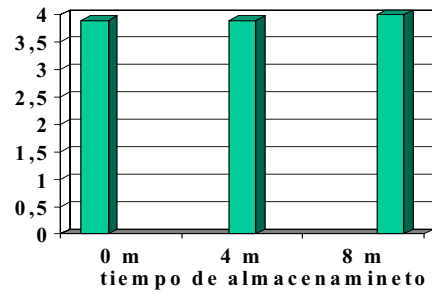
Además, el tiempo de almacenamiento también implica un leve aumento de las Ks, pero no del % de compuestos poliméricos de los TG ni del índice de p-anisidina. Esto es debido a que la formación de compuestos poliméricos de los TG, a temperatura ambiente, es prácticamente nula (Robert y col., 2001). En el caso del índice de p-anisidina, los valores son prácticamente constantes para las patatas fritas en aceite de soja e incluso disminuyen ligeramente con el tiempo de almacenamiento en las patatas fritas en oleína de palma/aceite de girasol (60:40, v/v). Estos resultados pueden encontrarse relacionados con varios hechos: los compuestos aldehídicos que mide este índice se forman básicamente a altas temperaturas (Houhoula y col., 2002 y 2003); se ha descrito que algunos de los compuestos que reaccionan con la p-anisidina, principalmente 2-alquenes y 2,4-decadienes, son bastante volátiles (Fullana y col., 2004, Houhoula y col., 2002, Melton y col. 1994; Stevenson y col., 1984), además estos compuestos pueden descomponerse en aldehídos y ácidos de menor peso molecular (Frankel, 1998; Przybylski y Eskin, 1995), y consecuentemente, se pueden perder durante el almacenamiento y, por último, la cinética de formación de estos compuestos depende también de la composición en ácidos grasos de la fracción lipídica del producto (Tompkins y Perkins, 2000). Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos anteriormente al analizar la fracción lipídica extraída de muestras de producto de aperitivo frito en oleína de palma del experimento 3, donde también se observó una tendencia a disminuir de los valores obtenidos para el índice de p-anisidina cuando se aumentó el tiempo de almacenamiento (Tabla 76, pág. 289).

De acuerdo con nuestros resultados, Jonnalagadda y col., (2001) en un estudio de estabilidad a temperatura ambiente (27 ± 3 °C) consideró el índice de peróxidos como el método más apropiado para evaluar diferentes productos de aperitivos fritos, mientras otros parámetros químicos (el índice del ATB, el índice de p-anisidina o el test de Kreis) no presentaron cambios durante el almacenamiento.

Cociente C 18:2 n-6/C 16:0



Cociente C 18:2 n-6/C 16:0

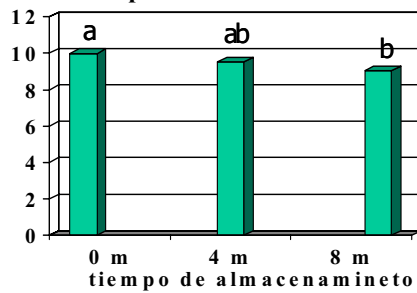


Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)

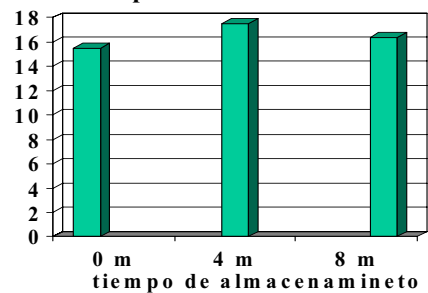
Aceite de soja

Figura 145. Influencia del **tiempo de almacenamiento** sobre el cociente ácido linoleico/ácido palmítico (C_{18:2 n-6}/C_{16:0}) de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura.

Índice de p-anisidina



Índice de p-anisidina



Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)

Aceite de soja

Figura 146. Influencia del **tiempo de almacenamiento** sobre el índice de p-anisidina de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas

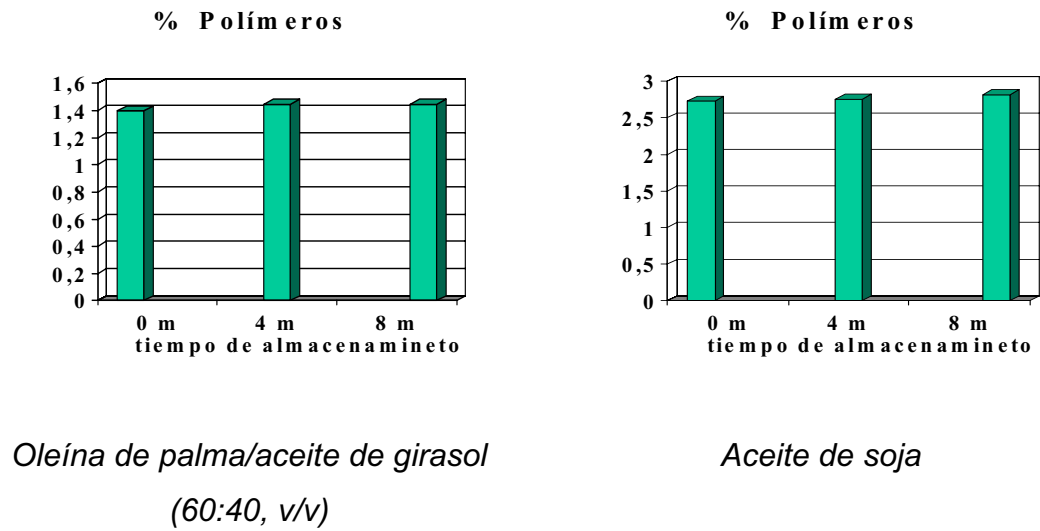


Figura 147. Influencia del **tiempo de almacenamiento** sobre el porcentaje de polímeros de triacilglicérols de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura.

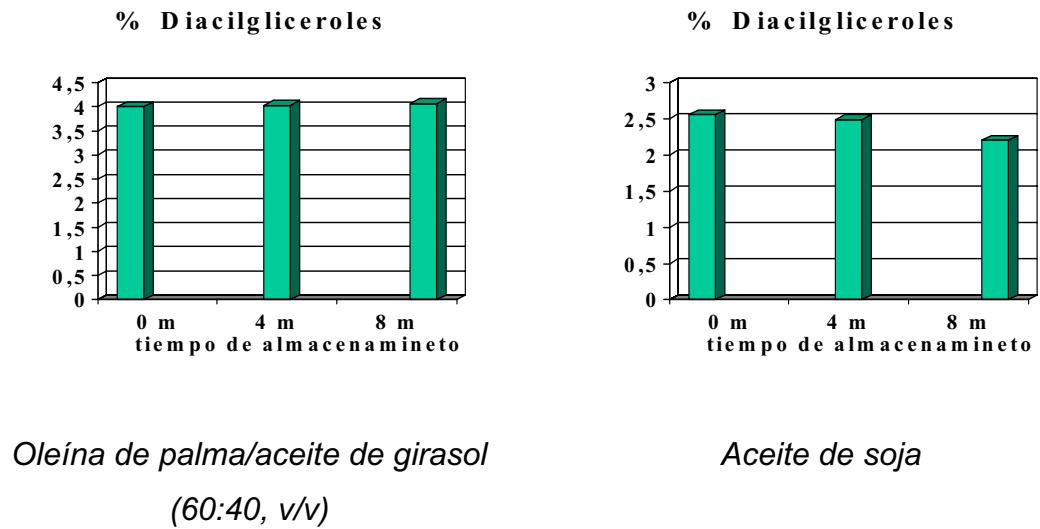
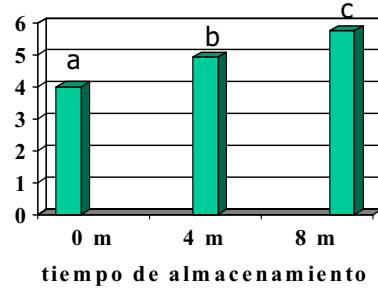
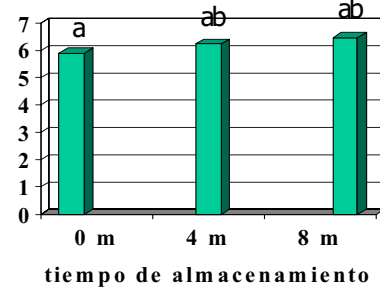


Figura 148. Influencia del **tiempo de almacenamiento** sobre el porcentaje de diacilglicérols de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura.

**Absorción al ultravioleta
(K₂₃₂)**



**Absorción al ultravioleta
(K₂₃₂)**

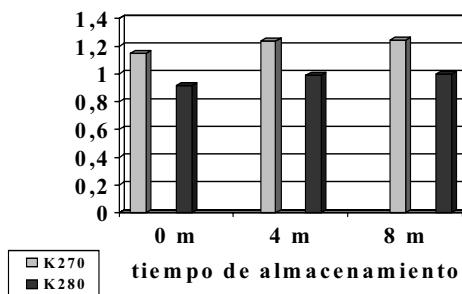


*Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)*

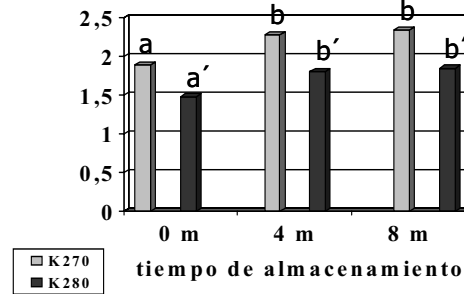
Aceite de soja

Figura 149. Influencia del **tiempo de almacenamiento** sobre la extinción específica a 232 nm (K₂₃₂) de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

**Absorción al ultravioleta
(K₂₇₀ y K₂₈₀)**



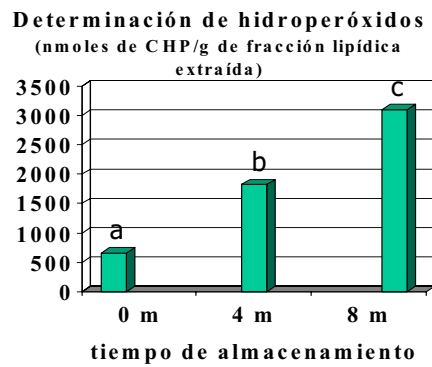
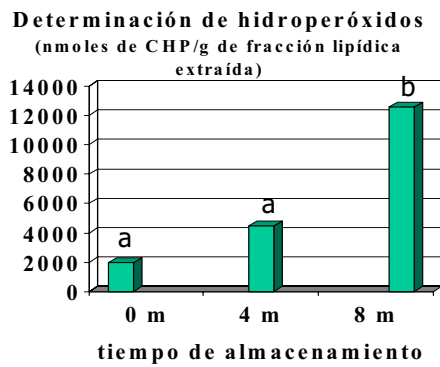
**Absorción al ultravioleta
(K₂₇₀ y K₂₈₀)**



*Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)*

Aceite de soja

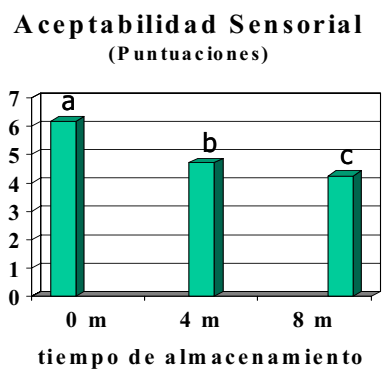
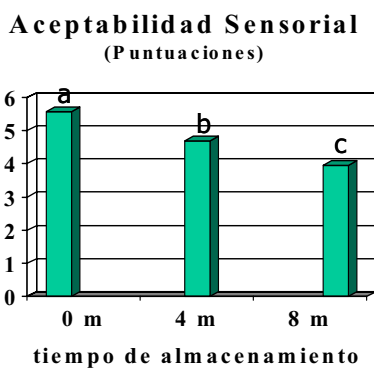
Figura 150. Influencia del **tiempo de almacenamiento** sobre las extinciones específicas a 270 y 280 nm (K₂₇₀ y K₂₈₀) de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.



Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)

Aceite de soja

Figura 151. Influencia del **tiempo de almacenamiento** sobre el contenido de hidroperóxidos de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.



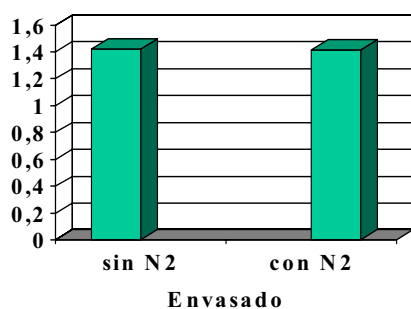
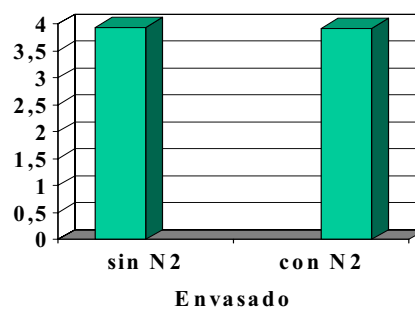
Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)

Aceite de soja

Figura 152. Influencia del **tiempo de almacenamiento** sobre las puntuaciones de aceptabilidad de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

Efecto del envasado en atmósfera de N₂ en el producto frito

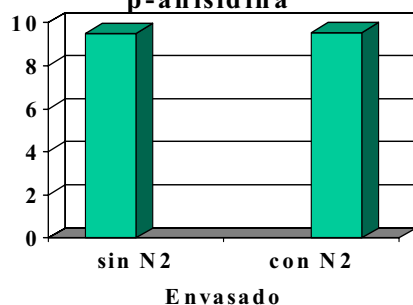
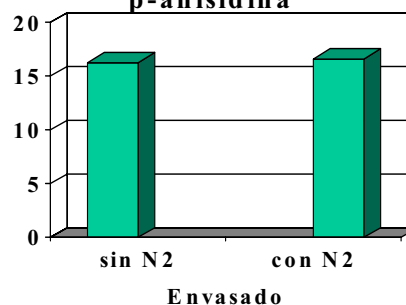
El efecto del envasado en atmósfera de nitrógeno sobre los valores de los parámetros de calidad determinados en la fracción lipídica extraída de las patatas fritas se puede observar en las Figuras 153-160.

Cociente C 18:2 n-6/C 16:0**Cociente C 18:2 n-6/C 16:0**

*Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)*

Aceite de soja

Figura 153. Influencia del **envasado en atmósfera inerte** sobre el cociente ácido linoleico/ácido palmítico (C_{18:2 n-6}/C_{16:0}) de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura.

Índice de p-anisidina**Índice de p-anisidina**

*Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)*

Aceite de soja

Figura 154. Influencia del **envasado en atmósfera inerte** sobre el índice de p-anisidina de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura.

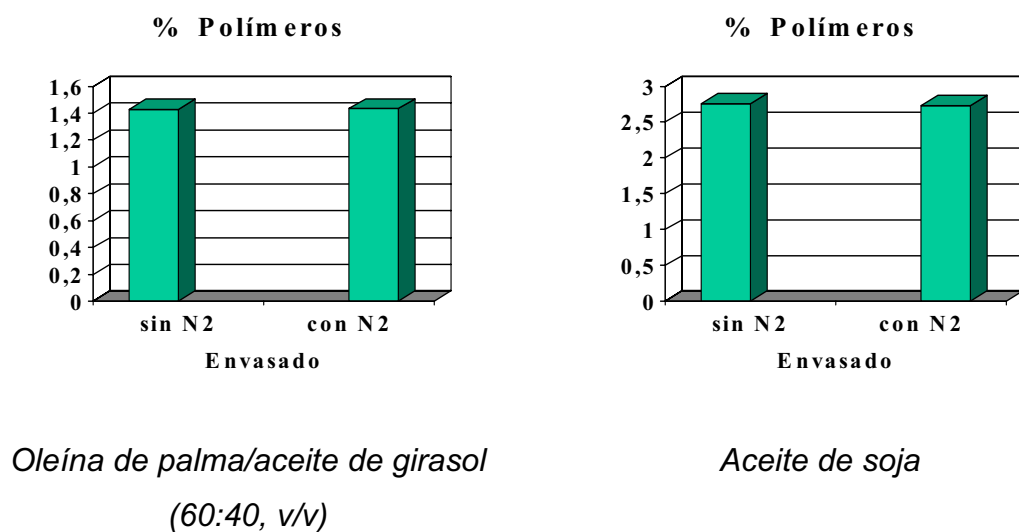


Figura 155. Influencia del **envasado en atmósfera inerte** sobre el porcentaje de polímeros de triacilglicérol de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura.

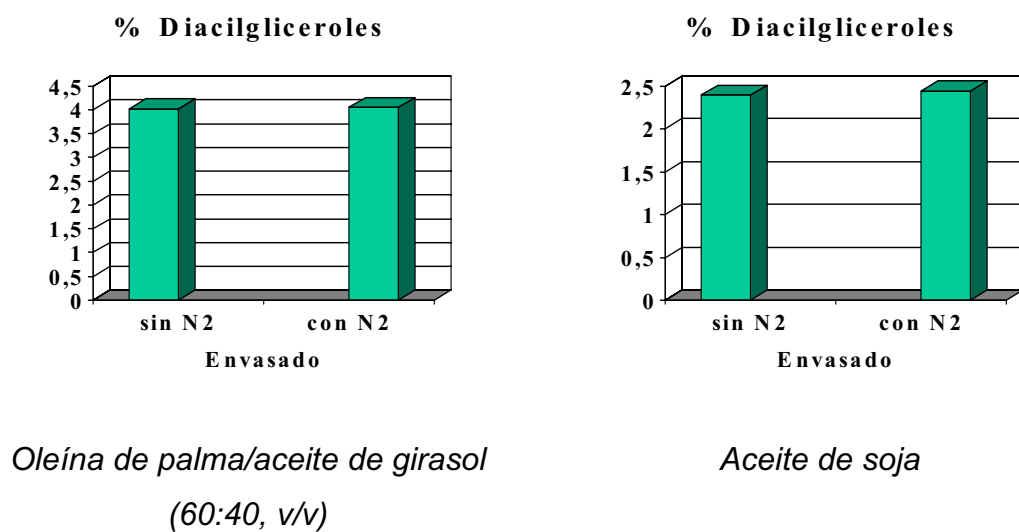
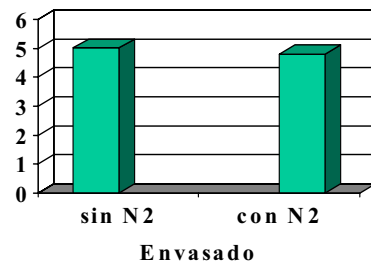
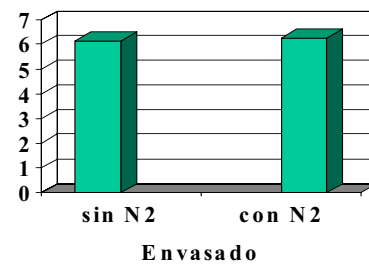


Figura 156. Influencia del **envasado en atmósfera inerte** sobre el porcentaje de diacilglicérols de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura.

**Absorción al ultravioleta
(K₂₃₂)**



**Absorción al ultravioleta
(K₂₃₂)**

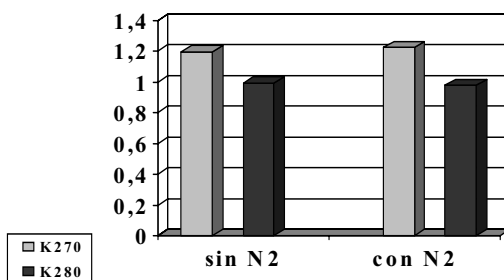


*Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)*

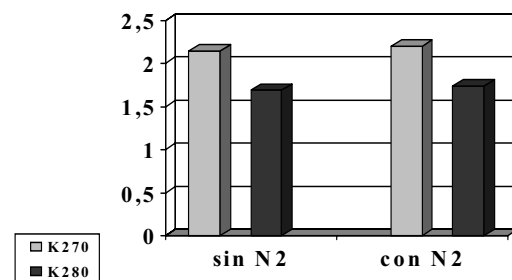
Aceite de soja

Figura 157. Influencia del **envasado en atmósfera inerte** sobre la extinción específica a 232 nm (K₂₃₂) de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura.

**Absorción al ultravioleta
(K₂₇₀ y K₂₈₀)**



**Absorción al ultravioleta
(K₂₇₀ y K₂₈₀)**

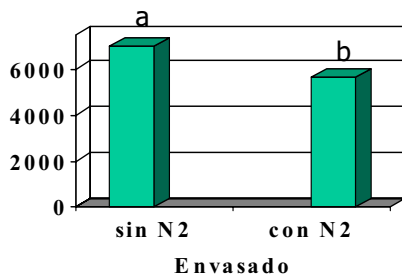


*Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)*

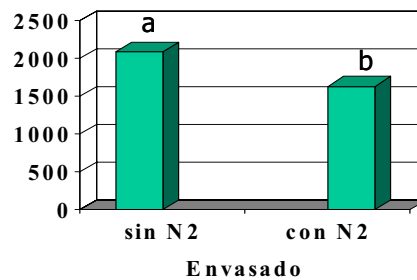
Aceite de soja

Figura 158. Influencia del **envasado en atmósfera inerte** sobre las extinciones específicas a 270 y 280 nm (K₂₇₀ y K₂₈₀) de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura.

Determinación de hidroperóxidos
(nmoles de CHP/g de fracción lipídica extraída)



Determinación de hidroperóxidos
(nmoles de CHP/g de fracción lipídica extraída)

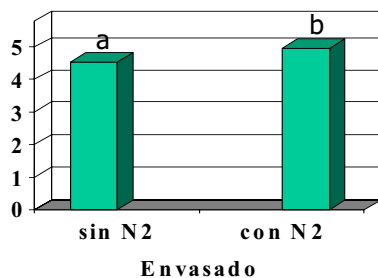


Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)

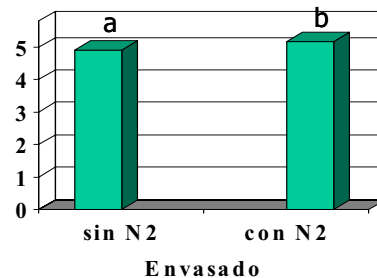
Aceite de soja

Figura 159. Influencia del **envasado en atmósfera inerte** sobre el contenido de hidroperóxidos de la fracción lipídica extraída de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

Aceptabilidad Sensorial
(Puntuaciones)



Aceptabilidad Sensorial
(Puntuaciones)



Oleína de palma/aceite de girasol
(60:40, v/v)

Aceite de soja

Figura 160. Influencia del **envasado en atmósfera inerte** sobre las puntuaciones de aceptabilidad de las **patatas fritas** en diferentes medios de fritura. Barras con letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas.

En estas figuras, se puede ver que el envasado en atmósfera de nitrógeno previene de forma efectiva la formación de hidroperóxidos lipídicos y mejora notablemente el grado de aceptación del producto frito (Figuras 159-160). De hecho, diversos autores (Adebiyi y col., 2002; Warner y col., 1986; Paik y col., 1994) han observado en diferentes productos ricos en lípidos un contenido de peróxidos menor al ser envasados en atmósfera de nitrógeno respecto al

envasado en atmósfera de aire. Además, en ambas empresas, la aceptabilidad del aroma del producto frito a tiempo 8 meses de almacenamiento presentó una mejor puntuación en las patatas fritas envasadas en atmósfera de nitrógeno con valores medios de 3,9 y 3,5 para las empresas 1 y 2, respectivamente, mientras en aquéllas envasadas en atmósfera de aire se obtuvieron valores medios de 2,7 y 2,8, respectivamente, sin llegar a ser estas diferencias estadísticamente significativas.

Así, es importante destacar que en este trabajo, el contenido de hidroperóxidos determinado mediante el método del naranja de xilenol es el parámetro que presenta una tendencia inversa más clara respecto a la aceptabilidad sensorial del producto frito durante el almacenamiento (Tabla 78). Aunque diversos autores (Frankel, 1998; Paddmaja y col., 2001; Jacobsen, 1999, Malcolmson y col., 1996) observan correlaciones pobres entre los datos sensoriales y los valores de peróxidos, ya que los peróxidos no son considerados los compuestos responsables del *off-flavor*, otros estudios (Idris y col., 1992; Fioriti y col., 1974) recogen buenas correlaciones entre las puntuaciones del flavor y el índice de peróxidos durante los estadios iniciales de oxidación, lo cual podría explicar los resultados obtenidos para los productos fritos en continuo que presentan un grado de alteración moderado.

Además, como ya se ha discutido anteriormente en el apartado IV.4.1., el contenido de hidroperóxidos lipídicos es el parámetro que se ve más claramente afectado por el tiempo de almacenamiento y la presencia de antioxidantes, por lo cual esta determinación resultará muy útil para evaluar la estabilidad oxidativa del producto frito almacenado a temperatura ambiente. De hecho, numerosos estudios (Márquez-Ruiz y col., 1999; Houhoula y Oreopoulou, 2004, Jonnalagadda y col., 2001; Lahtinen y col., 1983; Masson y col., 2002) describieron el aumento del contenido de peróxidos en los productos fritos durante el almacenamiento en diferentes condiciones.

Por otro lado, el envasado en atmósfera de N_2 no influye de forma sustancial en los valores de algunos de los parámetros determinados, como son el índice de p-anisidina, Ks, % de polímeros, cociente $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$. Sin embargo, Skara y col., (2004) en aceites de salmón almacenados a temperatura ambiente observó un

aumento del índice de p-anisidina y índice de Totox en las muestras conservados en una atmósfera de aire respecto a las que eran almacenadas en atmósfera de nitrógeno, mientras que no observó un efecto en el contenido de ácidos grasos libres.

Además, la Tabla 78 recoge las medias mínimas cuadráticas obtenidas al aplicar un ANOVA multifactorial a los resultados obtenidos en las patatas fritas de ambas empresas. Como se puede observar en la Tabla 78, de forma similar a lo que sucede para el medio de fritura, el factor tipo de aceite (medio de fritura del producto) presenta diferencias significativas para todos los parámetros estudiados.

De forma similar a lo comentado en los resultados del medio de fritura, diferentes parámetros de oxidación (Ks, IAn, POL) presentan diferencias estadísticamente significativas para el tiempo de fritura, presentándose medias mínimas cuadráticas menores a medida que aumenta el tiempo de fritura, esto es debido a las características del sistema de fritura en continuo donde hay una adición continua del aceite fresco.

En la Tabla 81, se observa la elevada efectividad de la adición de la combinación de palmitato de ascorbilo (500 mg/L) y extracto de tocoferol (250 mg/L) sobre la fracción lipídica extraída del producto frito, ya que se presentan diferencias estadísticamente significativas para la mayoría de parámetros de oxidación (Ks, IAn, POL, NX). Este hecho corrobora los resultados anteriormente obtenidos al analizar la fracción lipídica del producto frito en el experimento anterior y los resultados obtenidos para el medio de fritura de este estudio.

Por el contrario, como ya se ha comentado anteriormente, el envasado en atmósfera modificada de patatas fritas afecta significativamente a la mejora en aceptabilidad sensorial y disminuye la formación de hidroperóxidos lipídicos, aunque para los hidroperóxidos al analizar conjuntamente los datos procedentes de las dos empresas, las diferencias no son estadísticamente significativas.

Por último, el tiempo de almacenamiento presenta valores superiores para las determinaciones relacionadas con la oxidación primaria (K_{232} y NX), mientras los parámetros de oxidación secundaria y polimerización no presentan cambios o son

leves aumentos que se producen especialmente entre los 0 y 4 meses. Todo ello se refleja en una menor puntuación en la aceptabilidad del producto frito al aumentar el tiempo de almacenamiento.

Tabla 78. Influencia de los diferentes factores ensayados sobre los parámetros de alteración determinados en la fracción lipídica extraída de muestras de patatas fritas sometidas a fritura en ambas empresas y almacenadas durante diferentes periodos de tiempo.

	Aceites	Aceite de oleína de palma/aceite de girasol (60:40 v/v)	Tiempo de Fritura				Antioxidantes ⁴ (PA ⁴ 500 mg/L+ ET ⁴ 250 mg/L)		Tiempo de Almacenamiento (meses)			
			0h15'	6h15'	12h15'	No	Sí	Sin N ₂	Con N ₂	0	4	8
C_{18:2 n-6}/ C_{16:0}		3,92b	2,69	2,67	2,65	2,72a	2,62b	2,68	2,67	2,66	2,65	2,71
		6,20b	5,80a	5,20b	5,18b	5,87a	4,91b	5,42	5,37	4,95a	5,12a	6,10b
K₂₃₂⁵		2,17b	1,78a	1,66ab	1,63b	1,74a	1,64b	1,67	1,71	1,52a	1,76b	1,79b
		1,71b	1,40a	1,32ab	1,30a	1,37	1,31	1,32	1,35	1,20a	1,40b	1,42b
IAN⁵		16,4b	17,93a	11,21b	9,79b	15,3a	10,7b	12,90	13,04	12,71	13,51	12,70
		2,77b	2,41a	2,07b	1,82c	2,40a	1,81b	2,11	2,09	2,06	2,10	2,13
DG⁵		2,42b	3,16a	3,24ab	3,27b	3,27a	3,18b	3,20	3,24	3,27a	3,26a	3,13b
		1858b	4420	3846	4008	5826a	2357b	4541	3642	1312a	3141a	7821b
NX⁵		5,0b	4,60a	5,18b	4,89ab	4,92	4,85	4,71a	5,06b	5,86a	4,69b	4,11c
		4,7a										

¹ C_{18:2 n-6}/C_{16:0} (cociente ácido linoleico/ácido palmítico) K₂₃₂, K₂₇₀, K₂₈₀ (extinción específica a la longitud de onda), IAn (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilgliceroles), NX (contenido en hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranja de xilenol), AS (Aceptabilidad sensorial).

² Los valores presentados en esta tabla corresponden a las medias mínimas cuadráticas obtenidas a partir de un MANOVA (n=72).

³ Los valores seguidos de letras diferentes marcan diferencias estadísticamente significativas (p<0,05).

⁴ PA: palmitato de ascorbilo; ET: extracto de tocoferoles.

⁵ Interacciones de primer orden estadísticamente significativas entre los factores:

Tiempo de fritura x adición de antioxidantes [IAn (p <0,001), POL (p<0,001, NX (p=0,021))]; **tiempo de almacenamiento x adición de antioxidantes** [K₂₃₂ (p =0,007), NX (p=0,001)]; **envasado en atmósfera de N₂ x tiempo de fritura** [AS (p=0,027)].

Además, se evaluaron las interacciones de primer orden con diferencias estadísticamente significativas entre dos factores para los diferentes parámetros evaluados en el producto frito (Tabla 78). Como se representa en la Figura 161, la interacción entre 2 factores como son la presencia de antioxidantes y el tiempo de fritura sobre el índice de p-anisidina, presenta una disminución del valor medio del índice de p-anisidina a medida que aumenta el tiempo de fritura, sin embargo el valor de este índice disminuye mucho nos acusadamente cuando no hay presencia de antioxidantes que protegen frente a la oxidación. Esta interacción también presenta diferencias significativas en el MANOVA multifactorial realizado en cada una de las empresas por separado (interacciones no representadas en este trabajo) o conjuntamente como se recoge en la Tabla 78, y se observa un comportamiento similar en otros parámetros de oxidación como el porcentaje de polímeros de los TG o el contenido de hidroperóxidos lipídicos.

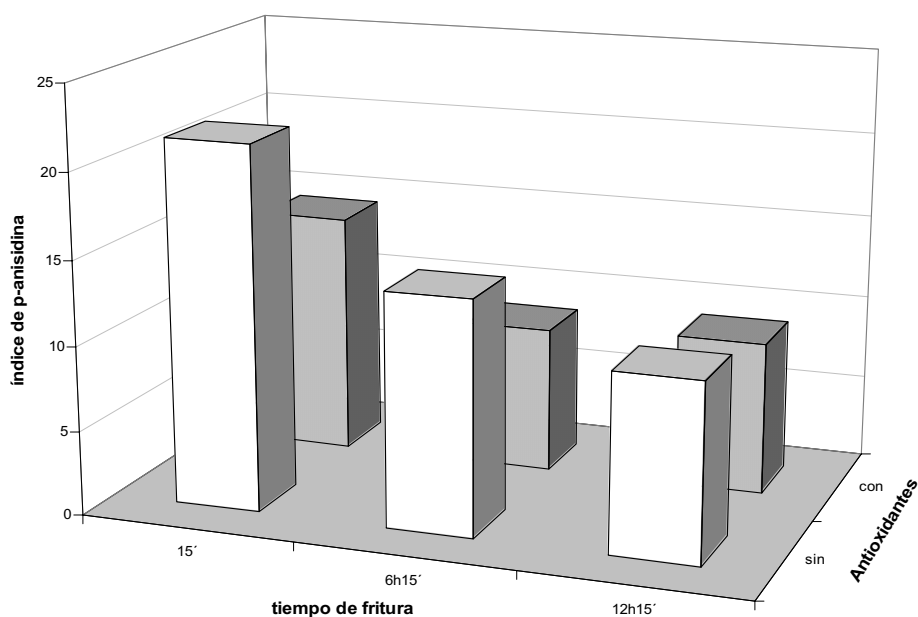


Figura 161. Influencia del tiempo de fritura y la adición de antioxidantes sobre el índice de p-anisidina de la fracción lipídica extraída de las patatas fritas en ambas empresas.

Por otro lado, la interacción entre la combinación de antioxidantes y el tiempo de almacenamiento para este estudio presenta diferencias estadísticamente significativas para los parámetros K_{232} y el contenido de hidroperóxidos (NX).

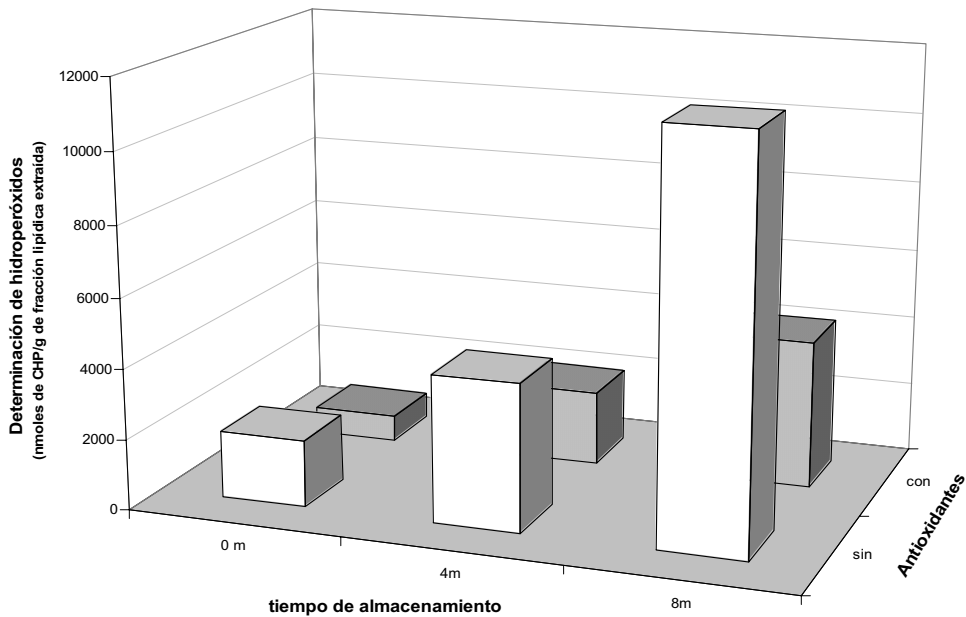


Figura 162. Influencia del tiempo de almacenamiento y la adición de antioxidantes sobre el contenido de hidroperóxidos de la fracción lipídica extraída de las patatas fritas en ambas empresas.

Un efecto similar se evidenció anteriormente en el estudio anterior (experimento 3) para los mismos parámetros entre la presencia del palmitato de ascorbilo y el tiempo de almacenamiento (Tabla 76). De hecho, en concordancia con los parámetros que evolucionan de forma más clara durante el almacenamiento en nuestro estudio, un trabajo anterior de Houhoula y Oreopoulou (2004) estimaron que el índice de peróxidos y el porcentaje de dienos conjugados son las medidas que proporcionan una mejor estimación de la estabilidad de las patatas fritas en aceite de algodón y almacenadas a 63°C.

Por último, cabe indicar que existe una interacción significativa entre el envasado y el tiempo de fritura para la aceptabilidad sensorial (Tabla 78), que nos indica que la puntuación por parte de los consumidores sobre la aceptabilidad global del producto frito puede verse mejorada por el envasado en nitrógeno a medida que aumenta el tiempo de fritura.

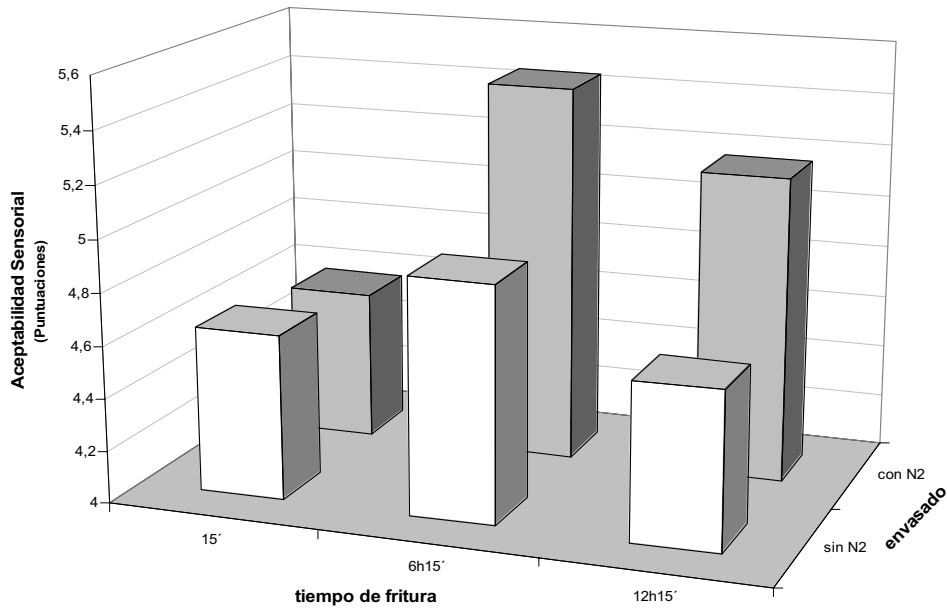


Figura 163. Influencia del tiempo de almacenamiento y la adición de antioxidantes sobre el contenido de hidroperóxidos de la fracción lipídica extraída de las patatas fritas en ambas empresas.

En la Figura 164 se observa una disminución de la aceptabilidad sensorial a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento en ambas empresas, demostrándose la importancia primordial del tiempo de almacenamiento por encima de la presencia de antioxidantes y el envasado en atmósfera inerte. Además en esta misma figura, se observa que el envasado en atmósfera de N_2 evita la pérdida de calidad sensorial de las patatas fritas a lo largo del tiempo de almacenamiento. No obstante, no se observa un efecto sinérgico entre el envasado en atmósfera inerte y la presencia de antioxidantes (Figura 164). En este sentido, en un trabajo donde se estudió la calidad sensorial de salsas basadas en aceites de soja, Warner y col., (1986) presentaron la ausencia de un efecto sinérgico entre la presencia de antioxidantes (EDTA y BHA) y el envasado en atmósfera de nitrógeno.

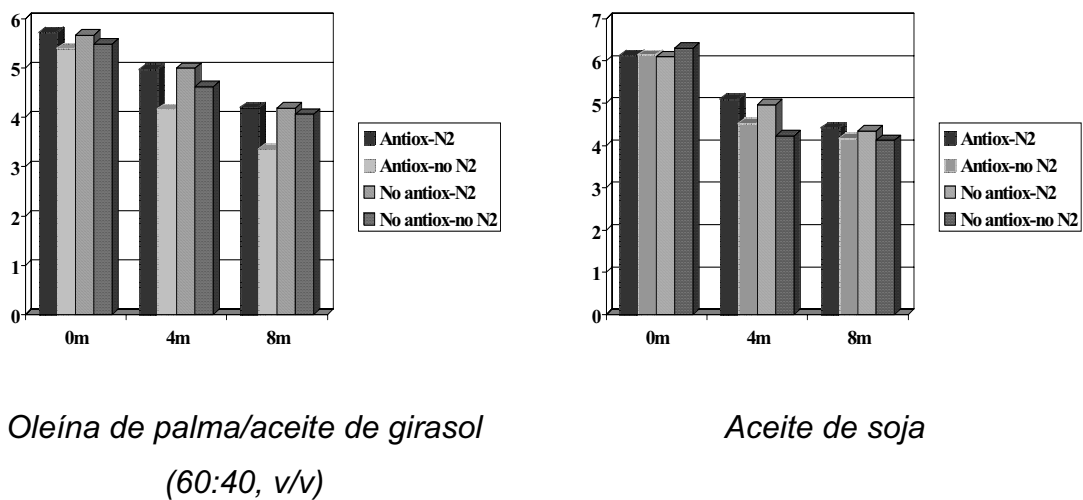


Figura 164. Influencia de las condiciones tecnológicas en la aceptabilidad del producto a diversos tiempos de almacenamiento en diferentes medios de fritura.

Por tanto, el conjunto de resultados obtenidos en este estudio permiten concluir que el envasado en atmósfera de N_2 puede alargar la vida útil del producto frito.

Correlaciones entre los parámetros determinados en los productos fritos a diferentes tiempos de almacenamiento

En las Tablas 79-80, se representan los coeficientes de correlación obtenidos al analizar conjuntamente las muestras de patatas fritas almacenadas a los 3 tiempos de almacenamiento (0, 4 y 8 meses) para cada una de las empresas participantes en este estudio.

Tabla 79. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en muestras de patatas fritas a diferentes tiempos de almacenamiento (0, 4 y 8 meses) en una mezcla de oleína de palma y aceite de girasol (60:40, v/v) en la empresa 1.

$C_{18:2, n-6} / C_{16:0}$	K_{232}	K_{270}	K_{280}	IAN	POL	DG	NX	AS
r^2 n=36	$r=0,335^*$ p (0,046) n=36	$r=0,492^{**}$ p (0,002) n=36	$r=0,432^{**}$ p (0,009) n=36	$r=0,749^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,898^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=-0,738^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=-0,375^*$ p (0,024) n=36	$r=0,221$ p (0,195) n=36
	$r=1$ n=36	$r=0,585^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,581^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,320$ p (0,057) n=36	$r=0,366^*$ p (0,028) n=36	$r=-0,387^*$ p (0,020) n=36	$r=0,953^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=-0,341^*$ p (0,042) n=36
		$r=1$ n=36	$r=0,997^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,657^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,613^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=-0,544^{**}$ p (0,001) n=36	$r=0,545^{**}$ p (0,001) n=36	$r=-0,096$ p (0,577) n=36
			$r=1$ n=36	$r=0,604^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,560^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=-0,498^{**}$ p (0,002) n=36	$r=0,540^{**}$ p (0,001) n=36	$r=-0,128$ p (0,458) n=36
				$r=1$ n=36	$r=0,735^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=-0,758^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,262$ p (0,123) n=36	$r=0,180$ p (0,295) n=36
					$r=1$ n=36	$r=-0,617^{**}$ p (<0,001) n=36	$r=0,401^*$ p (0,015) n=36	$r=0,025$ p (0,883) n=36
						$r=1$ n=36	$r=-0,369^*$ p (0,027) n=36	$r=-0,234$ p (0,169) n=36
							$r=1$ n=36	$r=-0,296$ p (0,079) n=36
								$r=1$ n=36

¹ $C_{18:2, n-6} / C_{16:0}$ (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), K_{232} , K_{270} , K_{280} (extinción específica a la longitud de onda), IAN (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilgliceroles), NX (contenido en hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranja de xileno), AS (aceptabilidad sensorial).

² r , coeficiente de correlación de Pearson

p (grado de significación)

n, número de muestras

* $p \leq 0,05$; ** $p \leq 0,01$

Tabla 80. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en muestras de patatas fritas a diferentes tiempos de almacenamiento (0, 4 y 8 meses) en un aceite de soja en la empresa 2.

$C_{16:2} n_e / C_{16:0} n_1$	K_{270}	K_{280}	IAN	POL	DG	NX	AS
r^2 $n=36$	$r=0,621^{**}$ $p(<0,001)$ $n=36$	$r=0,343^*$ $p(0,041)$ $n=36$	$r=0,345^*$ $p(0,039)$ $n=36$	$r=0,397^*$ $p(0,016)$ $n=36$	$r=-0,376^*$ $p(0,024)$ $n=36$	$r=0,621^{**}$ $p(<0,001)$ $n=36$	$r=-0,305$ $p(0,070)$ $n=36$
	$r=0,616^{**}$ $p(<0,001)$ $n=36$	$r=0,577^{**}$ $p(<0,001)$ $n=36$	$r=0,810^{**}$ $p(<0,001)$ $n=36$	$r=0,781^{**}$ $p(<0,001)$ $n=36$	$r=-0,219$ $p(0,200)$ $n=36$	$r=0,504^{**}$ $p(0,002)$ $n=36$	$r=-0,487^{**}$ $p(0,003)$ $n=36$
	$r=1$ $n=36$	$r=0,997^{**}$ $p(<0,001)$ $n=36$	$r=0,418^*$ $p(0,011)$ $n=36$	$r=0,314$ $p(0,062)$ $n=36$	$r=-0,484^{**}$ $p(0,003)$ $n=36$	$r=0,606^{**}$ $p(<0,001)$ $n=36$	$r=-0,731^{**}$ $p(<0,001)$ $n=36$
		$r=1$ $n=36$	$r=0,359^*$ $p(0,031)$ $n=36$	$r=0,258$ $p(0,129)$ $n=36$	$r=-0,486^{**}$ $p(0,003)$ $n=36$	$r=0,602^{**}$ $p(<0,001)$ $n=36$	$r=-0,729^{**}$ $p(<0,001)$ $n=36$
			$r=1$ $n=36$	$r=0,885^{**}$ $p(<0,001)$ $n=36$	$r=0,050$ $p(0,773)$ $n=36$	$r=0,230$ $p(0,177)$ $n=36$	$r=-0,380^*$ $p(0,022)$ $n=36$
				$r=1$ $n=36$	$r=0,091$ $p(0,598)$ $n=36$	$r=0,300$ $p(0,075)$ $n=36$	$r=-0,267$ $p(0,115)$ $n=36$
					$r=1$ $n=36$	$r=-0,638^{**}$ $p(<0,001)$ $n=36$	$r=0,637^{**}$ $p(<0,001)$ $n=36$
						$r=1$ $n=36$	$r=-0,683^{**}$ $p(<0,001)$ $n=36$
							$r=1$ $n=36$

¹ $C_{16:2} n_e / C_{16:0} n_1$ (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), K_{232} , K_{270} , K_{280} (extinción específica a la longitud de onda), IAN (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilgliceroles), NX (contenido en hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranja de xileno), AS (aceptabilidad sensorial).

² r , coeficiente de correlación de Pearson

p (grado de significación)

n , número de muestras

* $p \leq 0,05$; ** $p \leq 0,01$

En ambas tablas, se pone de manifiesto un elevado grado de correlación entre la mayoría de parámetros relacionados con la oxidación del producto (K_s , índice de p-anisidina y el % de polímeros de TG) determinados en la fracción lipídica del producto frito. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en las muestras de producto fritos analizadas en los experimentos 1 y 2 (apartado IV.3.1 y IV.3.2), corroborando que en las diferentes condiciones ensayadas de fritura industrial, la mayoría de los parámetros oxidativos evolucionan de forma paralela.

También se ha de destacar que en ambas empresas, el contenido de hidroperóxidos lipídicos determinados mediante el método colorimétrico del naranja de xilenol presenta correlaciones estadísticamente significativas con varios parámetros de oxidación, especialmente con las diferentes K_s . Estos resultados discrepan con respecto a los resultados descritos durante el control del proceso industrial en continuo (experimento 1 y 2), donde el naranja de xilenol presentó, en general, pobres correlaciones con el resto de parámetros de alteración. Estas divergencias son debidas a que en este estudio, los coeficientes de correlación se ven influenciados por la variación del contenido de hidroperóxidos y otros parámetros de alteración durante el almacenamiento a 0, 4 y 8 meses, mientras que los experimento 1 y 2 (apartados IV.3.1 y IV.3.2) los coeficientes de correlación se obtienen a partir de los resultados determinados en el producto frito recién elaborado, no sometido aún a almacenamiento.

En la Tabla 79 donde figuran los coeficientes de correlación obtenidos para la empresa 1, que muestran una tendencia inversa entre ciertos parámetros de oxidación respecto a la aceptabilidad sensorial, siendo significativa ($p < 0,05$) para la K_{232} . Sin embargo, en la empresa 2 (Tabla 80), donde el medio de fritura fue el aceite de soja que es un medio más susceptible a la oxidación y presenta una mayor evolución oxidativa, se presentan correlaciones negativas con un mayor grado de significación ($p < 0,01$) entre la aceptabilidad sensorial del producto frito y la K_{232} , la K_{270} , el contenido de hidroperóxidos determinados mediante el naranja de xilenol y, en menor medida, con el índice de p-anisidina ($r = 0,380$; $p = 0,022$).

Correlaciones entre los parámetros determinados en los medios de fritura y los determinados en el producto frito a diferentes tiempos de almacenamiento

A partir de los resultados del experimento 4, mediante los coeficientes de correlación de Pearson se estudió la relación existente entre los diversos parámetros analíticos determinados en las muestras de aceite de fritura y de producto frito procedentes de ambas empresas (Tablas 81-86). El objetivo de este estudio fue intentar predecir el estado de alteración del producto frito y su posible vida útil, a partir de los resultados obtenidos en el medio de fritura. Para ello, estudiaremos básicamente la relación existente entre los parámetros de alteración determinados en el medio de fritura y los parámetros que permiten seguir mejor la evolución del producto frito a lo largo del tiempo de almacenamiento en ambas empresas. Concretamente, estos parámetros son, como ya hemos comentado anteriormente, las extinciones específicas a 232, 270 y 280 nm (K_{232} , K_{270} y K_{280}), el contenido de hidroperóxidos lipídicos determinados mediante el naranja de xilenol y la aceptabilidad sensorial del producto frito.

En las Tablas 81-83, donde se representan los coeficientes de correlación obtenidos para la empresa 1, se observa un claro aumento de la correlación entre las diferentes Ks obtenidas en el medio de fritura y las diferentes Ks obtenidas en el producto frito, presentando en la mayoría de los casos un aumento de correlación a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento, llegando a ser significativas ($p \leq 0,05$) en el producto frito almacenado durante 8 meses (Tabla 83). Una correlación similar fue observada entre el porcentaje de polímeros de los TG del medio de fritura y la Ks determinadas en la fracción lipídica del producto frito almacenado durante diferentes tiempos, observándose un aumento del grado de correlación con el tiempo, llegando a ser las correlaciones significativas ($p \leq 0,01$) a partir de los 4 meses de almacenamiento.

Por otro lado, en el caso del contenido de hidroperóxidos lipídicos del producto frito determinado mediante el método colorimétrico del naranja del xilenol presenta un máximo grado de correlación con diferentes parámetros de oxidación determinados en el medio de fritura (Ks y porcentaje de polímeros de los TG) a

los 4 meses de almacenamiento. Mientras que a los 8 meses de almacenamiento, el contenido de hidroperóxidos sólo mantiene una correlación significativa con la K_{232} y el porcentaje de polímeros de los TG del medio de fritura.

Sin embargo, cuando se analiza las correlaciones obtenidas entre la aceptabilidad sensorial del producto frito a los diferentes tiempos de almacenamiento del estudio (0, 4 y 8 meses) no se observa ninguna correlación estadísticamente significativa con los parámetros de alteración determinados en el medio de fritura, y por tanto, en la caso de la empresa 1, se hace complejo predecir la aceptabilidad del producto frito a partir de los parámetros determinados en el medio de fritura.

En conclusión, en la empresa 1 donde se fríe con una mezcla de oleína de palma y aceite de girasol (Tablas 81-83), los parámetros del medio de fritura que mejor se correlacionan con la evolución oxidativa del producto frito serían las extinciones específicas a diferentes longitudes de onda (K_{232} , K_{270} y K_{280}) y el porcentaje de polímeros de triacilgliceroles.

Tabla 81. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en muestras de aceites de fritura y los determinados en la fracción lipídica de patatas recién fritas en una mezcla de oleína de palma y aceite de girasol (60:40, v/v) en la empresa 1.

		Medio de fritura										
CD ¹	$C_{18:2n-6}/C_{16:0}$	GA	K ₂₃₂	K ₂₇₀	K ₂₈₀	IAN	POL	DG	$C_{18:2n-6}/C_{16:0}$			
r=0,247 ² p(0,440) n=12	r=0,957** p(<0,001) n=12	r=-0,542 p(0,069) n=12	r=0,833** p(0,001) n=12	r=0,783** p(0,003) n=12	r=0,839** p(0,001) n=12	r=0,611* p(0,035) n=12	r=0,922** p(<0,001) n=12	r=-0,579* p(0,048) n=12	$C_{18:2n-6}/C_{16:0}$			
r=0,377 p(0,227) n=12	r=0,500 p(0,098) n=12	r=-0,721** p(0,008) n=12	r=0,562 p(0,057) n=12	r=0,434 p(0,159) n=12	r=0,458 p(0,134) n=12	r=0,579* p(0,049) n=12	r=0,409 p(0,187) n=12	r=-0,642* p(0,024) n=12	K ₂₃₂			
r=0,428 p(0,165) n=12	r=0,243 p(0,446) n=12	r=-0,631* p(0,028) n=12	r=0,374 p(0,230) n=12	r=0,335 p(0,287) n=12	r=0,295 p(0,351) n=12	r=0,565 p(0,056) n=12	r=0,147 p(0,649) n=12	r=-0,505 p(0,094) n=12	K ₂₇₀			
r=0,415 p(0,179) n=12	r=0,128 p(0,691) n=12	r=-0,569 p(0,054) n=12	r=0,268 p(0,399) n=12	r=0,223 p(0,487) n=12	r=0,188 p(0,559) n=12	r=0,477 p(0,117) n=12	r=0,027 p(0,933) n=12	r=-0,448 p(0,144) n=12	K ₂₈₀		Patatas recién fritas	
r=0,675* p(0,016) n=12	r=0,622* p(0,031) n=12	r=-0,562 p(0,057) n=12	r=0,844** p(0,001) n=12	r=0,818** p(0,001) n=12	r=0,814** p(0,001) n=12	r=0,969** p(<0,001) n=12	r=0,573 p(0,052) n=12	r=-0,817** p(0,001) n=12	IAN			
r=0,093 p(0,773) n=12	r=0,933** p(<0,001) n=12	r=0,651* p(0,022) n=12	r=0,857** p(<0,001) n=12	r=0,889** p(<0,001) n=12	r=0,837** p(0,001) n=12	r=0,733* p(0,007) n=12	r=0,952** p(<0,001) n=12	r=-0,490 p(0,105) n=12	POL			
r=-0,475 p(0,119) n=12	r=-0,785** p(0,002) n=12	r=0,613* p(0,034) n=12	r=-0,771** p(0,003) n=12	r=0,675* p(0,016) n=12	r=-0,746** p(0,005) n=12	r=-0,674* p(0,016) n=12	r=0,696* p(0,012) n=12	r=-0,716** p(0,009) n=12	DG			
r=-0,103 p(0,749) n=12	r=0,658* p(0,020) n=12	r=-0,134 p(0,678) n=12	r=0,565 p(0,056) n=12	r=0,513 p(0,088) n=12	r=0,564 p(0,056) n=12	r=0,274 p(0,389) n=12	r=0,731** p(0,007) n=12	r=-0,261 p(0,412) n=12	NX			
r=0,162 p(0,614) n=12	r=0,127 p(0,695) n=12	r=0,143 p(0,658) n=12	r=0,024 p(0,941) n=12	r=-0,009 p(0,979) n=12	r=0,094 p(0,771) n=12	r=-0,096 p(0,767) n=12	r=0,071 p(0,826) n=12	r=-0,056 p(0,863) n=12	AS			

¹ CD (constante dieléctrica), $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$ (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), GA (grado de acidez), K₂₃₂, K₂₇₀, K₂₈₀ (extinción específica a la longitud de onda), IAN (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilgliceroles), NX (contenido en hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranja de xileno), AS (aceptabilidad sensorial).

² r, coeficiente de correlación de Pearson

p (grado de significación)

n, número de muestras

* p ≤ 0,05; ** p ≤ 0,01

Tabla 82. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en muestras de aceites de fritura y los determinados en la fracción lipídica de patatas fritas en mezcla de oleina de palma y aceite de girasol (60:40, v/v) en la empresa 1 y almacenadas durante 4 meses a temperatura ambiente.

		Medio de fritura									
CD ¹	C _{18:2n-6} / C _{16:0}	GA	K ₂₃₂	K ₂₇₀	K ₂₈₀	IAn	POL	DG	C _{18:2n-6} / C _{16:0}		
r=-0,221 ² p(0,490) n=12	r=0,989** p(<0,001) n=12	r=-0,612* p(0,034) n=12	r=0,895** p(<0,001) n=12	r=0,853** p(<0,001) n=12	r=0,882** p(<0,001) n=12	r=0,694* p(0,012) n=12	r=0,972** p(<0,001) n=12	r=-0,609* p(0,035) n=12	C _{18:2n-6} / C _{16:0}		
r=0,174 p(0,589) n=12	r=0,652* p(0,022) n=12	r=-0,509 p(0,091) n=12	r=0,566 p(0,055) n=12	r=0,457 p(0,135) n=12	r=0,520 p(0,083) n=12	r=0,393 p(0,207) n=12	r=0,601* p(0,039) n=12	r=-0,480 p(0,114) n=12	K ₂₃₂		
r=-0,088 p(0,786) n=12	r=0,651* p(0,022) n=12	r=-0,564 p(0,056) n=12	r=0,536 p(0,072) n=12	r=0,571 p(0,052) n=12	r=0,501 p(0,097) n=12	r=0,442 p(0,151) n=12	r=0,666* p(0,018) n=12	r=-0,247 p(0,439) n=12	K ₂₇₀		
r=-0,123 p(0,704) n=12	r=0,587* p(0,045) n=12	r=-0,544 p(0,067) n=12	r=0,466 p(0,126) n=12	r=0,502 p(0,096) n=12	r=0,428 p(0,165) n=12	r=0,381 p(0,222) n=12	r=0,600* p(0,039) n=12	r=-0,196 p(0,542) n=12	K ₂₈₀		
r=0,439 p(0,153) n=12	r=0,858** p(<0,001) n=12	r=-0,569 p(0,054) n=12	r=0,925** p(<0,001) n=12	r=0,942** p(<0,001) n=12	r=0,926** p(<0,001) n=12	r=0,905** p(<0,001) n=12	r=0,845** p(0,001) n=12	r=-0,691* p(0,013) n=12	IAn	Patatas fritas almacenadas 4 meses	
r=0,107 p(0,739) n=12	r=0,955** p(<0,001) n=12	r=-0,623* p(0,030) n=12	r=0,834** p(0,001) n=12	r=0,826** p(0,001) n=12	r=0,819** p(0,001) n=12	r=0,647* p(0,023) n=12	r=0,953** p(<0,001) n=12	r=-0,504 p(0,095) n=12	POL		
r=-0,459 p(0,134) n=12	r=-0,787** p(0,002) n=12	r=0,671* p(0,017) n=12	r=-0,842** p(0,001) n=12	r=0,783** p(0,003) n=12	r=-0,801** p(0,002) n=12	r=-0,814** p(0,001) n=12	r=-0,731** p(0,007) n=12	r=0,737** p(0,006) n=12	DG		
r=-0,080 p(0,805) n=12	r=0,789** p(0,002) n=12	r=-0,370 p(0,236) n=12	r=0,678* p(0,015) n=12	r=0,614* p(0,034) n=12	r=0,647* p(0,023) n=12	r=0,398 p(0,201) n=12	r=0,839** p(0,001) n=12	r=-0,367 p(0,241) n=12	NX		
r=-0,189 p(0,556) n=12	r=0,243 p(0,447) n=12	r=0,248 p(0,436) n=12	r=0,093 p(0,774) n=12	r=0,127 p(0,694) n=12	r=0,170 p(0,598) n=12	r=-0,126 p(0,697) n=12	r=0,300 p(0,344) n=12	r=0,134 p(0,678) n=12	AS		

¹ CD (constante dieléctrica), C_{18:2 n-6}/C_{16:0} (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), GA (grado de acidez), K₂₃₂, K₂₇₀, K₂₈₀ (extinción específica a la longitud de onda), IAn (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilgliceroles), NX (contenido en hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranja de xileno), AS (aceptabilidad sensorial).

² r, coeficiente de correlación de Pearson

p (grado de significación)

n, número de muestras

* p ≤ 0,05; ** p ≤ 0,01

Tabla 83. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en muestras de aceites de fritura y los determinados en la fracción lipídica de patatas fritas en mezcla de oleina de palma y aceite de girasol (60:40 ,v/v) en la empresa 1 y almacenadas durante 8 meses a temperatura ambiente.

Medio de fritura										
CD ¹	C _{18:2n-6} / C _{16:0}	GA	K ₂₃₂	K ₂₇₀	K ₂₈₀	IAN	POL	DG	C _{18:2n-6} / C _{16:0}	
r=0,224 ² p(0,485) n=12	r=-0,976** p(<0,001) n=12	r=-0,575 p(0,050) n=12	r=0,912** p(<0,001) n=12	r=0,867** p(<0,001) n=12	r=0,896** p(<0,001) n=12	r=-0,714** p(0,009) n=12	r=-0,974** p(<0,001) n=12	r=-0,623* p(0,030) n=12	C _{18:2n-6} / C _{16:0}	
r=0,148 p(0,645) n=12	r=0,764** p(0,004) n=12	r=-0,538 p(0,071) n=12	r=0,677* p(0,015) n=12	r=0,490 p(0,106) n=12	r=0,600* p(0,039) n=12	r=0,402 p(0,195) n=12	r=0,726** p(0,007) n=12	r=-0,590* p(0,043) n=12	K ₂₃₂	
r=0,074 p(0,820) n=12	r=0,822** p(0,001) n=12	r=-0,614* p(0,034) n=12	r=0,706* p(0,010) n=12	r=0,673* p(0,017) n=12	r=0,670* p(0,017) n=12	r=0,538 p(0,071) n=12	r=0,807** p(0,001) n=12	r=-0,452 p(0,140) n=12	K ₂₇₀	
r=0,049 p(0,880) n=12	r=0,799** p(0,002) n=12	r=-0,601* p(0,039) n=12	r=0,674* p(0,016) n=12	r=0,647* p(0,023) n=12	r=0,641* p(0,025) n=12	r=0,508 p(0,092) n=12	r=0,785** p(0,002) n=12	r=-0,419 p(0,175) n=12	K ₂₈₀	Patatas fritas almacenadas 8 meses
r=0,446 p(0,146) n=12	r=0,896** p(<0,001) n=12	r=-0,623* p(0,030) n=12	r=0,969** p(<0,001) n=12	r=0,905** p(<0,001) n=12	r=0,932** p(<0,001) n=12	r=0,886** p(<0,001) n=12	r=0,875** p(<0,001) n=12	r=-0,791** p(0,002) n=12	IAN	
r=0,034 p(0,917) n=12	r=0,924** p(<0,001) n=12	r=-0,634* p(0,027) n=12	r=0,827** p(0,001) n=12	r=0,855** p(<0,001) n=12	r=0,805** p(0,002) n=12	r=0,679* p(0,015) n=12	r=0,950** p(<0,001) n=12	r=-0,449 p(0,143) n=12	POL	
r=-0,437 p(0,155) n=12	r=-0,811** p(0,001) n=12	r=0,718** p(0,009) n=12	r=-0,771** p(0,003) n=12	r=-0,657* p(0,020) n=12	r=-0,724** p(0,008) n=12	r=-0,663* p(0,019) n=12	r=-0,710** p(0,010) n=12	r=0,726** p(0,007) n=12	DG	
r=0,152 p(0,637) n=12	r=0,690* p(0,013) n=12	r=-0,484 p(0,111) n=12	r=0,591* p(0,043) n=12	r=0,386 p(0,215) n=12	r=0,516 p(0,086) n=12	r=0,308 p(0,330) n=12	r=0,637* p(0,026) n=12	r=-0,555 p(0,061) n=12	NX	
r=0,104 p(0,748) n=12	r=0,371 p(0,235) n=12	r=-0,104 p(0,748) n=12	r=0,275 p(0,387) n=12	r=0,124 p(0,700) n=12	r=0,261 p(0,412) n=12	r=0,032 p(0,921) n=12	r=0,332 p(0,291) n=12	r=-0,286 p(0,368) n=12	AS	

¹ CD (constante dieléctrica), C_{18:2 n-6}/C_{16:0} (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), GA (grado de acidez), K₂₃₂, K₂₇₀, K₂₈₀ (extinción específica a la longitud de onda), IAN (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilgliceroles), NX (contenido en hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranaja de xileno), AS (aceptabilidad sensorial).

² r, coeficiente de correlación de Pearson

p (grado de significación)

n, número de muestras

* p ≤ 0,05; ** p ≤ 0,01

Los coeficientes de correlación de Pearson obtenidos entre los diversos parámetros analíticos determinados en las muestras de aceite de fritura y de producto frito procedentes de la empresa 2 se muestran en las Tablas 84-86. Cabe recordar que en la empresa 2, el medio de fritura es el aceite de soja que es un aceite más insaturado que la mezcla de oleína de palma y aceite de girasol (60:40, v/v) y, por tanto, con una mayor susceptibilidad a la oxidación, motivo que podría influir en el mayor grado de significación de las correlaciones observadas entre los resultados obtenidos a partir de las muestras procedentes de esta segunda empresa.

En las Tablas 84-86 se observa un claro aumento del grado de correlación a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento entre las Ks de la fracción lipídica extraída del producto frito y ciertos parámetros de alteración determinados en el medio de fritura (Ks, porcentaje de polímeros de los triacilglicerol, constante dieléctrica e índice de p-anisidina). Igual que sucede en la empresa 1, existe un aumento del grado de correlación durante el almacenamiento entre las Ks y el porcentaje de polímeros de los TG determinados en el medio de fritura y las Ks de la fracción lipídica extraída del producto frito. Además, en la empresa 2, el grado de correlación entre la constante dieléctrica del medio de fritura y la K_{232} determinada en la fracción lipídica del producto frito va aumentando con el tiempo de almacenamiento (Tablas 84-86). Por otro lado, el índice de p-anisidina determinado en el medio de fritura presenta un aumento del grado de correlación con las diferentes Ks de la fracción lipídica a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento.

En la empresa 2, a diferencia de la empresa 1, no se observan correlaciones estadísticamente significativas entre el contenido de hidroperóxidos determinados en el producto frito mediante el método del naranja de xilenol y el resto de parámetros de alteración determinados en el medio de fritura. No obstante, a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento las correlaciones entre el contenido de hidroperóxidos lipídicos de las patatas fritas y los parámetros de alteración del medio de fritura presentan una tendencia hacia la significación,

llegando a ser casi significativas para ciertos parámetros de oxidación (K_{232} , IAn y % POL) a los 8 meses de almacenamiento (Tabla 86).

Además, en la empresa 2, contrariamente a lo sucedido en la empresa 1, con el tiempo aumenta de forma evidente la correlación negativa entre algunos parámetros de alteración determinados en el medio de fritura (constante dieléctrica, K_s , índice de p-anisidina y porcentaje de polímeros de los TG) y la aceptabilidad sensorial de las patatas fritas (Tabla 84-86). De hecho, tanto a las 4 como 8 meses de almacenamiento se presentan correlaciones negativas estadísticamente significativas (Tablas 84-86) entre la aceptabilidad sensorial de las patatas fritas y ciertos parámetros de oxidación del medio de fritura (K_{270} , K_{280} e índice de p-anisidina).

Según los resultados obtenidos con las muestras de esta empresa, se podría concluir que algunos compuestos de oxidación secundaria determinados en el medio de fritura mediante la K_{270} , la K_{280} y el índice de p-anisidina podrían estar íntimamente relacionados con una menor aceptabilidad del producto.

Estos resultados pueden ser de gran interés para las empresas elaboradoras de estos productos puesto que estos parámetros de oxidación medidos en el medio de fritura (K_{270} , K_{280} y el IAn) pueden ser una herramienta para predecir la aceptabilidad de los productos fritos en aceite de soja a lo largo del tiempo de almacenamiento y con ello también para predecir su vida útil.

A modo de resumen, tanto los resultados obtenidos a partir de las muestras de la empresa 1 como de la empresa 2 (Tablas 81-86) parecen indicar que las extinciones a diferentes longitudes de onda (K_s) del medio de fritura permiten predecir la evolución de la oxidación en el producto frito durante su almacenamiento. En cambio, en la empresa 2, el porcentaje de polímeros de los TG en el medio de fritura parece tener una capacidad ligeramente menor para predecir la evolución de la oxidación del producto frito. Por otro lado, la constante dieléctrica es un parámetro que adquiere una cierta importancia en medios que presentan un mayor grado de oxidación, mientras que en medios menos oxidables (ej. la mezcla de oleína de palma y aceite de girasol) no parece ser válido para predecir la evolución de la oxidación del producto frito. Por último, el

índice de p-anisidina determinado en el medio de fritura, cuando este es aceite de soja, es un parámetro químico que presenta una buena correlación con los parámetros químicos determinados en el producto frito que mejor permiten seguir su evolución durante el almacenamiento (Ks y contenido de hidroperóxidos lipídicos), así como con la aceptabilidad sensorial (Tabla 86). Por tanto, en las condiciones donde se presentó mayor oxidación, el índice de p-anisidina del medio de fritura, junto con sus Ks, se podrían convertir en métodos válidos para la predicción de la vida útil del producto frito. De acuerdo con estos resultados, un estudio anterior sobre predicción del deterioro de patatas fritas durante el almacenamiento (Houhoula y Oreopoulou, 2004) consideraron el contenido de dienos conjugados y el índice de p-anisidina determinado en el medio de fritura como parámetros útiles para la predicción de la estabilidad del producto frito en los primeros periodos del almacenamiento.

Tabla 84. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en muestras de aceites de fritura y los determinados en la fracción lipídica de patatas recién fritas en aceite de soja en la empresa 2.

Medio de fritura									
CD ¹	C _{18:2n-6} / C _{16:0}	GA	K ₂₃₂	K ₂₇₀	K ₂₈₀	IAN	POL	DG	C _{18:2n-6} / C _{16:0}
r=0,091 ² p(0,780) n=12	r=-0,340 p(0,280) n=12	r=-0,131 p(0,686) n=12	r=-0,260 p(0,415) n=12	r=-0,350 p(0,265) n=12	r=-0,025 p(0,938) n=12	r=0,125 p(0,700) n=12	r=-0,294 p(0,354) n=12		
r=0,570 p(0,053) n=12	r=0,265 p(0,405) n=12	r=0,464 p(0,128) n=12	r=0,295 p(0,352) n=12	r=0,213 p(0,506) n=12	r=0,519 p(0,084) n=12	r=0,625* p(0,030) n=12	r=0,539 p(0,071) n=12		K ₂₃₂
r=0,297 p(0,349) n=12	r=0,420 p(0,174) n=12	r=0,143 p(0,658) n=12	r=0,252 p(0,429) n=12	r=0,245 p(0,443) n=12	r=0,308 p(0,330) n=12	r=-0,324 p(0,305) n=12	r=0,628* p(0,029) n=12		K ₂₇₀
r=0,239 p(0,454) n=12	r=0,406 p(0,190) n=12	r=0,066 p(0,838) n=12	r=0,189 p(0,557) n=12	r=0,189 p(0,557) n=12	r=0,238 p(0,457) n=12	r=0,258 p(0,419) n=12	r=0,606* p(0,037) n=12		K ₂₈₀
r=0,874** p(<0,001) n=12	r=0,531 p(0,076) n=12	r=0,914** p(<0,001) n=12	r=0,858** p(<0,001) n=12	r=0,793** p(0,002) n=12	r=0,953** p(<0,001) n=12	r=0,933** p(<0,001) n=12	r=0,633* p(0,027) n=12		IAN
r=0,964** p(<0,001) n=12	r=0,607* p(0,036) n=12	r=0,919** p(<0,001) n=12	r=0,802** p(<0,001) n=12	r=0,736** p(0,006) n=12	r=0,947** p(<0,001) n=12	r=0,987** p(<0,001) n=12	r=0,634* p(0,027) n=12		POL
r=0,328 p(0,298) n=12	r=0,295 p(0,353) n=12	r=0,212 p(0,507) n=12	r=0,175 p(0,586) n=12	r=0,200 p(0,533) n=12	r=0,175 p(0,586) n=12	r=0,224 p(0,485) n=12	r=-0,007 p(0,984) n=12		DG
r=0,325 p(0,303) n=12	r=0,079 p(0,807) n=12	r=0,261 p(0,412) n=12	r=-0,077 p(0,812) n=12	r=-0,167 p(0,604) n=12	r=0,185 p(0,565) n=12	r=0,351 p(0,263) n=12	r=0,046 p(0,887) n=12		NX
r=0,141 p(0,662) n=12	r=0,079 p(0,806) n=12	r=0,293 p(0,355) n=12	r=-0,488 p(0,107) n=12	r=-0,453 p(0,139) n=12	r=-0,442 p(0,151) n=12	r=-0,296 p(0,350) n=12	r=-0,591* p(0,043) n=12		AS

¹ CD (constante dieléctrica), C_{18:2 n-6}/C_{16:0} (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), GA (grado de acidez), K₂₃₂, K₂₇₀, K₂₈₀ (extinción específica a la longitud de onda), IAN (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilglicérol), NX (contenido en hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranja de xileno), AS (aceptabilidad sensorial).

² r, coeficiente de correlación de Pearson
p (grado de significación)
n, número de muestras
* p ≤ 0,05; ** p ≤ 0,01

Tabla 85. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en muestras de aceites de fritura y los determinados en la fracción lipídica de patatas fritas en aceite de soja en la empresa 2 y almacenadas durante 4 meses a temperatura ambiente.

		Medio de fritura									
CD ¹	$C_{18:2n-6}/C_{16:0}$	GA	K ₂₃₂	K ₂₇₀	K ₂₈₀	IAN	POL	DG	$C_{18:2n-6}/C_{16:0}$		
r=0,372 ² p(0,234) n=12	r=0,265 p(0,406) n=12	r=-0,083 p(0,798) n=12	r=0,366 p(0,242) n=12	r=0,117 p(0,718) n=12	r=0,077 p(0,813) n=12	r=0,225 p(0,481) n=12	r=0,318 p(0,314) n=12	r=-0,182 p(0,572) n=12	$C_{18:2n-6}/C_{16:0}$		
r=0,887** p(<0,001) n=12	r=0,576* p(0,050) n=12	r=0,438 p(0,155) n=12	r=0,881** p(<0,001) n=12	r=0,648* p(0,023) n=12	r=0,587* p(0,045) n=12	r=0,790** p(0,002) n=12	r=0,861** p(<0,001) n=12	r=0,237 p(0,457) n=12	K ₂₃₂		
r=0,450 p(0,142) n=12	r=0,012 p(0,970) n=12	r=0,019 p(0,953) n=12	r=0,629* p(0,028) n=12	r=0,457 p(0,135) n=12	r=0,416 p(0,179) n=12	r=0,473 p(0,120) n=12	r=0,450 p(0,142) n=12	r=-0,167 p(0,603) n=12	K ₂₇₀		
r=0,364 p(0,245) n=12	r=-0,042 p(0,897) n=12	r=-0,027 p(0,933) n=12	r=0,543 p(0,068) n=12	r=0,379 p(0,224) n=12	r=0,348 p(0,268) n=12	r=0,379 p(0,225) n=12	r=0,353 p(0,260) n=12	r=-0,250 p(0,434) n=12	K ₂₈₀		
r=0,907** p(<0,001) n=12	r=0,399 p(0,199) n=12	r=0,576* p(0,050) n=12	r=0,946** p(<0,001) n=12	r=0,896** p(<0,001) n=12	r=0,841** p(0,001) n=12	r=0,970** p(<0,001) n=12	r=0,946** p(<0,001) n=12	r=0,592* p(0,043) n=12	IAN		
r=0,992** p(<0,001) n=12	r=0,678* p(0,015) n=12	r=0,656* p(0,021) n=12	r=0,920** p(<0,001) n=12	r=0,782** p(0,003) n=12	r=0,724** p(0,008) n=12	r=0,928** p(<0,001) n=12	r=0,986** p(<0,001) n=12	r=0,569 p(0,053) n=12	POL		
r=0,359 p(0,251) n=12	r=0,648* p(0,023) n=12	r=0,173 p(0,592) n=12	r=0,180 p(0,576) n=12	r=-0,034 p(0,915) n=12	r=-0,080 p(0,805) n=12	r=0,168 p(0,601) n=12	r=0,328 p(0,298) n=12	r=0,176 p(0,584) n=12	DG		
r=0,282 p(0,375) n=12	r=0,512 p(0,089) n=12	r=0,026 p(0,936) n=12	r=0,219 p(0,494) n=12	r=-0,094 p(0,772) n=12	r=-0,136 p(0,673) n=12	r=0,076 p(0,814) n=12	r=0,225 p(0,481) n=12	r=-0,249 p(0,435) n=12	NX		
r=-0,524 p(0,080) n=12	r=0,021 p(0,948) n=12	r=-0,441 p(0,152) n=12	r=0,567 p(0,055) n=12	r=-0,724** p(0,008) n=12	r=-0,723** p(0,008) n=12	r=-0,656* p(0,020) n=12	r=-0,553 p(0,062) n=12	r=-0,533 p(0,074) n=12	AS		

Patatas fritas
almacenadas
4 meses

¹ CD (constante dieléctrica), $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$ (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), GA (grado de acidez), K₂₃₂, K₂₇₀, K₂₈₀ (extinción específica a la longitud de onda), IAN (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilglicérol), NX (contenido en hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranja de xileno), AS (aceptabilidad sensorial).

² r, coeficiente de correlación de Pearson

p (grado de significación)

n, número de muestras

* p ≤ 0,05; ** p ≤ 0,01

Tabla 86. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en muestras de aceites de fritura y los determinados en la fracción lipídica de patatas fritas en aceite de soja en la empresa 2 y almacenadas durante 8 meses a temperatura ambiente.

Medio de fritura										
CD ¹	C _{18:2n-6} / C _{16:0}	GA	K ₂₃₂	K ₂₇₀	K ₂₈₀	IAN	POL	DG		
r=0,640 ² p(0,025) n=12	r=0,348 p(0,267) n=12	r=0,214 p(0,504) n=12	r=0,729** p(0,007) n=12	r=0,577* p(0,049) n=12	r=0,492 p(0,105) n=12	r=0,715** p(0,009) n=12	r=0,725** p(0,008) n=12	r=0,401 p(0,196) n=12	C _{18:2n-6} / C _{16:0}	
r=0,914** p(<0,001) n=12	r=0,470 p(0,022) n=12	r=0,649* p(0,022) n=12	r=0,915** p(<0,001) n=12	r=0,876** p(<0,001) n=12	r=0,825** p(0,001) n=12	r=0,958** p(<0,001) n=12	r=0,946** p(<0,001) n=12	r=0,639* p(0,025) n=12	K ₂₃₂	
r=0,467 p(0,126) n=12	r=0,124 p(0,701) n=12	r=0,576 p(0,050) n=12	r=0,586* p(0,045) n=12	r=0,808** p(0,001) n=12	r=0,822** p(0,001) n=12	r=0,677* p(0,016) n=12	r=0,514 p(0,087) n=12	r=0,491 p(0,105) n=12	K ₂₇₀	
r=0,189 p(0,610) n=12	r=0,164 p(0,610) n=12	r=0,567 p(0,054) n=12	r=0,522 p(0,082) n=12	r=0,766** p(0,004) n=12	r=0,788** p(0,002) n=12	r=0,617* p(0,033) n=12	r=0,448 p(0,144) n=12	r=0,460 p(0,133) n=12	K ₂₈₀	
r=0,908** p(<0,001) n=12	r=0,376 p(0,229) n=12	r=0,633* p(0,027) n=12	r=0,947** p(<0,001) n=12	r=0,940** p(<0,001) n=12	r=0,890** p(<0,001) n=12	r=0,997** p(<0,001) n=12	r=0,954** p(<0,001) n=12	r=0,663* p(0,019) n=12	IAN	
r=0,969** p(<0,001) n=12	r=0,742** p(0,006) n=12	r=0,632* p(0,028) n=12	r=0,878** p(<0,001) n=12	r=0,702* p(0,011) n=12	r=0,641* p(0,025) n=12	r=0,873** p(<0,001) n=12	r=0,956** p(<0,001) n=12	r=0,520 p(0,083) n=12	POL	
r=0,306 p(0,333) n=12	r=0,035 p(0,914) n=12	r=0,331 p(0,293) n=12	r=0,243 p(0,447) n=12	r=0,333 p(0,290) n=12	r=0,367 p(0,240) n=12	r=0,264 p(0,408) n=12	r=0,237 p(0,458) n=12	r=0,153 p(0,634) n=12	DG	
r=0,474 p(0,120) n=12	r=0,332 p(0,291) n=12	r=0,011 p(0,974) n=12	r=0,557 p(0,060) n=12	r=0,341 p(0,278) n=12	r=0,246 p(0,442) n=12	r=0,515 p(0,087) n=12	r=0,561 p(0,058) n=12	r=0,252 p(0,429) n=12	NX	
r=0,517 p(0,085) n=12	r=0,039 p(0,905) n=12	r=0,512 p(0,089) n=12	r=0,540 p(0,070) n=12	r=0,730** p(0,007) n=12	r=0,746** p(0,005) n=12	r=0,631* p(0,028) n=12	r=0,520 p(0,083) n=12	r=0,503 p(0,096) n=12	AS	

¹ CD (constante dieléctrica), C_{18:2 n-6}/C_{16:0} (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), GA (grado de acidez), K₂₃₂, K₂₇₀, K₂₈₀ (extinción específica a la longitud de onda), IAN (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilglicérol), NX (contenido en hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranja de xilenol), AS (aceptabilidad sensorial).

² r_i, coeficiente de correlación de Pearson
p (grado de significación)
n, número de muestras
* p ≤ 0,05; ** p ≤ 0,01

Indicadores de alteración durante el almacenamiento

Con el objeto de evaluar cuáles serían aquellos parámetros medidos en el producto recién frito que podrían resultar más útiles para predecir la evolución de la alteración durante el almacenamiento, en ambas empresas, se estudiaron los coeficientes de correlación de Pearson entre los valores de los diferentes parámetros determinados en la fracción lipídica extraída del producto recién elaborado y los valores obtenidos en la fracción lipídica extraída a los productos fritos almacenados durante 4 y 8 meses (Tablas 85-86). Además, se ha de tener en cuenta que la fracción lipídica extraída del producto frito recién elaborado refleja en gran medida el estado de alteración del aceite o grasa que ha sido absorbida por la patata durante el proceso de fritura, como anteriormente ya habíamos comentado en este trabajo, y como ha sido descrito por diversos autores (Dobarganes y col., 2000a; Houhoula y col., 2003).

Para esta valoración, nos limitaremos a relacionar los parámetros determinados en el producto recién elaborado con los parámetros que evolucionan de forma más evidente con el tiempo de almacenamiento en el producto frito, que como ya hemos comentado anteriormente, son el contenido de hidroperóxidos lipídicos determinados mediante el NX, la aceptabilidad sensorial y en menor medida las extinciones específicas (K_{232} , K_{270} y K_{280}). Mientras el contenido de hidroperóxidos es el parámetro que evoluciona de forma más clara durante el almacenamiento y se ve afectado de forma evidente por las diferentes condiciones tecnológicas, la aceptabilidad sensorial es el parámetro que marca de la vida útil del producto y se encuentra especialmente afectado por el tiempo de almacenamiento.

En la Tabla 87, donde se presentan los coeficientes de correlación obtenidos entre los parámetros determinados en la fracción lipídica del producto recién frito y los determinados a los 4 y 8 meses de almacenamiento para la empresa 1, se observa que el porcentaje de polímeros de los triacilglicerolos en el producto recién elaborado se correlaciona con las Ks del producto frito a 4 y 8 meses, observándose un aumento del grado de correlación a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento. Estos resultados concuerdan con los del apartado anterior puesto que de acuerdo con estudios anteriores (Pérez-Camino y col.,

1991; Jorge y col., 1996; Sebedio y col., 1990; Houhoula y col., 2003) y resultados de este mismo trabajo, el contenido de polímeros de los TG en el producto recién elaborado es similar al aceite de fritura y depende principalmente de su absorción por parte de la matriz que se somete a fritura (patata).

Por otro lado, el contenido de hidroperóxidos lipídicos determinados mediante el método colorimétrico del naranja de xilenol en el producto recién elaborado se correlaciona con las Ks y el contenido de hidroperóxidos del producto a los 4 y 8 meses de almacenamiento (Tabla 87), y consecuentemente, en las condiciones ensayadas, pueda predecir la evolución de la oxidación del producto frito. La evolución paralela entre las Ks y el contenido de hidroperóxidos lipídicos en el producto frito almacenado durante diferentes periodos de tiempo ya se había puesto de manifiesto anteriormente al analizar correlaciones entre los resultados obtenidos para los parámetros de alteración determinados en el producto frito (Tablas 79-80).

En la empresa 1, la aceptabilidad sensorial a los 4 y 8 meses de almacenamiento no se correlaciona con los parámetros de alteración determinados en el producto recién frito, similar comportamiento se observó al relacionar los parámetros determinados en el medio de fritura y la aceptabilidad sensorial del producto frito a los diferentes tiempos de almacenamiento (Tablas 81-83).

La Tabla 88 presenta las correlaciones obtenidas para la empresa 2, donde los resultados difieren sensiblemente de los obtenidos en la empresa 1, ya que es un producto que ha sido frito en aceite de soja que presenta un mayor contenido de ácidos grasos insaturados, y por tanto, mayor susceptibilidad a la oxidación. El porcentaje de polímeros en el producto recién elaborado presenta una correlación altamente significativa ($p \leq 0,01$) con la K_{232} a 4 y 8 meses de almacenamiento. Además esta misma determinación presenta una correlación negativa con la aceptabilidad sensorial a los 4 meses de almacenamiento ($r = -0,585$; $p = 0,046$) y con el contenido de hidroperóxidos a los 8 meses de almacenamiento.

Estos resultados concuerdan con los del apartado anterior, donde se observó que el porcentaje de polímeros de los TG del medio de fritura era capaz de predecir la evaluación de la calidad del producto frito durante su almacenamiento.

En la empresa 2, contrariamente a lo que sucedió en la empresa 1, el contenido de hidroperóxidos lipídicos del producto frito recién elaborado solamente se correlaciona con el contenido de hidroperóxidos del producto frito a los 4 y 8 meses de almacenamiento. Por tanto, este contenido únicamente permite predecir la tendencia evolutiva del contenido de hidroperóxidos durante el almacenamiento del producto frito.

En la empresa 2, el índice de p-anisidina determinado en el producto recién frito presenta una elevada correlación ($p \leq 0,01$) con la K_{232} determinada en el producto frito a los 4 y 8 meses de almacenamiento, y en menor medida, con la determinación del contenido de hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el naranja de xilenol a los 8 meses de almacenamiento ($r=0,652$; $p=0,030$). Por tanto, presenta correlación con los 2 parámetros químicos que evolucionan de forma más evidente en el producto frito con el tiempo, como ya se ha comentado anteriormente. Además, el índice de p-anisidina determinado en el producto recién elaborado es el único que presenta una correlación negativa y estadísticamente significativa con la aceptabilidad sensorial a los 4 y 8 meses de almacenamiento, aumentando el grado de correlación a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento, siendo este índice químico el único que presenta correlaciones significativas con la aceptabilidad sensorial para ambos tiempos de almacenamiento. En las condiciones de fritura de la empresa 2, donde se presenta un mayor grado de oxidación, el índice de p-anisidina medido en el producto recién elaborado se presenta como un buen parámetro para predecir la evolución de la calidad del producto a lo largo del tiempo de almacenamiento. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos en el apartado anterior para la empresa 2, donde se consideró que el índice de p-anisidina del medio de fritura era un buen parámetro para predecir la estabilidad oxidativa y aceptabilidad del producto frito y, consecuentemente, de su vida útil.

Tabla 87. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en la fracción lipídica extraída de patatas fritas en mezcla de oleína de palma/ aceite de girasol (60:40, v/v) recién elaborados y almacenados durante 4 y 8 meses.

Patatas recién fritas										
$C_{18:2n-6}/C_{16:0}$	K_{232}	K_{270}	K_{280}	IA _n	POL	DG	NX	AS	Patatas almacenadas 4 meses	
									K_{232}	K_{270}
$r=0,668^{**}$ p(0,018) n=12	$r=0,619^{*2}$ p(0,032) n=12	$r=0,194$ p(0,545) n=12	$r=0,124$ p(0,701) n=12	$r=0,387$ p(0,213) n=12	$r=0,564$ p(0,056) n=12	$r=-0,803^{**}$ p(0,002) n=12	$r=0,744^{**}$ p(0,006) n=12	$r=-0,468$ p(0,125) n=12	K_{232}	K_{270}
$r=0,574$ p(0,051) n=12	$r=0,421$ p(0,173) n=12	$r=0,207$ p(0,518) n=12	$r=0,111$ p(0,732) n=12	$r=0,436$ p(0,157) n=12	$r=0,698^{*}$ p(0,012) n=12	$r=-0,556$ p(0,060) n=12	$r=0,634^{*}$ p(0,027) n=12	$r=0,195$ p(0,544) n=12	K_{270}	K_{280}
$r=0,513$ p(0,088) n=12	$r=0,394$ p(0,205) n=12	$r=0,186$ p(0,563) n=12	$r=0,096$ p(0,768) n=12	$r=0,385$ p(0,217) n=12	$r=0,640^{*}$ p(0,025) n=12	$r=-0,509$ p(0,091) n=12	$r=0,610^{*}$ p(0,035) n=12	$r=0,218$ p(0,495) n=12	K_{280}	NX
$r=0,784^{**}$ p(0,003) n=12	$r=0,475$ p(0,119) n=12	$r=0,056$ p(0,864) n=12	$r=-0,040$ p(0,902) n=12	$r=0,329$ p(0,296) n=12	$r=0,749^{**}$ p(0,005) n=12	$r=-0,698^{*}$ p(0,012) n=12	$r=0,870^{**}$ p(<0,001) n=12	$r=0,231$ p(0,471) n=12	NX	AS
$r=0,247$ p(0,439) n=12	$r=-0,156$ p(0,628) n=12	$r=-0,345$ p(0,272) n=12	$r=-0,391$ p(0,208) n=12	$r=-0,156$ p(0,629) n=12	$r=0,107$ p(0,740) n=12	$r=-0,159$ p(0,622) n=12	$r=0,528$ p(0,078) n=12	$r=0,519$ p(0,084) n=12	AS	
$r=0,809^{**}$ p(0,001) n=12	$r=0,566$ p(0,055) n=12	$r=0,133$ p(0,680) n=12	$r=0,055$ p(0,864) n=12	$r=0,367$ p(0,240) n=12	$r=0,689^{*}$ p(0,013) n=12	$r=-0,741^{**}$ p(0,006) n=12	$r=0,761^{**}$ p(0,004) n=12	$r=0,156$ p(0,628) n=12	K_{232}	K_{270}
$r=0,751^{**}$ p(0,005) n=12	$r=0,576$ p(0,050) n=12	$r=0,408$ p(0,188) n=12	$r=0,306$ p(0,334) n=12	$r=0,559$ p(0,059) n=12	$r=0,814^{**}$ p(0,001) n=12	$r=-0,701^{*}$ p(0,011) n=12	$r=0,559$ p(0,059) n=12	$r=-0,072$ p(0,824) n=12	K_{270}	K_{280}
$r=0,727^{**}$ p(0,007) n=12	$r=0,564$ p(0,056) n=12	$r=0,408$ p(0,188) n=12	$r=0,307$ p(0,331) n=12	$r=0,535$ p(0,073) n=12	$r=0,794^{**}$ p(0,002) n=12	$r=-0,680^{*}$ p(0,015) n=12	$r=0,541$ p(0,069) n=12	$r=-0,079$ p(0,807) n=12	K_{280}	NX
$r=0,769^{**}$ p(0,003) n=12	$r=0,516$ p(0,086) n=12	$r=0,042$ p(0,898) n=12	$r=-0,024$ p(0,940) n=12	$r=0,272$ p(0,393) n=12	$r=0,589^{*}$ p(0,044) n=12	$r=-0,720^{**}$ p(0,008) n=12	$r=0,774^{**}$ p(0,003) n=12	$r=0,268$ p(0,400) n=12	NX	AS
$r=0,399$ p(0,199) n=12	$r=0,133$ p(0,679) n=12	$r=-0,147$ p(0,648) n=12	$r=-0,192$ p(0,549) n=12	$r=0,048$ p(0,882) n=12	$r=0,164$ p(0,611) n=12	$r=-0,364$ p(0,245) n=12	$r=0,567$ p(0,054) n=12	$r=0,453$ p(0,139) n=12	AS	

¹ $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$ (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), K_{232} , K_{270} , K_{280} (extinción específica a la longitud de onda), IA_n (índice de p-anisidina), POL (% polímeros), DG (% diacilglicérols), NX (contenido en hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranja de xileno), AS (aceptabilidad sensorial).

² r , coeficiente de correlación de Pearson; p (grado de significación); n, número de muestras; * $p \leq 0,05$; ** $p \leq 0,01$.

Tabla 88. Coeficientes de correlación de Pearson entre los parámetros determinados en la fracción lipídica extraída de patatas fritas en aceite de soja recién elaborados y almacenados durante 4 y 8 meses.

Patatas recién fritas										
$C_{18:2n-6}/C_{16:0}$	K_{232}	K_{270}	K_{280}	IAN	POL	DG	NX	AS		
$r=0,249^2$ $p(0,434)$ $n=12$	$r=0,418$ $p(0,176)$ $n=12$	$r=-0,108$ $p(0,737)$ $n=12$	$r=-0,169$ $p(0,599)$ $n=12$	$r=0,731^{**}$ $p(0,007)$ $n=12$	$r=0,839^{**}$ $p(0,001)$ $n=12$	$r=0,439$ $p(0,153)$ $n=12$	$r=0,362$ $p(0,247)$ $n=12$	$r=0,021$ $p(0,949)$ $n=12$	K_{232}	Patatas almacenadas 4 meses
$r=0,195$ $p(0,544)$ $n=12$	$r=0,022$ $p(0,947)$ $n=12$	$r=-0,532$ $p(0,075)$ $n=12$	$r=-0,597^*$ $p(0,040)$ $n=12$	$r=0,470$ $p(0,123)$ $n=12$	$r=0,448$ $p(0,144)$ $n=12$	$r=0,268$ $p(0,400)$ $n=12$	$r=0,174$ $p(0,588)$ $n=12$	$r=0,063$ $p(0,846)$ $n=12$	K_{270}	
$r=0,183$ $p(0,569)$ $n=12$	$r=-0,055$ $p(0,866)$ $n=12$	$r=-0,596^*$ $p(0,041)$ $n=12$	$r=-0,655^*$ $p(0,021)$ $n=12$	$r=0,379$ $p(0,225)$ $n=12$	$r=0,354$ $p(0,259)$ $n=12$	$r=0,266$ $p(0,404)$ $n=12$	$r=0,142$ $p(0,661)$ $n=12$	$r=0,136$ $p(0,674)$ $n=12$	K_{280}	
$r=0,455$ $p(0,137)$ $n=12$	$r=0,062$ $p(0,847)$ $n=12$	$r=-0,496$ $p(0,101)$ $n=12$	$r=-0,509$ $p(0,091)$ $n=12$	$r=0,049$ $p(0,880)$ $n=12$	$r=0,478$ $p(0,124)$ $n=12$	$r=0,392$ $p(0,207)$ $n=12$	$r=0,666^*$ $p(0,018)$ $n=12$	$r=0,410$ $p(0,186)$ $n=12$	NX	
$r=0,120$ $p(0,711)$ $n=12$	$r=-0,068$ $p(0,835)$ $n=12$	$r=-0,019$ $p(0,952)$ $n=12$	$r=0,030$ $p(0,926)$ $n=12$	$r=-0,608^*$ $p(0,036)$ $n=12$	$r=-0,585^*$ $p(0,046)$ $n=12$	$r=-0,196$ $p(0,673)$ $n=12$	$r=-0,136$ $p(0,133)$ $n=12$	$r=0,460$ $p(0,133)$ $n=12$	AS	
$r=0,094$ $p(0,772)$ $n=12$	$r=0,547$ $p(0,066)$ $n=12$	$r=0,384$ $p(0,218)$ $n=12$	$r=0,313$ $p(0,321)$ $n=12$	$r=0,920^{**}$ $p(<0,001)$ $n=12$	$r=0,924^{**}$ $p(<0,001)$ $n=12$	$r=0,179$ $p(0,578)$ $n=12$	$r=0,207$ $p(0,519)$ $n=12$	$r=0,397$ $p(0,201)$ $n=12$	K_{232}	
$r=-0,469$ $p(0,124)$ $n=12$	$r=0,089$ $p(0,784)$ $n=12$	$r=0,363$ $p(0,246)$ $n=12$	$r=0,316$ $p(0,317)$ $n=12$	$r=0,572$ $p(0,052)$ $n=12$	$r=0,469$ $p(0,124)$ $n=12$	$r=0,031$ $p(0,925)$ $n=12$	$r=-0,286$ $p(0,368)$ $n=12$	$r=-0,584^*$ $p(0,046)$ $n=12$	K_{270}	
$r=-0,504$ $p(0,095)$ $n=12$	$r=0,038$ $p(0,907)$ $n=12$	$r=0,362$ $p(0,310)$ $n=12$	$r=0,321$ $p(0,021)$ $n=12$	$r=0,507$ $p(0,093)$ $n=12$	$r=0,401$ $p(0,196)$ $n=12$	$r=0,025$ $p(0,939)$ $n=12$	$r=-0,331$ $p(0,294)$ $n=12$	$r=-0,562$ $p(0,057)$ $n=12$	K_{280}	Patatas almacenadas 8 meses
$r=0,273$ $p(0,391)$ $n=12$	$r=0,324$ $p(0,305)$ $n=12$	$r=0,213$ $p(0,506)$ $n=12$	$r=0,138$ $p(0,669)$ $n=12$	$r=0,652^*$ $p(0,021)$ $n=12$	$r=0,624^*$ $p(0,030)$ $n=12$	$r=0,002$ $p(0,996)$ $n=12$	$r=0,783^{**}$ $p(0,003)$ $n=12$	$r=-0,264$ $p(0,407)$ $n=12$	NX	
$r=0,263$ $p(0,409)$ $n=12$	$r=-0,176$ $p(0,584)$ $n=12$	$r=0,143$ $p(0,659)$ $n=12$	$r=0,188$ $p(0,558)$ $n=12$	$r=-0,599^{**}$ $p(0,040)$ $n=12$	$r=-0,547$ $p(0,065)$ $n=12$	$r=-0,257$ $p(0,421)$ $n=12$	$r=0,076$ $p(0,813)$ $n=12$	$r=0,227$ $p(0,478)$ $n=12$	AS	

¹ $C_{18:2n-6}/C_{16:0}$ (cociente ácido linoleico/ácido palmítico), K_{232} , K_{270} , K_{280} (extinción específica a la longitud de onda), IAN (índice de peroxidación), POL (% polímeros), DG (% diacilglicerol), NX (contenido en hidroperóxidos lipídicos medidos mediante el método del naranja de xileno), AS (aceptabilidad sensorial).

² r , coeficiente de correlación de Pearson; p (grado de significación); n , número de muestras; * $p \leq 0,05$; ** $p \leq 0,01$.

