



Universidad Veracruzana

**UNIVERSIDAD VERACRUZANA
INSTITUTO DE CIENCIAS BASICAS**



**EFFECTO PROTECTOR DE LA OLEORRESINA DE CHILE PIQUÍN (*Capsicum
annuum* var. *glabriusculum*) EN ACEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEN DURANTE SU
OXIDACIÓN TÉRMICA**

Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ciencias Alimentarias

Presenta:

I.Q. Ricardo Antonio Silva Villanueva

Director:

Dr. Ebner Azuara Nieto

Xalapa, Ver.

Julio, 2016.



La presente tesis titulada

"Efecto protector de la oleoresina de chile piquín (*Capsicum annum* var. *Glabriusculum*) en aceite de oliva extra virgen durante su oxidación térmica"

Realizada por el

I.Q. RICARDO ANTONIO SILVA VILLANUEVA

Ha sido aprobada por el comité de evaluación de tesis, y aceptada como requisito parcial para la obtención del grado de:

Maestro en Ciencias Alimentarias

Otorgando su autorización como jurado para ser presentada y defendida oralmente el 06 de julio de 2016.

Dra. Maribel Jiménez Fernández

Dra. Rosa Isela Guzmán Gerónimo

Dra. Elia Nora Aquino Bolaños

DEDICATORIAS

Quiero dedicar este trabajo a mi madre, Cecilia Raquel Villanueva Palacios, y aprovecharé este espacio para agradecer todo el cariño, amor y apoyo que incondicionalmente me brindó durante su vida. Tu fuerza me impulsó para alcanzar esta meta, tu fortaleza y templanza son ahora mi inspiración para seguir adelante y tratar de ser mejor día a día. Agradezco todas tus enseñanzas, toda tu dulzura, y lo único que espero es poder honrarte por el resto de mi vida. Te amo con toda mi alma mamá, cuando nos volvamos a ver platicaremos sobre cómo me fue en mi examen de titulación de maestría. Yo sé que estarás ahí conmigo y estarás muy orgullosa. Esto es para ti, ma... Te llevo en mi corazón.

De la misma manera, quiero dedicar este trabajo a mi padre, Julio Antonio Silva Báez, a mis hermanas, Laura Cecilia Silva Villanueva y Esperanza Raquel Silva Villanueva y a mi abuela, Raquel Palacios Texon. Su ayuda, motivación y cariño han sido fundamentales para lograr mis objetivos, volviéndose pilares primordiales en mi vida. No tengo palabras para agradecer todo lo que hacen por mi. Los amo familia.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Instituto de Ciencias Básicas de la Universidad Veracruzana y a su programa de Maestría en Ciencias Alimentarias por la oportunidad que me brindaron. A todos los doctores que laboran impartiendo clases, realizaron tareas de investigación y apoyando a los estudiantes que llegamos a este instituto. A mi director de tesis, el Dr. Ebner Azuara Nieto, por todo su apoyo, al igual que a mis sinodales, la Dra. Elia Nora Aquino Bolaños, la Dra. Maribel Jiménez Fernández y la Dra. Rosa Isela Guzmán Gerónimo. De la misma manera quisiera mencionar a la Dra. Guiomar Melgar, al Dr. Micloth López del Castillo y al Dr. Josué Cortés Zárate, agradeciendo todos sus consejos y apoyo.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por permitirme ser parte de su programa de becarios.

Y no menos importante, agradezco a todas las personas que conocí en el Instituto de Ciencias Básicas. A mis compañeros de laboratorio, a todos aquellos que durante estos años me ayudaron con mis actividades diarias, aquellas personas con las cuales compartí risas y alegrías, así como también tristezas. A mis compañeros de generación: Lau, Anny, Vero, Diego y Rafa, a los cuales estimo mucho y recuerdo con mucho cariño. A todas las personas que me brindaron su amistad, muchísimas gracias.

ÍNDICE

ÍNDICE DE CUADROS	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
RESUMEN	X
SUMMARY	XI
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	3
2.1 Freído	3
2.2 Grasas y aceites que se utilizan para freír	4
2.3 Reacciones químicas durante el freído	8
2.3.1 Oxidación	8
2.3.2 Polimerización	11
2.3.3 Hidrólisis	12
2.3.4 Reacciones térmicas	13
2.4 Tiempo y temperatura de calentamiento	15
2.5 Procesos para evitar la oxidación de aceites y grasas	17
2.5.1 Reducción de oxígeno disuelto en el aceite	17
2.5.2 Hidrogenación de ácidos grasos insaturados.	17
2.5.3 Adición de antioxidantes	18
2.5.3.1 Antioxidantes de síntesis	18
2.5.3.2 Antioxidantes de origen natural	20
2.6 Aceite de oliva extra virgen	22
2.6.1 Proceso de obtención del aceite de oliva extra virgen	23
2.6.2 Aspectos nutricionales del aceite de oliva extra virgen	25
2.7 Preparación de aceite de oliva saborizado con hierbas, plantas aromáticas y/o condimentos.	26
2.8 Chile piquín o chiltepín (<i>Capsicum annum var. glabriusculum</i>)	27
2.8.1 Principales compuestos activos en <i>Capsicum spp</i>	29
2.8.1.1 Capsaicinoides	29
2.8.1.2 Compuestos fenólicos	32
2.8.1.3 Carotenoides	35
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	38
4. OBJETIVOS E HIPÓTESIS	39
4.1 Objetivo general	39
4.2 Objetivos específicos	39
4.3 Hipótesis.....	39
5. MATERIAL Y MÉTODOS	40
5.1 Diagrama experimental	40
5.2 Equipo y reactivos	41
5.3 Material biológico	42

5.3.1 Chile piquín	42
5.3.2 Aceite de oliva extra virgen	43
5.4 Métodos.....	43
5.4.1 Elaboración de la oleorresina de chile piquín.....	43
5.4.2 Cinéticas de oxidación térmica.....	44
5.4.3 Determinación de la oxidación lipídica por el índice de peróxido.....	44
5.4.4 Ajuste matemático de generación y extinción de peróxidos.	45
5.4.5 Cinéticas y mediciones de cambio de color en el aceite con y sin oleorresina de chile piquín.	47
5.4.6 Perfil de ácidos grasos.	49
5.4.6.1 Transesterificación en frío con solución metanólica de hidróxido de potasio y análisis por CG-EM.	49
5.4.7 Cuantificación de carotenoides totales en oleorresina de chile piquín por espectrofotometría UV-vis.....	50
5.4.8 Análisis estadístico.....	51
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
6.1 Variación del índice de peróxidos en aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de chile piquín, a diferentes tiempos de calentamiento y a diferentes temperaturas de estudio (180, 200 y 220 °C).....	52
6.2 Variación del índice de peróxidos en aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín, a diferentes tiempos de calentamiento y a diferentes temperaturas de estudio (180, 200 y 220 °C).....	54
6.3 Efecto protector de la oleorresina de chile piquín en la oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen a diferentes temperaturas y tiempos de calentamiento.....	56
6.4 Variaciones de parámetros de color de la escala CIELab en las cinéticas de oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín.....	58
6.5 Variaciones de cromaticidad (C*) y ángulo matiz (h°) en las cinéticas de oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín calentado a 180, 200 y 220 °C durante 120 minutos.	66
6.6 Variaciones de coordenadas de cromaticidad en las cinéticas de oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín.....	71
6.7 Contenido de carotenoides totales en aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín.	76
6.8 Ajuste del modelo matemático de formación y degradación de peróxidos en la oxidación lipídica de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín.	78
6.9 Composición de ácidos grasos durante la oxidación térmica en muestras de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín.	88
7. CONCLUSIONES	92
8. BIBLIOGRAFÍA	94
9. APÉNDICE.....	115

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Tipo de freído.....	3
Cuadro 2. Comparación de grasas alimentarias con base en su composición de grasas saturadas, poliinsaturadas y monoinsaturadas.....	8
Cuadro 3. Compuestos agregados a los aceites y su efecto producido.....	21
Cuadro 4. Cambios de color del aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de chile piquín a través de los tiempos y temperaturas de estudio.....	59
Cuadro 5. Cambios de color del aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín a través de los tiempos y temperaturas de estudio.....	62
Cuadro 6. Variaciones de ángulo matiz (h°) en las cinéticas de oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín calentado a 180, 200 y 220 °C durante 120 minutos.....	69
Cuadro 7. Variaciones de cromaticidad (C^*) en las cinéticas de oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín calentado a 180, 200 y 220 °C durante 120 minutos.....	70
Cuadro 8. Carotenoides totales en muestras de aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín a temperatura ambiente, 180, 200 y 220 °C en 0 y 120 minutos de calentamiento.....	77
Cuadro 9. Valores de los parámetros obtenidos mediante el ajuste de la ecuación matemáticas a las curvas de generación y degradación de peróxidos en el aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín.....	86
Cuadro 10. Composición de ácidos grasos (expresada en % total de ácidos grasos) del aceite de oliva sin oleorresina de chile piquín calentado a diferentes temperaturas.....	89
Cuadro 11. Composición de ácidos grasos (expresada en % total de ácidos grasos) del aceite de oliva con oleorresina de chile piquín calentado a diferentes temperaturas.....	91

Cuadro 12. Valores obtenidos de índice de peróxidos durante las cinéticas de oxidación térmica del aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín calentado a 180 200 y 220 °C.....	115
Cuadro 13. Valores obtenidos de la coordenada CIELab (L*) durante las cinéticas de cambio de color del aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín calentado a 180 200 y 220 °C.....	116
Cuadro 14. Valores obtenidos de la coordenada CIELab (a*) durante las cinéticas de cambio de color del aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín calentado a 180 200 y 220 °C.....	117
Cuadro 15. Valores obtenidos de la coordenada CIELab (b*) durante las cinéticas de cambio de color del aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín calentado a 180 200 y 220 °C.....	118
Cuadro 16. Valores triestímulo y coordenadas de cromaticidad de aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de chile piquín.	119
Cuadro 17. Valores triestímulo y coordenadas de cromaticidad de aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín.	120

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular de capsaicina.	30
Figura 2. Estructura molecular de dihidrocapsaicina.	30
Figura 3. Estructura química básica de los flavonoides.	34
Figura 4. Diagrama general de trabajo.	40
Figura 5. Variación del índice de peróxidos en aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de chile piquín, a diferentes tiempos de calentamiento y a diferentes temperaturas de estudio (180, 200 y 220 °C).	52
Figura 6. Variación del índice de peróxidos en aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín, a diferentes tiempos de calentamiento y a diferentes temperaturas de estudio (180, 200 y 220 °C).	54
Figura 7. Efecto protector de la oleorresina de chile piquín en la oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen a diferentes temperaturas y tiempos de calentamiento.	56
Figura 8. Efecto protector de la oleorresina de chile piquín contra la oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen a 180, 200 y 220 °C, durante los primeros 15 minutos de calentamiento.	58
Figura 9. Variación de la coordenada L* en aceite sin oleorresina.	60
Figura 10. Variación de la coordenada b* del sistema CIELab en la oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de chile piquín a diferentes temperaturas de estudio durante 120 minutos de calentamiento.	61
Figura 11. Variación de la coordenada L* del sistema CIELab en la oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín a diferentes temperaturas de estudio durante 120 minutos de calentamiento.	64
Figura 12. Variación de la coordenada a* del sistema CIELab.	65
Figura 13. Ángulo matiz y espectro visible.	68

Figura 14. Cambio de las coordenadas de cromaticidad durante el calentamiento a 180 °C de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín en 0, 60 y 120 minutos de procesamiento.....	72
Figura 15. Cambio de las coordenadas de cromaticidad durante el calentamiento a 200 °C de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín en 0, 60 y 120 minutos de procesamiento.....	73
Figura 16. Cambio de las coordenadas de cromaticidad durante el calentamiento a 220 °C de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín en 0, 60 y 120 minutos de procesamiento.....	75
Figura 17. Comparación del ajuste matemático realizado a las curvas de generación y degradación de peróxidos en el aceite de oliva con y sin oleorresina de chile piquín a 180 °C.....	79
Figura 18. Comparación del ajuste matemático realizado a las curvas de generación y degradación de peróxidos en el aceite de oliva con y sin oleorresina de chile piquín a 200 °C.....	80
Figura 19. Comparación del ajuste matemático realizado a las curvas de generación y degradación de peróxidos en el aceite de oliva con y sin oleorresina de chile piquín a 220 °C.....	82
Figura 20. Ajuste del modelo matemático a las distintas curvas de oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de chile piquín calentado a 180, 200 y 220 °C.....	83
Figura 21. Ajuste del modelo matemático a las distintas curvas de oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín calentado a 180, 200 y 220 °C.....	85

RESUMEN

Actualmente en México la forma más popular de cocinar alimentos es el freído. Es necesario estudiar el uso de nuevas técnicas que protejan a los aceites comestibles de la oxidación térmica durante procesos de freído. El chile se ha utilizado con éxito para retrasar procesos oxidativos en algunos alimentos. En este trabajo se realizaron cinéticas de oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín (*Capsicum annuum* var. *glabriusculum*), basándose en el índice de peróxidos para determinar su grado de oxidación. Se disminuyó la oxidación térmica del aceite de oliva extra virgen durante su calentamiento a altas temperaturas mezclándolo con oleorresina de chile piquín. La oleorresina se obtuvo macerando 50 g de chile piquín con 150 mL de aceite de oliva extra virgen. Para elaborar las cinéticas de oxidación térmica se calentaron 5 g de aceite con y sin oleorresina durante 2 horas, a 180, 200 y 220 °C, después se determinó el índice de peróxidos. También se realizaron cinéticas de cambio de color, perfil de ácidos grasos y cuantificación de carotenoides totales. Para fines de estudio de fenómenos de formación y degradación de compuestos en el aceite durante el proceso de oxidación térmica, se realizó el ajuste de una ecuación matemática la cual describe el comportamiento de generación y extinción de hidroperóxidos durante la oxidación térmica de aceites a lo largo de un tiempo. Los peróxidos se degradaron en todas las temperaturas después de 60 minutos de calentamiento, disminuyendo de 49.12 a 40.74 meq de O₂/kg de aceite en 180 °C, de 40.26 a 30.36 meq de O₂/kg de aceite en 200 °C y de 17.60 a 14.37 meq de O₂/kg de aceite en 220 °C, concluyendo que existió protección por parte de la oleorresina hacia los ácidos grasos del aceite durante su oxidación térmica. El modelo matemático ajustó en todos los casos a los datos experimentales. Los valores de k(T) fueron menores para el aceite con oleorresina a 180 °C. La lectura de coordenadas CIELab, CIE, cromaticidad y ángulo matiz determinaron cambios de tonalidades rojizas a amarillas en el caso del aceite con oleorresina. La cuantificación de carotenoides confirmó la pérdida de estos pigmentos durante el calentamiento del aceite con oleorresina. Por último, el porcentaje de ácido oleico fue menor al final del calentamiento en el aceite sin oleorresina de chile piquín.

Palabras Clave: Oxidación térmica, índice de peróxidos, aceite de oliva extra virgen.

SUMMARY

One of the most popular forms of cooking food in Mexico is frying. It is necessary to study the use of new techniques to protect edible oils from thermal oxidation during frying processes. The chili has been used successfully to delay oxidative processes in some foods. In this work thermal oxidation kinetics of extra virgin olive oil were made, based on the peroxide value to determine their degree of oxidation. Thermal oxidation of extra virgin olive oil decreases during heating at high temperatures when oil was mixed with oleoresin of chili powder, which contains antioxidant compounds. Macerations were made from 50 g of chili powder mixed with 150 mL of extra virgin olive oil. To perform kinetic thermal oxidation, 5 g of olive oil with oleoresin were heated during different processing times (0, 1, 5, 10, 15, 25, 45, 60 and 120 minutes) at different frying temperatures (180, 200 and 220 °C). After heating, the determination of peroxide value was performed. Also kinetics of oil color change at different times and temperatures, a fatty acid profile for oil samples and a quantification of total carotenoids in samples of extra virgin olive oil with oleoresin were performed. A mathematical equation was employed to describe the behavior of generation and extinction of hydroperoxides during thermal oxidation of oils over time. In conclusions, the oleoresin protects the oil fatty acids during thermal oxidation. The mathematical model fitted in all cases to the experimental data. The colour of extra virgin olive oil with oleoresin of chili powder changed from red to yellow. Quantification of carotenoid confirmed the loss of these pigments during heating of the oil with oleoresin. Finally, the percentage of oleic acid was less at the end of heat treatment in the oil without oleoresin of chili powder.

Keywords: Thermal oxidation, peroxide value, extra virgin olive oil.

1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de los años la forma de cocinar nuestros alimentos ha cambiado. Este hecho se encuentra influenciado por el estilo de vida. En México, la preocupación de los consumidores con respecto a la ingesta de aceites y grasas va en aumento. Las enfermedades ligadas con el consumo excesivo de alimentos cocinados en condiciones inapropiadas con aceites y grasas son en la actualidad un problema de salud pública. Durante el calentamiento de los aceites comestibles sus vitaminas liposolubles se degradan y aumenta el número de calorías en los alimentos que se estén cocinando, también se producen reacciones de hidrólisis que favorecen la presencia de ácidos grasos libres los cuales oxidan el aceite, además, durante la oxidación de los aceites comestibles se generan compuestos como hidroperóxidos, radicales libres y ácidos grasos *Trans*. Se ha reconocido que el consumo de alimentos con elevado contenido de compuestos generados durante el freído, como lo son los ácidos grasos *Trans*, afectan de manera negativa la salud. Durante el freído el sabor del aceite cambia, generándose un sabor rancio debido a la presencia de ácidos grasos de cadena corta y además existe la generación de espuma gracias al aumento en la viscosidad del aceite provocada por la polimerización de radicales libres. Hoy en día, la importancia del procesamiento de alimentos cocinándolos con aceites comestibles es un tema relevante.

El consumo de ácidos grasos insaturados como el ácido oleico, linoleico y linolénico, contenidos en los aceites de oliva extra virgen, de soya y de girasol entre otros, tienen efectos benéficos en la salud humana, en la disminución de los niveles de colesterol y triglicéridos, propiedades anticancerígenas y beneficios en el sistema inmunológico (Hasler, 1998). Sin embargo, la oxidación e hidrogenación de estos productos hacen que pierdan características benéficas, convirtiéndolos en un riesgo para la salud.

El aceite de oliva extra virgen consiste mayoritariamente de triacilgliceroles, glicéridos parciales, hidrocarburos, tocoferoles, pigmentos, esteroides, alcoholes, ácidos triperpenoides, compuestos volátiles, compuestos fenólicos, fosfolípidos y proteínas.

Tiene un porcentaje importante de grasas monoinsaturadas, además de poseer un contenido bajo de grasas saturadas en comparación con otros aceites de cocina que se encuentre en el mercado actualmente (Cicerale *et al.*, 2009). El aceite de oliva es un importante elemento dentro de la dieta mediterránea y es reconocido por sus potenciales beneficios a la salud, reduciendo los riesgos de muchas enfermedades. Aunque el aceite de oliva no es la primera opción para el freído de alimentos, su protección y utilización en estos procesos resulta interesante por todos los beneficios que aporta. Por todo lo mencionado anteriormente, es importante considerar el consumo de aceite de oliva extra virgen y su potencial uso en procesos de freído de alimentos típicos mexicanos, para aumentar la calidad nutricional de estos y además mejorar la salud de los consumidores al cocinar sus alimentos con este aceite.

En el proceso de freído, el aceite se oxida al exponerse a altas temperaturas durante tiempos prolongados, provocando la formación de compuestos secundarios que deterioran la calidad del mismo, esto puede dar como consecuencia una pérdida de sus propiedades sensoriales e incluso, poner en riesgo la salud del consumidor.

Es necesario proteger a nuestros alimentos de cualquier tipo de deterioro que puedan sufrir, para consumirlos de manera segura evitando enfermedades causadas por un mal tratamiento al cocinarlos. Por esta razón nuestra investigación se centró en la protección lipídica durante el proceso de calentamiento severo, tratando de reducir la oxidación térmica del aceite de oliva extra virgen con ayuda de antioxidantes naturales provenientes del chile piquín (*Capsicum annuum* var. *glabriusculum*) y de este modo reducir la formación de compuestos que deterioran la calidad del aceite.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Freído

El freído es uno de los métodos de cocción más populares entre la población de México. Durante el freído se modifica la superficie del producto cuando se somete a altas temperaturas en presencia de aceite o grasa, dándole al alimento sabor, color y texturas muy características (Valenzuela y Morgado, 2007). El freído es considerado un método de secado o deshidratación donde se elimina de forma parcial o total el agua en forma de vapor contenida en un alimento. Durante el freído se produce pérdida de nutrientes en el alimento por las elevadas temperaturas, la capa externa del alimento sufre deshidratación parcial y se producen reacciones de Maillard.

Existen diversos factores que determinarán la calidad del proceso de freído. Algunos de ellos son: la temperatura, el origen y la calidad del aceite de freído, la superficie del producto (forma y tamaño), procesos de pre-freído, tratamientos de post-freído, tiempo de cocción y el tipo de freído. Villa en 2004, clasificó 3 tipos de freído enlistados en el Cuadro 1.

Cuadro 1. Tipo de freído.

Doméstico: <ul style="list-style-type: none">• Sartén• Plancha
Comercial: <ul style="list-style-type: none">• Inmersión• Plancha
Industrial: <ul style="list-style-type: none">• Por cargas• Continuo (por inmersión)

(Villa, 2004)

Durante el freído ocurren varios cambios químicos y físicos, incluyendo gelatinización del almidón en tubérculos o frutas con alto contenido de almidón como plátano, papa y camote; así como desnaturalización proteica, vaporización del agua, formación de la corteza, cambios microestructurales y la oxidación del aceite (Moreira, 2001). Este último es provocado por la exposición del aceite a diversos factores como altas temperaturas, oxígeno, luz, agua en los alimentos y presencia de metales que catalizan la oxidación. En adición a la transferencia de calor se lleva a cabo una transferencia de masa. Esta es una característica del movimiento del aceite dentro del producto y el movimiento del agua en forma de vapor del producto hacia el aceite (Litwinienko y Kasprzycka-Guttman, 1998).

A pesar de la frecuente utilización del proceso de freído en la preparación diaria de alimentos, el método tiene ciertos inconvenientes como lo son la pérdida de ciertas propiedades nutritivas y organolépticas en productos termolábiles tales como alteraciones en el color o sabor (Nicoletti *et al.*, 2001).

2.2 Grasas y aceites que se utilizan para freír

Existen muchos tipos de aceites y grasas para freír. Un aceite que se ocupa para freír debe tener importantes características como alta estabilidad oxidativa, punto de humo alto, bajo espumado, bajo punto de fusión, sabor suave y alto valor nutritivo (Appelqvist, 1997). Las unidades básicas de las que están compuestas las grasas comestibles son denominados ácidos grasos. Los ácidos grasos son moléculas formadas por una cadena hidrocarbonada de longitud variable, casi siempre abierta y no ramificada y un grupo carboxilo (COOH) que le da a la molécula las características ácidas; de ahí la denominación de ácidos orgánicos o ácidos carboxílicos. Se clasifican en 2 grupos dependiendo del número de dobles enlaces que estos tengan: ácidos grasos saturados e insaturados. Los ácidos grasos saturados poseen todos sus enlaces sencillos. Tienen la función principal de suministrar energía al organismo y son sólidos a temperatura ambiente. Los ácidos grasos insaturados son líquidos a temperatura ambiente y dependiendo del número de dobles enlaces que presenten pueden ser monoinsaturados o poliinsaturados (Fennema, 1993; Garritz y Chamizo, 1998).

La relación entre ácidos grasos monoinsaturados y poliinsaturados determinan características propias en los distintos aceites comestibles. Desde el punto de vista nutricional, la presencia de ácidos grasos insaturados hace que los aceites sean más adecuados para el freído, sin embargo son más inestables térmicamente debido a que tienen un mayor grado de insaturación. En el aceite de oliva extra virgen la fracción de ácidos grasos monoinsaturados es mayor en comparación con los ácidos grasos poliinsaturados. Esta composición proporciona al aceite de oliva extra virgen una buena resistencia a la oxidación tanto química como biológica en contraste con otros aceites comestibles en los cuales predomina una mayor proporción de ácidos grasos poliinsaturados peroxidables (Boskou, 1996). La ingesta total de grasas que se recomienda consumir comprende un tercio de grasas poliinsaturadas, otro tercio de grasas monoinsaturadas y el tercio restante de grasas saturadas, estas últimas no deben superar el 10% de las calorías de la dieta. Los aceites en los que predominan los ácidos grasos insaturados son mucho más adecuados desde el punto de vista nutricional, pero son inestables, ya que a mayor grado de insaturación son menos estables al efecto de la temperatura (Jacobson, 1991). Los aceites ricos en ácido oleico son relativamente estables a temperaturas de freído debido a su composición de ácidos grasos similar a la del aceite de oliva. Por ejemplo, el aceite de cártamo alto oleico, el cual contiene 82% ácido oleico (C18:1) y 7% ácido linoleico (C18:2). Existen aceites extremadamente ricos en ácido oleico y bajos en ácido linoleico (C18:1 ~ 91% y C18:2 ~ 3%) que tienen aplicaciones limitadas en el freído, ya que cuando este tipo de aceites son calentados a 180 °C es necesaria la presencia del ácido linoleico para producir bajas concentraciones de productos de oxidación los cuales contribuyen significativamente al sabor de los alimentos fritos (Perkins 1996; Hamilton and Perkins 1997; Kochhar 1999). El aceite de girasol alto oleico, el cual contiene 80-82% ácido oleico (C18:1) y 9-11% ácido linoleico (C18:2), es un aceite con una atractiva composición de ácidos grasos, sin embargo, no tiene excelentes resultados cuando se ocupa en procesos de freído, debido a las bajas concentraciones de ciertos compuestos antioxidantes importantes como γ - y δ -tocoferoles.

Todos los aceites y grasas contienen una variedad de componentes como hidrocarburos, esteroides, tocoferoles y pigmentos. Algunos de estos compuestos, por ejemplo, tocoferoles (γ -tocoferol), fosfolípidos, carotenoides, escualeno y ciertos esteroides (Δ^5 -avenasterol) son benéficos para la estabilidad de los aceites durante el freído (Boskou y Morton 1975, 1976; Gordon y Magos 1983, 1984; Gordon 1989). Se demostró (Yuki *et al.* 1978) que los fosfolípidos, particularmente fosfatidilcolina, inhibe la degradación de tocoferoles y sus dímeros. A su vez, compuestos como sesamolina (precursor antioxidante), sesaminol y sus isómeros, sesamol y sus dímeros (compuestos presentes en el aceite de sésamo), además del orizanol (un grupo de ésteres de ácido ferúlico de esteroides presentes en el aceite de salvado de arroz) han demostrado tener fuertes efectos benéficos y estabilizadores en aceites durante operaciones de freído (Appelqvist 1997; Kochhar 1998).

Durante el freído muchas reacciones químicas se llevan a cabo debido a las altas temperaturas involucradas. Estas se pueden agrupar en reacciones de oxidación, polimerización e hidrólisis (Blumenthal 1991; Chang *et al.* 1978; Fritsch 1981; White 1991). Algunos factores que afectan el grado de oxidación de los aceites de freído son: temperatura, exposición de la superficie con el aire, presencia de agentes pro-oxidantes (por ejemplo metales, en especial cobre o hierro) la calidad y el tipo de aceite, el tipo de alimento a freír y la presencia de antioxidantes. La reacción del agua proveniente de los alimentos con el aceite produce ácidos grasos libres (FFAs) y glicéridos parciales. A su vez, la alta acidez provocada por estos compuestos generados durante el freído disuelve más oxígeno, promoviendo la oxidación del aceite (Tyagi y Vasishta, 1996)

El aceite caliente es potencialmente una amenaza y debe tratarse con cuidado. Por ejemplo, si se genera un espumado excesivo la fuente de calentamiento debe apagarse para evitar el riesgo de incendio. El espumado excesivo puede deberse a diversos motivos como descomposición del aceite, calentamiento rápido, contacto con cobre o latón, freír alimentos con excesiva humedad y por la presencia de residuos de jabón o detergente en las freidoras (Rossell, 1998).

El tipo de aceite seleccionado y el tiempo que el aceite es utilizado para freír afectan el sabor de los alimentos fritos y subsecuentemente su vida útil. Los aceites para freír se

degradan cuando se utilizan continuamente. Por lo tanto, un adecuado aceite para freír debe tener muy pocos componentes perjudiciales, por ejemplo ácidos grasos libres, metales traza, etc. También debe tener alta estabilidad oxidativa (resistencia a descomponerse) durante el uso continuo. El aceite para freír ideal debe ser bajo en ácidos grasos saturados, debe contener concentraciones muy altas de ácido oleico (75-85%), concentraciones bajas de ácido linoleico y concentraciones muy bajas de ácido linolénico (<0.2%) (Fritsch, 1981). En el Cuadro 2 se muestra el porcentaje de grasas saturadas, grasas poliinsaturadas (ácidos linoleico y α -linolénico) y grasas monoinsaturadas (ácido oleico) en distintos aceites y grasas comestibles como mantequilla, aceite de girasol, aceite de soya, aceite de oliva, etc. La vida útil de este tipo de aceites puede ser mejorada con la adición balanceada de componentes antioxidantes naturales no-volátiles, los cuales sean efectivos a temperaturas de freído. Ejemplos de antioxidantes con estas características son: Δ^5 -avenasterol, γ -tocoferol, orizanol, compuestos antioxidantes del romero, sesamolina, capsaicina y compuestos relacionados. (Gordon y Magos, 1984)

Normalmente, los aceites menos estables son hidrogenados para mejorar su estabilidad oxidativa y poder ser utilizados en industrias y sectores de comida rápida. Sin embargo, cantidades considerables de *Trans* e isómeros posicionales de ácidos grasos son formados durante la hidrogenación, los cuales son nutricionalmente indeseables. El consumo de grasas de origen animal o de aceites vegetales hidrogenados está fuera de toda recomendación, debido al riesgo potencial para la salud que significa el consumo de ácidos grasos saturados y con isomería *Trans* (Curb y Reed, 1995). Al respecto, es sabido que los ácidos grasos *Trans* tienen origen biológico y tecnológico; Así, se pueden encontrar en productos como la margarina y la manteca, en aceites de uso doméstico e industrial y en productos horneados o los llamados “antojitos”. En suma, en la industria de los alimentos, los aceites ricos en ácidos grasos monoinsaturados son ideales para el proceso de freído. Entre las características que debe tener un aceite para freído es que no se deteriore por el calor aplicado ya sea en forma continua como es el caso de los procesos industriales o intermitentes, como es el freído casero, que no otorgue sabores y olores indeseables al producto, así como no tenga efectos adversos en la salud.

En los últimos años, se han realizado cambios en los aceites de freído debido a las demandas de los consumidores por alimentos fritos más saludables. Locales y negocios de comida frita en Europa están utilizando productos para freír con un perfil más saludable. Ciertamente, se pueden preparar alimentos fritos más nutritivos con ayuda de aceites con propiedades benéficas, ideales para ser utilizados en procesos de freído (Blumenthal, 1991).

Cuadro 2. Comparación de grasas alimentarias con base en su composición de grasas saturadas, poliinsaturadas y monoinsaturadas.

Aceite de canola	7	21	11	61
Aceite de cártamo	8	14	1	77
Aceite de linaza	9	16	57	18
Aceite de girasol	12	71	1	16
Aceite de maíz	13	57	1	29
Aceite de oliva	15	9	1	75
Aceite de soya (soja)	15	54	8	23
Aceite de cacahuete (maní)	19	33	*	48
Aceite de algodón	27	54	*	19
Manteca de cerdo	43	9	1	47
Aceite de palma	51	10	*	39
Mantequilla	68	3	1	28
Aceite de coco	91	2	7	

GRASAS SATURADAS	GRASAS POLIINSATURADAS	GRASAS MONOINSATURADAS
■	■ Ácido linoleico (un ácido graso omega-6)	■ Ácido oleico (un ácido graso omega-9)
	■ Ácido alfa-linolénico (un ácido graso omega-3)	

*Trazas Contenido de ácidos grasos normalizado a 100 por ciento

(Consejo oleícola internacional, 1997).

2.3 Reacciones químicas durante el freído

2.3.1 Oxidación

La reacción de oxidación tiene lugar en los dobles enlaces o puntos de insaturación en la cadena de ácidos grasos de los aceites y las grasas (Fennema, 1993). La oxidación es la reacción de un aceite o grasa con el oxígeno del aire, y según el alimento es

indeseable ya que la reacción afectará negativamente al sabor de la grasa y del alimento en el cual se usa esta. Se guarda un cuidado considerable durante la fabricación, almacenamiento y utilización de aceites para detener esta reacción una vez iniciada o retardarla tanto como sea posible (Lawson, 1995). En la oxidación de aceites, el mecanismo de reacción comprende 3 etapas: Iniciación, propagación y terminación.



En la fase de iniciación se producen radicales ácido graso ($R\cdot$), provocados por la acción de fotones en las zonas de insaturación de las grasas o aceites, donde se encuentran hidrógenos activados por la influencia de los dobles enlaces adyacentes. Por su distribución electrónica inestable, en la propagación se transforman en dos híbridos de resonancia conjugados más estables en equilibrio que, en presencia de oxígeno, generan los correspondientes radicales hidroperóxidos ($ROO\cdot$); estos a su vez interactúan con un ácido insaturado (RH) y producen dos hidroperóxidos ($ROOH$), además de regenerar ($R\cdot$) que vuelve a entrar a la reacción. Los hidroperóxidos son reactivos, producen nuevos radicales que alimentan la reacción, interaccionan con otras moléculas, se polimerizan e incrementan la viscosidad, se oxidan, sintetizan epóxidos, su ruptura genera aldehídos, cetonas, ácidos y otros compuestos de bajo peso molecular que confieren olores, se deshidratan y sintetizan cetoglicéridos, se ciclan, etc. Después de cierto tiempo la formación de peróxidos es más lenta que su degradación provocando que la concentración decline, sin embargo, la viscosidad aumenta, así como la degradación y la generación de compuestos oloríficos. En la fase de terminación la reacción en cadena se detiene por recombinación de 2 radicales similares que se unen por medio de sus electrones libres (RR) y detienen las reacciones en cadena, generando compuestos estables (Badui, 2006).

Los productos que contienen una proporción más elevada de ácidos grasos insaturados son más propensos a la oxidación que los que contienen cantidades más bajas (Lawson, 1995). Este hecho se debe a la configuración electrónica de los 2 tipos de oxígeno ($^3\text{O}_2$ y $^1\text{O}_2$) los cuales reaccionan de distinta manera con los aceites comestibles. El oxígeno atómico electrofílico no radical reacciona fácilmente con compuestos de alta densidad de electrones como lo son los dobles enlaces de ácidos grasos insaturados (Korycka-Dahl y Richardson, 1978).

La oxidación de los aceites comestibles es influenciada por la composición de los ácidos grasos, el procesamiento del aceite, la energía del calentamiento, exposición a la luz, la concentración y el tipo de oxígeno, ácidos grasos libres, mono- y diacilgliceroles, metales, fosfolípidos, clorofilas, peróxidos, compuestos oxidados térmicamente, pigmentos y antioxidantes (tocoferoles, carotenoides, otros compuestos fenólicos) (Girotti, 1998).

Otros factores que afectan la velocidad de oxidación son:

1. La velocidad a la cual la grasa es absorbida por el alimento.
2. La cantidad de área superficial del aceite que se encuentra expuesta al oxígeno.
3. La presencia de metales como el cobre y el latón que aceleran la oxidación (pro-oxidantes).
4. La presencia de antioxidantes a alta temperatura que retardan la oxidación.
5. La calidad del aceite.

2.3.2 Polimerización

La excesiva oxidación normalmente está acompañada por polimerización. Cuando los aceites y grasas se someten a calentamiento durante el proceso de freído, varios productos de descomposición son formados. Algunos de estos productos son volátiles a temperaturas de freído y tienen muy poca responsabilidad en el desarrollo de polímeros. Dentro de estos compuestos volátiles podemos encontrar peróxidos, monoglicéridos, diglicéridos, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos. Sin embargo los productos de descomposición no volátiles, los cuales incluyen compuestos polares, monómeros (cíclicos y no cíclicos), dímeros, trímeros y otros compuestos de peso molecular alto desencadenan la formación de moléculas muy largas o polímeros (Kim *et al.*, 1999).

Los polímeros son largas moléculas con un intervalo en su peso molecular de 692 a 1600 Daltons y están formados por combinaciones de enlaces $-C-C-$, $-C-O-C$, y $-C-O-O-C$ (Stevenson *et al.*, 1984). Algunos dímeros como el dehidrodímero de linoleato y el dehidrodímero de oleato se han encontrado en el aceite de soya durante su freído a 195 °C. Las estructuras de los dímeros y polímeros contienen grupos hidroperoxi-, epoxi-, hidroxi y carbonilos. Pueden ser acíclicos y cíclicos dependiendo de los procesos de reacción y tipos de ácidos grasos (Cuesta *et al.*, 1993). La formación de dímeros y polímeros depende del tipo de aceite, de la temperatura de freído y del número de repeticiones utilizando el mismo aceite. Entre más se utilice un aceite y la temperatura aumente los niveles de polímeros en los aceites aumentará notoriamente (Cuesta *et al.*, 1993). Los aceites ricos en ácido linolénico son fácilmente polimerizados durante el freído severo que aquellos ricos en ácido oleico (Takeoka *et al.*, 1997).

La generación de compuestos cíclicos en los aceites de freído depende del grado de saturación y la temperatura de freído (Meltzer *et al.*, 1981). La formación de monómeros cíclicos y polímeros incrementan cuando las concentraciones de ácido linolénico son mayores (Rojo y Perkins 1987). Los compuestos cíclicos no son formados en una cantidad significativa hasta que el aceite alcanza la temperatura de 200 a 300 °C.

Los polímeros formados en el freído son ricos en oxígeno. Yoon *et al.* (1988) reportaron que los compuestos poliméricos oxidados aceleraban la oxidación del aceite. Los polímeros aceleran la degradación del aceite y aumentan su viscosidad (Tseng *et al.*, 1966), reducen la transferencia de calor, producen espuma durante el freído y desarrollan un color desagradable en los alimentos. Los polímeros además también causan una alta absorción de aceite hacia los alimentos. Así también, los polímeros son dienos altamente conjugados y producen un residuo marrón en forma de resina en las paredes de las freidoras, donde los aceites y metales tienen contacto con el oxígeno del aire. Este tipo de residuos son normalmente producidos cuando el aceite no libera la humedad y la mantiene retenida, mientras también se va incorporando aire al residuo (Lawson, 1995).

2.3.3 Hidrólisis

La hidrólisis es una reacción que afecta a grasas y aceites debido a la acción de enzimas lipolíticas o humedad. Durante el freído, la reacción es de gran interés debido a los problemas originados por la formación de ácidos grasos libres, los cuales son generados durante esta reacción y causan disminución en el punto de humo del aceite, formación de volátiles y compuestos de sabor indeseables, además de disminuir la tensión interfacial del aceite (Sebedio *et al.*, 1990)

La hidrólisis es la única reacción que descompone la molécula de triglicéridos, formando diglicéridos y ácidos grasos. También, la hidrólisis es la reacción más simple durante el freído (Pérez *et al.*, 1991)

Las diferencias entre niveles de ácidos grasos libres en los aceites y grasas no necesariamente constituyen una diferencia entre un aceite o grasa de buena o mala calidad durante procesos de freído. Los productos producidos durante la hidrólisis son mucho menores en comparación con otros compuestos de degradación, a pesar que el sustrato tenga un alto contenido de agua (Arroyo *et al.*, 1995; Dobarganes *et al.*, 1993).

2.3.4 Reacciones térmicas

Las reacciones térmicas en aceites y grasas comestibles son aquellas que se llevan a cabo sin la participación de oxígeno, generando productos de baja polaridad. Aunque el proceso de freído se realice en presencia de aire, muchos productos de degradación no polares han sido identificados en aceites y grasas usadas, debido a la baja disposición de oxígeno durante el calentamiento a altas temperaturas. Los principales grupos de compuestos encontrados son dímeros de triglicéridos y triglicéridos isoméricos. Dentro de los triglicéridos isoméricos se encuentran principalmente 2 compuestos: los ácidos grasos cíclicos y los ácidos grasos *Trans*. Numerosos ácidos grasos cíclicos son formados en aceites vegetales calentados a altas temperaturas. Son tóxicos, sin embargo los niveles requeridos para producir un efecto fisiológico son mucho mayores que los encontrados en aceites utilizados. Las estructuras cíclicas básicas originadas durante el freído son anillos de ciclohexenilo y ciclopentenilo, derivados de ácido linolénico, además de una variedad de compuestos ciclopentilo, ciclohexilo y ácidos grasos bicíclicos provenientes del ácido linoleico. También, pequeñas cantidades de anillos saturados se han detectado, sugiriendo que ciertos compuestos cíclicos pueden también provenir del ácido oleico (Christie y Dobson, 2000). Información provenientes de diferentes estudios muestra que el contenido de ácidos grasos cíclicos encontrados en aceites de freído utilizados está por debajo de 0.01-0.66% en aceite (Sebedio y Juaneda, 2006).

Por su parte los ácidos grasos *Trans* son ácidos grasos insaturados que tienen en su estructura al menos un doble enlace en configuración *Trans*. Un doble enlace puede cambiar de configuración *Cis a Trans* (isomerización geométrica), o bien puede desplazarse a otra posición de la cadena de carbonos (isomerización posicional). En nutrición se suelen utilizar los términos ácidos grasos *Trans*, grasas *Trans*, ácidos grasos isoméricos o isómeros *Trans* de los ácidos grasos para hacer alusión al componente lipídico de la dieta que contiene este tipo de ácido graso (Boskou *et al.*, 2006).

En la naturaleza la mayor parte de los ácidos grasos se encuentra en conformación *Cis*, sin embargo, en algunos animales puede presentarse una pequeña porción de ellos en configuración *Trans*. Las cantidades más importantes de ácidos grasos *Trans* aparecen en los procesos de hidrogenación parcial de los aceites comestibles para convertirlos en grasas con un punto de fusión más elevado, fundamentalmente margarinas y grasas de repostería. Los ácidos grasos *Trans* representan aproximadamente el 5 % del total de los ácidos grasos en productos vacunos y ovinos, mientras que en las grasas hidrogenadas industrialmente pueden representar más del 50%. Otra fuente importante de ácidos grasos *Trans* son los alimentos fritos con grasas recalentadas. La formación de ácidos grasos *Trans* durante el freído está estrechamente relacionada con la temperatura y el tiempo de uso de la grasa. Observaciones experimentales han encontrado que el calentamiento de las grasas durante 20 minutos a 200, 250 y 300 °C, incrementa la concentración de isómeros *Trans* respecto a los valores iniciales (Chung *et al.*, 2004). Hay pruebas concluyentes de que el consumo de ácidos grasos *Trans* aumenta el riesgo de cardiopatía coronaria y posiblemente aumenta el riesgo de muerte súbita de origen cardíaco y de diabetes mellitus (Mozaffarian *et al.*, 2006). El consumo de ácidos grasos *Trans*, similar a lo que ocurre con los ácidos grasos saturados, incrementa las concentraciones de colesterol LDL; pero a diferencia de estos, no incrementa las concentraciones de colesterol HDL. Evidencias que aún requieren más estudios han encontrado asociaciones entre el consumo de ácidos grasos *Trans* y alteraciones en los sistemas antioxidantes, en los mecanismos de la apoptosis y en la respuesta inflamatoria del organismo. Se han encontrado, además, asociados al desarrollo y evolución de algunos tipos de cáncer, así como a alteraciones en el embarazo, bajo peso al nacer e infertilidad femenina (Eckel *et al.*, 2007). Los efectos de los ácidos grasos *Trans* que hasta el momento se describen pueden ser explicados por varios hechos. Los ácidos grasos *Trans* al tener una estructura mucho más lineal que los ácidos grasos insaturados, casi comparable con la de los saturados, se empaquetan mucho mejor en las membranas biológicas que como lo hacen los ácidos grasos insaturados, lo cual origina una mayor rigidez y menor permeabilidad y posiblemente interfieran con las funciones, señalizaciones e interacciones entre las diferentes proteínas de membrana. Por otro lado, los ácidos grasos *Trans* inhiben

competitivamente las enzimas elongasas y desaturasas alterando el metabolismo de los eicosanoides, y su consumo elevado puede exacerbar las manifestaciones derivadas de la deficiencia de ácidos grasos poliinsaturados (Mozaffarian *et al.*, 2004). Más recientemente se ha encontrado que los ácidos grasos *Trans* pueden limitar la expresión de los genes de la lipasa lipoproteica y del receptor nuclear PPAR (receptor activado del proliferador de peroxisomas). El producto de ambos genes está involucrado profundamente en el metabolismo lipídico y de las lipoproteínas (Ozilgen y Ozilgen, 1990).

2.4 Tiempo y temperatura de calentamiento

El tiempo de fritura aumenta el contenido de ácidos grasos libres (Mazza y Qi, 1992), compuestos polares, tales como dímeros de triacilglicerol y triacilgliceroles oxidados (Romero *et al.*, 1998; Xu *et al.*, 1999), dímeros (Gordon y Kourimski, 1995), y polímeros (Tompkins y Perkins, 2000). Los primeros 20 ciclos de fritura aumentan la formación de compuestos polares rápidamente.

A temperaturas de fritura (150–220 °C) la oxidación y la polimerización de aceites se produce de manera bastante rápida (Fedeli, 1988; Blumenthal, 1991; Tyagi y Vasishtha, 1996). Cuanto mayor sea la temperatura, más rápida será la velocidad de oxidación. Por lo tanto, es importante que la temperatura del aceite de fritura no sea más elevada de la necesaria para realizar el trabajo de cocción. La mayoría de los alimentos pueden freírse a 177 °C, sin embargo, en las industrias de procesamiento de alimentos, las temperaturas de fritura se encuentran bastante por encima de los 204.4 °C. Esto se debe a que muchos de los alimentos son conducidos a través del aceite de fritura durante un tiempo pequeño, alrededor de 1-2 minutos (Mazza y Qi, 1992).

La mayoría de los alimentos se frien correctamente en el intervalo de 163-191 °C. Las temperaturas próximas a 204 °C suelen producir un pardeamiento superficial antes de que el interior del alimento esté completamente cocinado. Durante el tiempo en que el interior se cocina correctamente el alimento se quema en el exterior. Generalizando, la fritura nunca debe realizarse a temperaturas superiores a las 204 °C. En la actualidad, con las freidoras de recuperación rápida de temperaturas rara vez es necesario superar

los 177 °C. En algunos sistemas de elaboración de alimentos mediante fritura, puede justificarse una fritura más elevada cuando el tiempo de inmersión del alimento es de solo 1-2 minutos. Además, este tipo de sistema está normalmente asistido por sistemas de filtrado continuo y de renovación muy rápida del aceite de fritura.

El calentamiento y enfriamiento de manera sucesiva de aceites causa un mayor deterioro que el calentamiento continuo de los mismos, debido al aumento de solubilidad de oxígeno en el aceite cuando este se enfría desde la temperatura de fritura (Clark y Serbia, 1991). El 25% de ácido linoleico del aceite de girasol fue destruido en la fritura intermitente, mientras que sólo el 5% se destruye en la fritura continua (Peers y Swoboda, 1982).

Durante periodos de poca actividad, la temperatura del aceite de fritura debería reducirse y quedar entre 93 y 121 °C, ya que el mantenimiento del aceite caliente durante largos periodos de tiempo sin cocinar acelera de manera importante la oxidación. En las plantas de elaboración de alimentos, donde la fritura es generalmente continua, el aceite debería elevarse a la temperatura de fritura justamente antes de comenzar a freír y debería apagarse el sistema tan pronto como la fritura haya finalizado. Las altas temperaturas provocan que la grasa se oxide, dando como resultado un desarrollo temprano de la tendencia a la formación de espuma, un definitivo oscurecimiento del color y un incremento notable en la tendencia de las grasas a producir humo.

Se considera que la mayoría de los procesos industriales de fritura de alimentos se realizan de manera continua, y la velocidad de descomposición es más lenta en dichas operaciones. En nuestro país, la mayoría de las operaciones para cocinar alimentos fritos tradicionales son intermitentes, se realizan a altas temperaturas (entre 207 y 220 °C) y el aceite utilizado en estas operaciones es usado incluso por varios días.

Para mantener el nivel de oxidación al mínimo en el aceite de fritura es importante usar una grasa de buena calidad, mantener la temperatura de la grasa tan baja como sea posible, seguir las normas de fritura que permitan la máxima velocidad de renovación de la grasa o aceite y evitar la contaminación con cobre. También es importante la

eliminación regular de las partículas de alimento que se encuentran en el aceite de fritura, ya que estos elementos traza procedentes de los alimentos están relacionados con el oscurecimiento del color de la grasa. Los pedazos de alimento pueden reaccionar con una porción de la grasa de fritura causando el oscurecimiento de la misma. Este puede tener un efecto adverso sobre el color y apariencia del alimento frito (Takeoka *et al.*, 1997).

2.5 Procesos para evitar la oxidación de aceites y grasas

2.5.1 Reducción de oxígeno disuelto en el aceite

Las concentraciones de nitrógeno o dióxido de carbono disminuyen el oxígeno disuelto en el aceite reduciendo la oxidación del aceite durante la fritura profunda (Przybylski y Eskin, 1988). El dióxido de carbono proporciona una mejor protección contra la oxidación debido a su mayor solubilidad y densidad que el nitrógeno. Przybylski y Eskin (1988) sugirieron que un mínimo de 15 min de nitrógeno o 5 min de dióxido de carbono antes del calentamiento disminuye la oxidación del aceite durante la fritura profunda.

2.5.2 Hidrogenación de ácidos grasos insaturados.

Es una de las reacciones químicas más importantes de los aceites y grasas alimentarios, especialmente de los aceites. Al igual que la oxidación, esta reacción tiene lugar en los puntos de insaturación o dobles enlaces (Lawson, 1995). El hidrógeno se añade directamente a los puntos de insaturación de los ácidos grasos. Se usa hidrógeno gaseoso a temperatura del aceite elevadas bajo presión creciente y en presencia de un catalizador idóneo como un compuesto de níquel. El catalizador no debe reaccionar y es eliminado de la grasa una vez la reacción ha terminado. Esta reacción se usa para elaborar productos grasos con un sabor más estable, minimizando la posibilidad de oxidación, especialmente si están presentes ácidos grasos como el linolénico. La hidrogenación permite también la conversión de los aceites vegetales líquidos en shortenings fluidos y shortenings semisólidos plásticos que se adaptan mejor para su uso en fritura en profundidad, horneado, etc., ya que la adición de hidrógeno elevará el punto de fusión. La hidrogenación es una reacción que se utiliza

para optimizar las propiedades de las grasas y aceites necesarios para usos concretos. La reacción de hidrogenación se controla fácilmente y puede ser detenida en cualquier punto. Habitualmente se elabora una variedad de productos con diferentes grados de hidrogenación, desde aceites hidrogenados muy ligeramente, hasta aceites con grados intermedios de hidrogenación y productos totalmente hidrogenados (Lawson, 1995).

La velocidad de hidrogenación depende de los siguiente factores:

- 1.- Naturaleza de la sustancia que se hidrogena.
- 2.- Naturaleza y concentración del catalizador
- 3.- Concentración del hidrógeno
- 4.- Temperatura de reacción.
- 5.- Presión.
- 6.- Agitación.

2.5.3 Adición de antioxidantes

2.5.3.1 Antioxidantes de síntesis

Los aceites y las grasas naturales de origen vegetal contienen pequeñas cantidades de sustancias capaces de inhibir la oxidación en cierto grado, influenciando la calidad de los aceites y las grasas vegetales durante el proceso de freído. Algunos de estos antioxidantes naturales son el ácido ascórbico, la ubiquinona y el alfa tocoferol, siendo este último el antioxidante natural más importante. También podemos encontrar antioxidantes artificiales como el butilhidroxianisol, el ácido etilendiamintetraacético (EDTA), el hidroxitolueno butilado (BHT), el hidroxibutilanisol (BHA) y el galato de propilo (GP). Estos antioxidantes ralentizan la oxidación de aceites a temperatura ambiente, sin embargo son menos efectivos a temperaturas de freído debido a su pérdida a través de volatilización o descomposición (Boskou, 1988; Choe y Lee, 1998).

Tyagi y Vasishtha (1996) informaron de la falta de efectividad de 0.01% de los antioxidantes BHA y TBHQ durante la fritura en freidora de papas fritas con aceite de soya. Las descomposiciones de tocoferoles en el aceite de soya, sebo de vaca y aceite

de palma después de 8 horas de fritura de fideos a 150 °C fueron 12,5%, 100%, y 100%, respectivamente (Choe y Lee, 1998). La retención de los tocoferoles en el aceite de soya disminuye la oxidación de este aceite. El aceite de soya contiene más ácidos grasos insaturados que el sebo o el aceite de palma. Los carotenos no protegen al aceite de la oxidación térmica en ausencia de otros antioxidantes. Los carotenos son los principales compuestos que reaccionan con los radicales de aceite en la oleína de palma roja (Schroeder *et al.*, 2006). La combinación de tocotrienoles y carotenos disminuye la oxidación del aceite durante la fritura de rodajas de patata a 163 °C (Schroeder *et al.*, 2006). Compuestos de lignano en aceite de sésamo, sesamol, sesamina y sesamolina, son estables durante el calentamiento y contribuyen a la alta estabilidad oxidativa del aceite de sésamo tostado durante el calentamiento a 170 °C. El aceite de soya mezclado con aceite de sésamo disminuyó la formación de ácidos dienoicos conjugados, en comparación con el aceite de soya solo durante la fritura a 160 °C, a pesar de los ácidos grasos insaturados superiores del aceite mezclado que del aceite de soya (Chung y Choe, 2001). A medida que el contenido de aceite de sésamo incrementa, la formación de dienos conjugados disminuye, posiblemente debido a los antioxidantes en el aceite de sésamo. La adición de aceite de sésamo y aceite de salvado de arroz mejora la estabilidad a la oxidación y el sabor del aceite de girasol rico en ácido oleico, posiblemente debido al avenasterol, que es estable a alta temperatura (Kochhar, 2000). El palmitato de ascorbilo bajó algunos dímeros en aceites durante la fritura en grasa (Gordon y Kouřimská, 1995). Los esteroides y sus ésteres de ácidos grasos mejoran la estabilidad oxidativa del aceite durante la fritura profunda (Boskou y Morton 1976; Gordon y Magos, 1984; Blekas y Boskou 1986). La silicona protege al aceite de la oxidación durante el freído profundo (Freeman *et al.*, 1973; Rhee, 1978; Sakata *et al.*, 1985) por la formación de una capa protectora en la interfase aire-aceite y las corrientes de convección baja del aceite para freír (Freeman *et al.*, 1973; Kusaka *et al.*, 1985). La combinación de silicona y antioxidantes (Sherwin *et al.*, 1974; Frankel *et al.*, 1985) redujo sinérgicamente la oxidación del aceite durante la fritura en grasa.

2.5.3.2 Antioxidantes de origen natural

El romero y los extractos de salvia reducen el deterioro del aceite durante unas 30 horas de freído intermitente de patatas fritas (Che Man y Tan, 1999; Che Man y Jaswir, 2000). Jaswir y otros (2000) informaron de los efectos antioxidantes sinérgicos del romero, la salvia y del ácido cítrico en la oleína de palma durante la fritura en freidora de papas fritas. Kim y Choe (2004b) informaron que los extractos de hexano de bardana disminuyeron significativamente la formación de ácidos dienoicos conjugados y aldehídos en la manteca de cerdo ($P < 0.05$) a 160 °C. El extracto de hexano de bardana es un potencial antioxidante del aceite para freír. El sebo, manteca de cerdo, manteca de cerdo hidrogenada y manteca elaborada a partir de grasas cárnicas, a menudo se suplementan o estabilizan mediante la adición de antioxidantes ya que no contienen antioxidantes naturales. Se añaden generalmente en cantidades muy bajas, de unas pocas partes por millón. Dos de los antioxidantes más importantes comercialmente son el hidroxianisol butilado (BHA) y la butilhidroquinona terciaria (TBHQ). Estos antioxidantes de bajas temperaturas no proporcionan protección a las grasas y aceites a temperaturas de fritura debido a las pérdidas por volatilización o descomposición (Boskou, 1988; Choe y Lee, 1998).

En el aceite de oliva extra virgen la alta estabilidad oxidativa comparada contra otros aceites comestibles se debe principalmente a su composición en ácidos grasos, en particular a la relación mayoritaria de ácidos grasos monoinsaturados contra poliinsaturados, además de la presencia de compuestos que juegan un papel importante previniendo la oxidación de este aceite vegetal. Compuestos fenólicos y carotenoides disminuyen la autooxidación del aceite de oliva extra virgen. Tocoferoles, clorofilas y fosfolípidos han demostrado presentar tanto efectos antioxidantes como prooxidantes, dependiendo del sistema oleico y de las condiciones de almacenaje (Choe y Min, 2005). Algunos de los compuestos añadidos a los aceites y grasas comestibles se resumen en el Cuadro 3.

Cuadro 3. Compuestos agregados a los aceites y su efecto producido.

Aditivos de síntesis	Efecto Producido	Aditivos naturales	Efecto producido
Hidroxianisol butilado (BHA)	Antioxidante, retarda el enranciamiento oxidativo a temperatura ambiente. No efectivos a temperaturas de freído (Choe y Lee, 1998)	Tocoferoles (α -Tocoferol)	Importante antioxidante natural, retardan el enranciamiento oxidativo y protección de estructuras lipídicas <i>in vivo</i> (Le Tutour y Guedon, 1992)
Hidroxitolueno butilado (BHT)	Antioxidante, retarda el enranciamiento oxidativo. No efectivos a temperaturas de freído (Choe y Lee, 1998)	Fenoles	Combaten la oxidación lipídica en su etapa inicial, sin embargo no pueden bloquear el mecanismo auto catalítico (Bendini <i>et al.</i> , 2006)
Butilhidroquinona terciaria (TBHQ)	Antioxidante, retarda el enranciamiento oxidativo. No efectivos a temperaturas de freído (Choe y Lee, 1998)	β -Caroteno (provitamina A)	Aditivo colorante, realza el color de los alimentos terminados y protege contra fotooxidación en lípidos (Cuppett <i>et al.</i> , 1997)
Metilsilicona (dimetilpolisiloxano)	Inhibe la tendencia a la oxidación y la formación de espuma de las grasas y aceites durante la fritura (Boskou, 1988)	Diacetilo (2,3 – Butanodiona)	Proporciona olor y sabor a mantequilla a los aceites y grasas (Consejo oleícola internacional, 1997)
Galato de propilo	Contiene 3 hidroxilos. Elaumento de la cadena alifática lo hace liposoluble. Inestable a altas temperaturas (>180 °C). (Badui, 2006)	Lecitina	Eliminación de agua para prevenir el enranciamiento lipolítico (Badui, 2006)

2.6 Aceite de oliva extra virgen

El aceite de oliva extra virgen esencialmente incluye 2 grupos de compuestos químicos: triglicéridos (97-99%) y componentes menores (1-3%). Los triglicéridos del aceite de oliva extra virgen contienen un tipo de ácido graso monoinsaturado (ácido oleico), una buena cantidad de ácidos grasos poliinsaturados (ácido linoleico y α -linolénico) y una pequeña cantidad de ácidos grasos saturados (ácido palmítico y esteárico). El ácido oleico asegura una alta resistencia oxidativa y refuerza aún más las propiedades nutricionales y benéficas que aporta el consumo de aceite de oliva extra virgen. Los componentes menores contenidos en el aceite de oliva extra virgen comprenden una mezcla de sustancias antioxidantes polares, no polares y anfifílicas, como por ejemplo: hidrocarburos, tocoferoles (α -tocoferol), compuestos fenólicos, esteroides (β -sitosterol), clorofila, carotenoides (β -caroteno), ácidos terpénicos, monoglicéridos y diglicéridos, ácidos grasos libres y ésteres, entre otros (Cicerale *et al.*, 2009). La mayoría de estos compuestos son productos metabólicos exclusivos de los árboles de olivo y su fruto, los cuales contribuyen a las propiedades sensoriales y nutricias propias del aceite de oliva extra virgen. Su alto contenido en ácido oleico garantiza un adecuado aporte de grasa monoinsaturada: un consumo medio de 40-50 g/día de aceite proporciona aproximadamente el 15% del valor calórico total de una dieta estándar de 2200 kcal. El bajo contenido en grasas poliinsaturadas del aceite de oliva extra virgen en comparación con otros aceites, junto con la presencia de antioxidantes, resulta ventajoso ante procesos de auto oxidación y enranciamiento, manteniendo en mejores condiciones sus cualidades organolépticas. Su contenido graso cubre con las recomendaciones de grasa monoinsaturada; su contenido en grasas poliinsaturadas en forma de ácido linoleico asegura un aporte suficiente para evitar problemas nutricionales, además el equilibrio entre ácidos grasos insaturados es más favorable que el reportado para otros aceites (Carbajal y Ortega, 2001). El aceite de oliva extra virgen es separado de medios acuosos, por lo que contiene una pequeña, pero esencial cantidad de agua. La saturación de agua permitida en el aceite de oliva extra virgen son 300-400 mg por kg de aceite, sin embargo es común que se presenten cantidades mayores aproximadas de 300 a 1200 mg por kg de aceite (Cicerale *et al.*,

2009). El color del aceite de oliva extra virgen comprende tonalidades verdes y amarillas, debido a la prevalencia de clorofilas o carotenoides, respectivamente. La clorofila es una molécula fotosensible, por lo tanto el aceite de oliva extra virgen debe protegerse de la luz y del oxígeno para mantener su color característico durante periodos largos de tiempo (Covas *et al.*, 2006). El aroma del aceite de oliva extra virgen se debe a cientos de compuestos volátiles, identificados por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Algunos ejemplos de estos compuestos son: Aldehídos, alcoholes, esterés, hidrocarbonos, cetonas, furanos, entre otros. Algunos compuestos tienen gran peso dentro del aroma característico del aceite de oliva extra virgen, como por ejemplo aquellos derivados del hexanal, *trans*-2-hexanal, 1-hexanol y 3-metilbutan-1-ol, los cuales son los mayores compuestos volátiles presentes en el aceite de oliva (García *et al.*, 2013)

La viscosidad del aceite de oliva extra virgen a 20 °C es 84 cP, su calor específico es 2.0 J/(g)(°C), su punto de ebullición es 299 °C o 570.2 °F (a presión atmosférica) y su punto de humo es 210 °C o 410 °F (Kritchevsky, 2008).

2.6.1 Proceso de obtención del aceite de oliva extra virgen

Este aceite es extraído de la fruta del olivo mediante molienda o presión mecánica. El aceite de oliva extra virgen es el zumo oleoso de las aceitunas separado de los demás componentes de este fruto. Cuando se parte de frutos sanos y en su punto óptimo de maduración, el aceite de oliva extra virgen que se obtiene posee excepcionales características de aspecto, fragancia y sabor delicado, conservando íntegro el contenido de vitaminas, antioxidantes, ácidos grasos esenciales y otros productos naturales de gran importancia nutricional (Angerosa *et al.*, 2006). El objetivo de la molienda es reducir los olivos a una pasta homogénea, la cual se obtiene rompiendo el hueso, la cascara, células y vacuolas de la pulpa, en las cuales se contienen pequeñas gotitas de aceite. El aceite una vez que se extrae puede ser separado del agua y sólidos. La pasta de oliva que se obtiene es una mezcla semilíquida de 2 tipos diferentes de sólidos (pedazos de hueso, partes de pulpa y cáscara) y de 2 tipos de

líquidos inmiscibles (agua y aceite). Durante el batido, los sólidos contenidos en la pasta contribuyen a la fricción con las células, facilitando y liberando el aceite y coalescencia. Sin embargo, si el molido de los huesos de olivo son muy finos, se generará un polvo, causando obstrucción durante la decantación y reduciendo el rendimiento de extracción. El molido debe satisfacer 2 requerimientos contrastantes: La reducción de la pulpa a un tamaño muy fino para obtener la mayor liberación de aceite contenido en las vacuolas y la reducción de tamaño de las semillas a fragmentos gruesos que garanticen la efectividad de la red de drenado. El aceite contenido en la semilla representa cerca del 20% de su peso, correspondiendo a 1 kg de aceite por 100 kg de olivos. Considerando que solo el 70 u 80% del aceite contenido en la semilla es extraído, representará cerca del 5% del total de aceite extraído. El aceite contenido en la semilla es rico en ácido linoleico y ácidos grasos esenciales (Earle y Earle, 2013). Desde un punto de vista mecánico, el molido es el resultado de 2 diferentes acciones: presión y cizallamiento. La presión es necesaria para moler las semillas del olivo y el cizallamiento causa una eficiente reducción de la pulpa y cáscara. EL molido intenso causa una significativa reducción del tamaño del tejido y ruptura del material celular. De esta manera, los compuestos fenólicos con liberados a un mayor grado y la actividad enzimática se dispara formando oleuropeína aglicona. En consecuencia, moliendo con mayor intensidad resultará en un aceite con características más amargas y picantes y un mayor contenido de antioxidantes fenólicos (Inarejos *et al*, 2001) . De esta manera el molido con mayor intensidad debe ser aplicado a cultivares con un bajo contenido fenólico y el molido con acción media a cultivares con un contenido fenólico alto, de lo contrario se obtendrá un aceite con un perfil sensorial plano en el primer caso y un aceite con excesiva amargura y pungencia en el segundo. Es así como la intensidad en el molido debe ser considerada como un importante parámetro de control durante el proceso de aceite de oliva extra virgen. En fábricas, la intensidad del molido es controlado mediante molinos de velocidad de rotación variable y algunas veces también alternando diferentes tipos de molinos, como discos, martillos y piedras de molido (Amirante *et al.*, 2010).

2.6.2 Aspectos nutricionales del aceite de oliva extra virgen

El consumo de aceite de oliva ha sido asociado con muchas propiedades nutricionales deseables, incluyendo una menor incidencia de enfermedades coronarias y cáncer. Estos beneficios son mayormente atribuidos a compuestos fenólicos antioxidantes que posee. Los flavonoides contenidos en el aceite de oliva extra virgen pueden llegar a tener un gran número de beneficios en el sistema, estos efectos pueden ser atribuidos a la actividad quimiopreventiva que se lleva a cabo en el tracto gastrointestinal. Algunos componentes menores del aceite de oliva han sido asociados con efectos cardiovasculares benéficos. Estos constituyentes incluyen compuestos fenólicos, tocoferoles, esteroides e hidrocarburos. Muchos de estos compuestos han demostrado tener propiedades anti-inflamatorias e hipolipemiantes además de su actividad antioxidante (Mangas-Cruz, 2004).

El consumo de aceite de oliva se ha asociado inversamente con la presión arterial y contribuye a la reducción de la modificación oxidativa de LDL, además del consumo de LDL por macrófagos que conlleva a aterosclerosis. La función de protección por parte de los compuestos fenólicos del aceite de oliva contra la oxidación de las lipoproteínas de baja densidad (LDL) es equivalente a la proporcionada por la vitamina E (Ramírez-Tortosa *et al.*, 1999).

Un gran número de efectos nutricionales y biológicos del aceite de oliva han sido investigados, por ejemplo el metabolismo de lipoproteínas, protección ante el daño oxidativo, inflamación, disfunción endotelial, presión sanguínea y trombosis. Los efectos biológicos producidos por el consumo del aceite de oliva están principalmente asociados a la directa o indirecta actividad antioxidante de los constituyentes fenólicos y sus metabolitos, los cuales se concentran en el tracto gastrointestinal (Fitó *et al.*, 2005). Otros compuestos fenólicos y sus metabolitos son considerados responsables de la actividad anticancerígena del aceite de oliva extra virgen. Efectos correspondientes en la modulación del cáncer de colon son atribuidos a la influencia de polifenoles del olivo en la proliferación, apoptosis y metabolismo de ácido araquidónico en células

cancerígenas. Además, los compuestos fenólicos del aceite de oliva ejercen un importante efecto antioxidante reaccionando directamente con especies reactivas de oxígeno en el tracto gastrointestinal (Covas *et al.*, 2006). Los expertos en nutrición reconocen al aceite de oliva por tener una buena proporción de ácidos grasos. Su composición es favorable para mantener una dieta balanceada y proporciona muchos beneficios a la salud (De Lorgeril *et al.*, 1999).

2.7 Preparación de aceite de oliva saborizado con hierbas, plantas aromáticas y/o condimentos.

Las plantas aromáticas han sido utilizadas desde hace mucho tiempo con fines farmacéuticos, en cosméticos, perfumes y para saborizar alimentos, debido al contenido de aceites esenciales que poseen. Muchas actividades biológicas, incluyendo propiedades antimicrobianas y antioxidantes generalmente se asignan a estos aceites o a alguno de sus constituyentes. (Piccaglia *et al.*, 1993; Ijaz Hussain *et al.*, 2008). Algunas hierbas, plantas aromáticas y especias son ingredientes que pueden utilizarse para la producción de aceite de oliva saborizado. Está comprobado que algunas hierbas, plantas aromáticas y especias mantienen el valor nutricional de los alimentos, aumentan las cualidades de algunos productos e incrementan su vida de anaquel (Chipault *et al.*, 1956; Hirahara *et al.*, 1974; Farag *et al.*, 1989; Tsimidou *et al.*, 1995). Los extractos de especias, como clavo, romero, salvia, orégano y pimienta gorda presentan actividad antioxidante (Badui, 2006). La adición de diferentes especias y hierbas al aceite de oliva virgen es una práctica tradicional en la gastronomía mediterránea. Esto se realiza principalmente para aumentar el aroma y el sabor de los alimentos que se cocinan acompañados con aceite de oliva. Para este tipo de preparaciones, también llamados “aceites gourmet”, se utilizan diferentes especias, como por ejemplo orégano, ajo, albahaca y chile (Antoun y Tsimidou, 1997) . El chile es el condimento más popular en el mundo y es apreciado por sus atributos notables de color, pungencia y aroma. Este fruto tiene demasiados usos dentro de las prácticas culinarias, haciéndolo uno de los vegetales más importantes y usados en la industria alimentaria como agente colorante y saborizante en salsas, sopas, carnes procesadas, snacks y bebidas (Korel *et al.*, 2009; Sanatombi y Sharma, 2008).

Existen diferentes métodos usados en la producción de aceite de oliva saborizado, sin embargo la maceración de las hierbas, plantas y condimentos en el aceite es el método mayormente usado. La utilización de esta metodología no sólo extrae componentes que proporcionan sabores, sino también antioxidantes y pigmentos presentes en las plantas y condimentos, modificando las características sensoriales y la estabilidad durante la vida de anaquel. La elección correcta de las plantas o frutos, así como el método de extracción de componentes de los mismos es muy importante para garantizar la aceptabilidad y la estabilidad oxidativa del aceite de oliva “saborizado”. Estas maceraciones se dejan reposar durante un tiempo a temperatura ambiente con agitación periódica. Después se filtran para remover los sólidos restantes y a continuación el producto está listo para consumo o para dilución con más aceite y de esta forma alcanzar las características sensoriales y la intensidad en el sabor que el producto final requiera. (Baiano *et al.*, 2009; Ayadi *et al.*, 2009).

2.8 Chile piquín o chiltepín (*Capsicum annuum* var. *glabriusculum*)

Este fruto es usado como condimento en la cocina regional, ya sea como ingrediente principal y/o parte del platillo, ejemplo de esto es una salmuera hecha con frutos y vinagre (Estrada *et al.*, 2000). Tewksbury *et al.*, (1999), reporta su distribución para México por la parte del Pacífico (desde Sonora hasta Chiapas) así como del Golfo (desde Tamaulipas hasta la península de Yucatán). La taxonomía de la planta de chile corresponde a la división *Magnoliphila*; clase *Magnoliopsida*; orden *Solanales*; familia *Solanaceae*; género *Capsicum*. Este género es uno de los más grandes de la subfamilia *Solanoideae*, con 1250 especies, su taxonomía es compleja debido a la variabilidad de las formas existentes en las especies cultivadas y a la diversidad de los criterios utilizados en su clasificación. El género *Capsicum*, está formado por más de 200 variedades de frutos, con cinco principales especies: *Capsicum annuum*, *Capsicum baccatum*, *Capsicum chinense*, *Capsicum frutescens*, y *Capsicum pubescens* (Menichini *et al.*, 2009). Entre estas variedades se encuentra *Capsicum annuum* var. *glabriusculum* (Bañuelos *et al.*, 2008). En México, el nombre más común para referirse a *Capsicum annuum* var. *glabriusculum* (Heiser y Pickersgill) es el de chiltepín; aunque tiene una amplia variedad de nombres como: chile piquín, chile pico de paloma, chile de

monte, pájaro pequeño, chile mosquito, diente de tlacuache, milchili, ululte entre muchos más (Long, 1998). La planta de chiltepín es perenne de altura entre 1 y 2 metros, crece de manera silvestre en suelos franco arenosos, cuyo fruto es una baya redonda de 3 a 6 mm de diámetro y crece en forma eréctil (Montoya-Ballesteros, 2010). Generalmente es una planta compacta redonda de 1.5 metros de diámetro, con hojas de peciolo delgado de 1 a 2.5 cm de largo, estrechamente alados, limbo ovado a lanceolado-ovado, de 1 a 4 cm de ancho y de 2 a 6 cm de largo; flores solitarias con cáliz de 1.5 a 2 mm de largo; corola blanca de 6 a 9 mm de diámetro; los frutos son bayas globosas ó elipsoidales de 6 a 8 mm de diámetro; las semillas son amarillas de 2.5 a 3 mm (Coronado *et al.*, 2013). En estado inmaduro los frutos del chiltepín presentan una coloración verde para después tornarse a color rojo. Las plantas alcanzan su madurez reproductiva entre los seis y diez meses de edad, teniendo una etapa de floración en los meses de Mayo a Agosto y la fructificación de Junio a Octubre (Gentry, 1942). La planta vive en lugares serranos, depende de una temperatura entre 15 y 30 °C, luz (fotoperiodo de 14 horas oscuridad y 10 horas luz), humedad relativa entre 75-100% (Villalón *et al.*, 2013). La temperatura mínima para su germinación y crecimiento de la plántula es de 15 °C, la planta no se desarrolla bien a temperaturas menores de 15 °C y muere con un ligero hielo (Almanza, 1998). La semilla de chile es sensible a temperaturas menores de 15 °C, la habilidad de germinación de las semillas a bajas temperaturas varia con la variedad en chiles cultivados (Almanza, 1998). El suelo deber ser una mezcla de arena-arcilla con un buen drenaje y pH entre 7.0-8.5 (García *et al.*, 2010). Para su óptimo crecimiento requiere de una vegetación denominada matorral arborescente de tipo espinoso en selvas bajas caducifolias (Montoya-Ballesteros, 2010). Por otra parte, Nabhan *et al.*, (1990) establece el desarrollo de la especie en sitios montañosos cercanos a márgenes de arroyos y cañones, bajo la protección de árboles. Estos datos concuerdan con lo establecido por Bañuelos *et al.*, (2008) quien hace referencia a una asociación vegetal típica de la var. *glabriusculum* hacia plantas nodrizas que crean un microclima que favorece la sobrevivencia de las plántulas, tales como Tepeguaje (*Lysiloma watsonii*), Mezquite (*Prosopis velutina*), Cumaro (*Celtis reticulata*) y el Garambullo (*Celtis pallida*) principalmente.

2.8.1 Principales compuestos activos en *Capsicum spp*

2.8.1.1 Capsaicinoides

El consumo de chile se debe principalmente a su sabor pungente o picante, causado por la presencia de capsaicinoides. Las diferentes especies de *Capsicum* pueden variar en grado de picor, lo que se relaciona con la capacidad de acumular capsaicinoides. El chile habanero (*Capsicum chinense*) es considerado uno de los frutos de mayor picor (100,000 - 350,000 SHU). Sin embargo, algunas variedades de *Capsicum* pueden alcanzar niveles similares, como es el caso del Chiltepín (50,000 – 100,000 SHU) (Montoya-Ballesteros *et al.* 2010).

Los principales capsaicinoides son capsaicina, dihidrocapsaicina, norcapsaicina, nordihidrocapsaicina, homocapsaicina y homodihidrocapsaicina, los cuales se diferencian por la longitud de sus cadenas alifáticas (Lambert y Sum, 2006). De estos compuestos, la capsaicina (N-((4-hidroxi-3-metoxifenil)metil)-8-metil(6-nonenamida) y la dihidrocapsaicina (N-((4-hidroxi-3-metoxi-fenil)metil)-8-metilnonanamida) aportan más de 90% del total del picor (Manirakiza *et al.*, 2003).

La capsaicina tiene la siguiente fórmula condensada: $C_{18}H_{27}O_3N$, su estructura molecular se muestra en la Figura 1. Tiene un peso molecular de 305.199 g/g-mol; Forma cristales en forma de agua, es inodora, con un punto de fusión de 64.5 °C y un punto de ebullición de 210-220 °C. A una presión de 0.01 mmHg, se sublima a 115 °C y presenta su máxima absorción en UV a 227-228 nm. Es soluble en alcohol etílico, acetona, alcohol metílico, tetracloruro de carbono, benceno y álcalis calientes. Es insoluble en agua fría (García y Ortega, 1996).

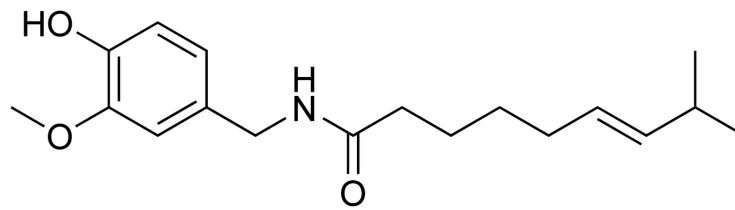


Figura 1. Estructura molecular de capsaicina.

La dihidrocapsaicina tiene la siguiente fórmula condensada: $C_{18}H_{29}O_3N$, su estructura molecular se muestra en la Figura 2. Tiene un peso molecular de 307.215 g/g-mol; Forma cristales de color blanco opaco inodoro pero con una fuerte pungencia. Su punto de fusión varía entre 65.5 y 65.8 °C, presenta su máxima absorbancia en UV por debajo de 230 nm y sus propiedades de solubilidad son idénticas a las de la capsaicina (Iwai y Susuki, 1977).

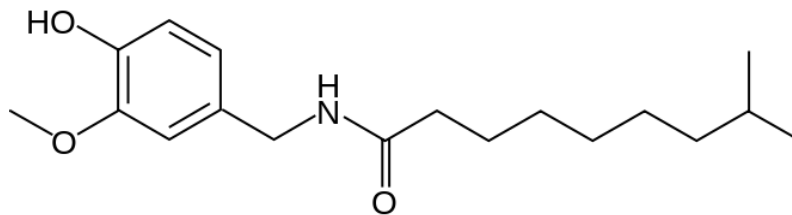


Figura 2. Estructura molecular de dihidrocapsaicina.

En los frutos *capsicum*, los capsaicinoides son sintetizados y acumulados en la placenta, sitio del fruto donde se producen las semillas hasta ser metabolizados. Su estructura química consiste en un núcleo fenólico unido mediante un enlace amida a un ácido graso. La porción fenólica es la vainillilamina, que se forma a partir de la fenilalanina por medio de la ruta de los fenilpropanoides, El ácido graso se forma a partir de aminoácidos de cadena lateral ramificada, ya sea valina o leucina. Las diferencias estructurales de los diversos capsaicinoides residen en la naturaleza de la cadena lateral que puede ser de 9 u 11 carbonos de largo, con un número variable de enlaces dobles colocados en diferentes posiciones (Vázquez-Flota *et al.*, 2007).

Los capsaicinoides, además de participar en el picor del fruto, son compuestos que presentan diferentes actividades biológicas con efectos benéficos para la salud humana, entre las que destacan la estimulación del sistema cardiovascular (Govindarajan y Sathyanarayana, 1991), la capacidad anti-inflamatoria (Anogianaki *et al.*, 2006), y efecto anticancerígeno (Choi *et al.*, 2006; Reyes-Escogido *et al.*, 2011). Además es el ingrediente activo para armas de seguridad como gases lacrimógenos (Busker y van Helden, 1998). Estudios previos han reportado que la actividad biológica de estos compuestos depende de la longitud de la cadena lateral, la cual es alta principalmente entre los carbonos 8 y 9 (Barbero *et al.*, 2010). Por otra parte, se ha reportado la capacidad antioxidante de los capsaicinoides en diferentes tipos de chile, como en chile bell rojo (Guil-Guerrero *et al.*, 2006), chile picante rojo (Materska y Perucka, 2005), jalapeños y serranos (Álvarez-Parrilla *et al.*, 2011). Evidencias experimentales reportan que esta actividad antioxidante se debe a que actúan como donadores de hidrógeno.

Además de estas propiedades, los capsaicinoides presentan actividad antimicrobiana. Massod *et al.* (1994) establecieron que la actividad antimicótica mostrada por *Capsicum annuum* se debió a la capsantina y la capsaicina. Wilson *et al.* (1997) reportaron que las variedades de *Capsicum annuum*, *C. chinense* y *C. frutescens* inhibieron hasta en un 90% la germinación de esporas de *Botrytis cinerea*. Similares resultados fueron registrados por Kraikruan *et al.* (2008) quienes al probar diferentes concentraciones de capsaicina encontraron que la inhibición de la germinación del conidio de *Colletotrichum capsici*, ocurre a dosis de 50 ppm y 100 ppm.

Moreno-Limón *et al.* (2012), reportaron que los extractos de chile piquín (*Capsicum annuum* L. var *aviculare*) inhibieron significativamente el crecimiento radial de *Aspergillus flavus*. Por su parte, Veloso *et al.* (2013) reportaron la presencia de una actividad antimicrobiana de la capsaicina frente a cinco especies de hongos y nueve aislados de dos especies de oomycetos, sugiriendo que la cadena lateral de capsaicinoides presentan mayor actividad inhibitoria que la parte fenólica del compuesto. Además de todas estas propiedades, también encontramos usos terapéuticos de los capsaicinoides. Investigaciones iniciales mostraron que la

capsaicina inactiva neuronas sensoriales de los ganglios de la raíz dorsal de la médula espinal y de los ganglios trigeminales, encargadas de transmitir el dolor (Jancso *et al.*, 1977; Nagy *et al.*, 1981; Nagy *et al.*, 1983; Chard *et al.*, 1995). Estos hallazgos estimularon el uso de la capsaicina como herramienta en el estudio de los mecanismos de transmisión del dolor y como analgésico para el tratamiento del dolor en afecciones como la artritis reumatoide (Deal *et al.*, 1991; McCarthy y McCarthy 1992; Matucci-Cerinic *et al.*, 1995), diversos tipos de neuralgias (Bernstein *et al.*, 1987; Bucci *et al.*, 1988; Hawk y Millikan, 1988; Watson *et al.*, 1988), el síndrome post-mastectomía (Watson *et al.*, 1989; Watson y Evans, 1992; Dini *et al.*, 1993) y la neuropatía diabética (Ross y Varipapa, 1989; Chad *et al.*, 1990; Basha y Whitehouse, 1991; Low *et al.*, 1995).

Henderson (1992) evaluó la descomposición térmica de la capsaicina en presencia de ácido oleico utilizando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Los productos de la descomposición de la capsaicina incluyeron vainillina, ácido metilnonenoico y metilnonenamida. En mezcla con el ácido oleico, fueron obtenidos 2 productos: el 9-octadecenamida y la N-vainillin-9-octadecenamida. La formación de los productos de descomposición oxidativa esperada del ácido oleico fue suprimida por la presencia de capsaicina. Este estudio es una evidencia de que la capsaicina puede ser utilizada como un agente protector contra la oxidación de ácidos grasos mono y poliinsaturados.

Por todo lo reportado sobre la capsaicina, se le puede considerar como un buen ingrediente para la preparación y producción de alimentos susceptibles a degradación térmica de sus ácidos grasos insaturados.

2.8.1.2 Compuestos fenólicos

Las principales funciones de los compuestos fenólicos en las células vegetales son las de actuar como metabolitos esenciales para el crecimiento y reproducción de las plantas, y como agentes protectores frente a diferentes tipos de estrés causados por agentes abióticos (radiación, sequía, sustancias químicas) y bióticos (ataque por

patógenos), siendo secretados como mecanismo de defensa (Cohen y Kennedy, 2010). Son sintetizados por la vía del ácido shikímico o la vía del ácido malónico. Su estructura química está conformada por anillos aromáticos con grupos hidroxilo; lo que les da una alta actividad antioxidante.

Son hidrosolubles, ya que en su mayoría están unidos a azúcares formando glucósidos (Chrestel *et al.*, 2000). Entre los compuestos fenólicos naturales se encuentran los fenoles monocíclicos, o ácidos fenólicos, los flavonoides, los fenilpropanoides, las quinonas fenólicas y las coumarinas. Los ácidos fenólicos y los flavonoides se diferencian principalmente en que los ácidos fenólicos tienen un anillo único al que se le unen diversos grupos sustituyentes como grupos hidroxilo, carboxilo y metilo; mientras que los flavonoides están formados por más de dos anillos fenólicos (Croteau *et al.*, 2000). Los ácidos fenólicos son derivados hidroxilados del ácido benzóico y del ácido cinámico. Los derivados del ácido benzóico son los ácidos protocatéico, gálico, vanílico, hidroxibenzóico y siríngico. Mientras que los ácidos derivados del cinámico son el caféico, ferúlico, o-cumárico, sináptico y p-cumárico (Mattila y Kumpulainen, 2002).

Los flavonoides son polifenoles que poseen al menos 2 subunidades fenólicas, su estructura básica se muestra en la Figura 3. Los compuestos que tienen 3 o más subunidades fenólicas se denominan taninos (Robbins, 2003). Estos compuestos son derivados fenólicos sintetizados en cantidades sustanciales por las plantas. Comprenden alrededor de 4000 compuestos identificados, son derivados hidroxilados, metoxilados y glicosilados de la 2-fenilbenzopirano, que consiste en dos anillos benceno combinados por mediación del oxígeno contenido en el anillo pirano. La actividad antioxidante de los distintos grupos de compuestos depende de la estructura individual y del número de oxidrilos sustituyentes, así como del peso molecular. En los flavonoides, esta característica se asocia con la presencia en la molécula de grupos orto dihidroxi en el anillo B, un doble enlace entre el C₂ y C₃ en conjunto con la posición 4-oxo en el anillo C, y grupos 3-5 hidroxilo, y la función 4-oxo en los anillos A y C (Velioglu *et al.*, 1998). Los taninos o polifenoles poliméricos tienen mayor actividad antioxidante que los fenoles monoméricos simples (Hagerman *et al.*, 1998).

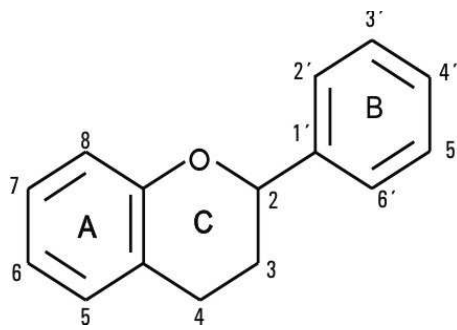


Figura 3. Estructura química básica de los flavonoides.

Los compuestos fenólicos están presentes en una gran diversidad de chiles, tanto en formas libres como unidas. Aquellos que presentan enlaces tipo β -glucósidos, pueden sobrevivir la digestión estomacal, logrando alcanzar el colon, lugar donde son liberados y ejercen su efecto benéfico (Oboh y Rocha, 2008).

Entre los compuestos fenólicos que contribuyen a reducir el riesgo de enfermedades cardiovasculares, así como actividad contra alergias, inflamación, hipertensión, artritis, entre otros, se encuentra el resveratrol, ácido gálico y quercetina (Yao *et al.*, 2007).

Estudios recientes realizados por Materska y Perucka (2005) en el pericarpio de cuatro cultivares de *Capsicum annum L.*, encontraron que la fracción de flavonoides y ácidos fenólicos presentes en estos cultivares participan de manera importante en la capacidad antioxidante de los frutos. Por su parte, Al-Fartosy y Zearah (2013) encontraron que flavonoides obtenidos de *Capsicum annum L.* mostraron efectos bactericidas frente a bacterias gram positivas (*Staphylococcus aureus*, y *Streptococcus aureus*) y negativas (*Klebsiella pneumonia*, *Pseudomonas aeruginosa*, y *E. coli*). No obstante, es importante considerar que el efecto de estos compuestos puede variar de acuerdo al tipo de cultivar, estado de madurez, condiciones de cultivo y manipulación poscosecha, afectando la actividad antioxidante y antimicrobiana presente en los frutos (Alvarez-Parilla *et al.*, 2011). Trabajos realizados por Butcher *et al.* (2012), demostraron la presencia de una variación en el contenido de flavonoides y capsaicinoides en frutos de seis cultivares de chile habanero al crecer en ambientes específicos. Lo cual abre la posibilidad de emplear las variaciones de estos compuestos en programas de

mejoramiento de estos cultivares de chile habanero u otras especies de *Capsicum*. Por su parte, Khan *et al.* (2013), encontraron que el establecimiento de asociaciones de hongos endófitos (*Penicillium resedanum* LK6) con plantas de chile (*Capsicum annuum* L.), también pueden favorecer la síntesis de flavonoides como daidzina, daidzeina y m-glicitina, los cuales ayudan a disminuir el efecto de altas temperaturas en la planta, al reducir procesos de lipoperoxidación.

2.8.1.3 Carotenoides

Los carotenoides son un grupo de compuestos bioactivos de gran importancia en diversos organismos. Estos compuestos son importantes pigmentos naturales encontrados en una amplia diversidad de plantas, algas, bacterias y hongos, además de algunos animales (Hornero-Méndez *et al.*, 2000). En organismos fotosintéticos, están presentes en un complejo denominado pigmento-proteína de los fotosistemas; donde atrapan la luz y transfieren la energía a las clorofilas, jugando un papel importante como foto-protección de las moléculas clorofílicas (Hirschberg, 2001). Estos son responsables de los colores atractivos en flores, frutas y vegetales; coloración amarilla, naranja y rojo (Deli *et al.*, 2001). Además juegan un importante papel en atraer animales para actuar como polinizadores y agentes de dispersión a través de las semillas. En su consumo por el ser humano, presentan acciones biológicas como antioxidantes, que al atrapar radicales libres, logran reducir el riesgo de enfermedades crónico degenerativas. Además, algunos de ellos (β - caroteno, β - criptoxantina, etcétera) tienen actividad de provitamina A (Della y Pogson, 2006). Las actividades de protección antioxidante incluyen la desactivación de los radicales libres y la captura de especies de oxígeno reactivas como el oxígeno molecular singulete. Químicamente los carotenoides son tetraterpenoides de 40 átomos de carbono, una estructura simétrica y lineal formada por ocho unidades isoprenoides de 5 carbonos. Su biosíntesis es a partir de isopentenil pirofosfato, lo que produce características estructurales más evidentes, presencia de dobles enlaces conjugados, así como ramificaciones de grupos metilo; situados en posiciones constantes (Bartley y Scolnik, 1995; Maoka *et al.*, 2001). Existen dos clasificaciones importantes de los carotenoides: carotenos (β - caroteno, α - caroteno, licopeno) y xantofilas (luteína, zeaxantina, capsantina, capsorubina),

diferenciándose en que el primer grupo contiene carbono e hidrógeno, en tanto que el segundo posee además oxígeno (Bartley y Scolnik, 1995; Maoka *et al.*, 2001). Se han aislado y caracterizado más de 600 carotenoides que se encuentran naturalmente. El caroteno de mayor importancia en las plantas es el β - caroteno, la luteína y la xantofila. De las especies de carotenos asociadas a los chiles del género *Capsicum*, se encuentran: a y b-caroteno como precursor de vitamina A, violaxantina, capsantina, capsorubina, y capsantina 5,6-epóxido (Wall *et al.*, 2001). En el proceso de maduración de las especies del género *Capsicum*, se induce la síntesis de carotenoides, los cuales contienen nueve enlaces dobles conjugados en la cadena central poliénica con diferentes grupos finales (Hornero-Méndez *et al.*, 2002). Esto conduce a cambios en las propiedades del cromóforo de cada pigmento, lo que permite tener dos clasificaciones isocromáticas: rojo y amarillo (Hornero-Méndez *et al.*, 2000). La fracción roja en los chiles del género *Capsicum* está representada por la capsantina, capsorubina y capsantina-5,6 epóxido principalmente; en tanto que la fracción amarilla comprende zeaxantina, violaxantina, β -caroteno, y β -criptoxantina (Hornero- Méndez *et al.*, 2000). Por otra parte, Hervert-Hernández *et al.* (2010) encontraron que durante la digestión in vitro de frutos de chile de árbol, chipotle, morita y guajillo, la presencia de β -caroteno y zeaxantina, representan los principales compuestos bioactivos con propiedades antioxidantes. Similares resultados fueron registrados por Collera-Zuñiga *et al.* (2005), quienes al evaluar la composición de carotenoides de tres variedades comerciales de *Capsicum annuum* (ancho, guajillo y mulato) encontraron que los principales carotenoides fueron β -caroteno y β - cryptoxanthina, los cuales son precursores de la vitamina A. Estudios recientes muestran la presencia de una variación existente entre *Capsicum chinense*, *C. annuum*, y *C. frutescens* en donde cultivares de coloración roja presentan altos niveles de β -caroteno. En contraste, los chiles tipo Serrano, Tabasco y Jalapeño presentan altos valores de capsantina y ausencia de β -caroteno (Giuffrida *et al.*, 2013). Lo cual indica que la especie de *Capsicum* puede influir sobre la presencia y concentración de un compuesto bioactivo específico en los frutos de *Capsicum*. Los carotenoides presentes en *Capsicum* que han mostrado un efecto sobre el crecimiento de hongos (*Aspergillus flavus*) y la producción de sus toxinas (aflatoxinas) son capsantina y capsorubina (Santos *et al.*, 2010). Lo anterior ha sido previamente

confirmado por Singh y Chittende (2008), quienes observaron que extractos de *Capsicum* ricos en capsaicina presentaron un efecto antimicótico sobre los hongos *Sphaeropsis sapinea* y *Leptographium procerum* en condiciones in vitro. Por otra parte, Xing *et al.* (2006) demostraron que microcápsulas de capsaicina tienen actividad antimicótica contra hongos filamentosos como *Botrytis cinerea* y *Aspergillus niger* a concentraciones de $590 \mu\text{g mL}^{-1}$. En donde el modo de acción de este compuesto puede ser debido a que la capsaicina podría alterar la permeabilidad de la membrana y generar una disrupción de la membrana del microorganismo (Tsuchiya, 2001). En contraste, Fieira *et al.* (2013), observaron que el uso de la capsaicina en concentraciones de $122.16 \mu\text{g mL}^{-1}$, no reduce la incidencia del moho azul cuando se aplica a manzanas, únicamente retrasa el crecimiento del hongo en los primeros 14 días del ensayo in vivo. Estos resultados podrían ser debido a propiedades del fruto como nivel de pH, y nutrientes presentes como vitaminas y minerales (Vasantha *et al.*, 2006). En este sentido Kurita *et al.*, (2002) sugieren el uso de técnicas de biología molecular como microarreglos de ADN, para analizar el mecanismo antimicrobiano de la capsaicina y la posible relación entre genes claves de estrés osmótico y la biosíntesis de la membrana celular.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En México el consumo de alimentos fritos es común. Existen alimentos típicos o llamados también “antojitos” que son cocinados bajo condiciones inapropiadas de freído, causando problemas en la salud de quienes consumen periódicamente este tipo de alimentos. Estos problemas están relacionados con la presencia de compuestos poliméricos secundarios en el aceite generados durante la oxidación térmica de lípidos durante el freído. Algunos ejemplos de compuestos formados durante la oxidación térmica de aceite a altas temperaturas son dímeros, oligómeros, monómeros oxidados, triacilgliceroles que contienen compuestos de cadena corta y compuestos volátiles.

El aceite de oliva extra virgen se encuentra dentro de los aceites utilizados para freír alimentos, sin embargo, por el número de insaturaciones en su estructura presenta inestabilidad al utilizarlo como aceite de freído. Ante este hecho, se han agregado antioxidantes artificiales los cuales también son un riesgo a la salud de los consumidores, encareciendo las propiedades nutritivas de los aceites comestibles y disminuyendo las bondades del consumo periódico de aceite de oliva extra virgen.

Por este motivo se han desarrollado diferentes métodos para mejorar la estabilidad de las grasas y aceites. Uno de estos ha sido el empleo de aditivos naturales funcionales que protegen a los ácidos grasos contra la oxidación durante su exposición a altas temperaturas.

Por lo tanto, es necesario un estudio más profundo sobre el uso de antioxidantes naturales que protejan a los ácidos grasos contra la oxidación térmica de lípidos durante el freído y de esta manera disminuir o eliminar los componentes perjudiciales generados durante este proceso, así como desarrollar mecanismos para la determinación instantánea del nivel de oxidación de aceites y grasas mediante pruebas físicas sencillas.

4. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

4.1 Objetivo general

Evaluar el efecto antioxidante de la oleorresina de *Capsicum annuum* var. *glabriusculum* sobre el aceite de oliva extra virgen calentado a diferentes temperaturas de freído (180, 200 y 220 °C).

4.2 Objetivos específicos

4.2.1 Elaborar cinéticas de oxidación térmica de aceite con y sin adición de oleorresina de chile piquín a diferentes temperaturas de freído (180, 200, 220 °C), evaluándose el índice de peróxido.

4.2.2 Elaborar un modelado matemático del comportamiento de índice de peróxido durante las cinéticas de oxidación térmica del aceite de oliva extra virgen.

4.2.3 Evaluar los cambios en los parámetros de color del aceite de oliva extra virgen a lo largo de las cinéticas de oxidación térmica.

4.2.4 Cuantificar los carotenoides totales en la oleorresina de chile piquín y evaluar su comportamiento durante el calentamiento a diferentes temperaturas de estudio (180, 200, 220 °C).

4.2.5 Realizar un perfil de ácidos grasos a las muestras de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín a temperatura ambiente y después del calentamiento a diferentes temperaturas de estudio (180, 200, 220 °C) para evaluar cambios durante el proceso.

4.3 Hipótesis

La adición de oleorresina de chile piquín (*Capsicum annuum* var. *glabriusculum*) en el aceite de oliva extra virgen ejerce un efecto protector sobre los lípidos presentes en este aceite vegetal, disminuyendo el grado de oxidación térmica durante el proceso de freído.

5. MATERIAL Y MÉTODOS

5.1 Diagrama experimental

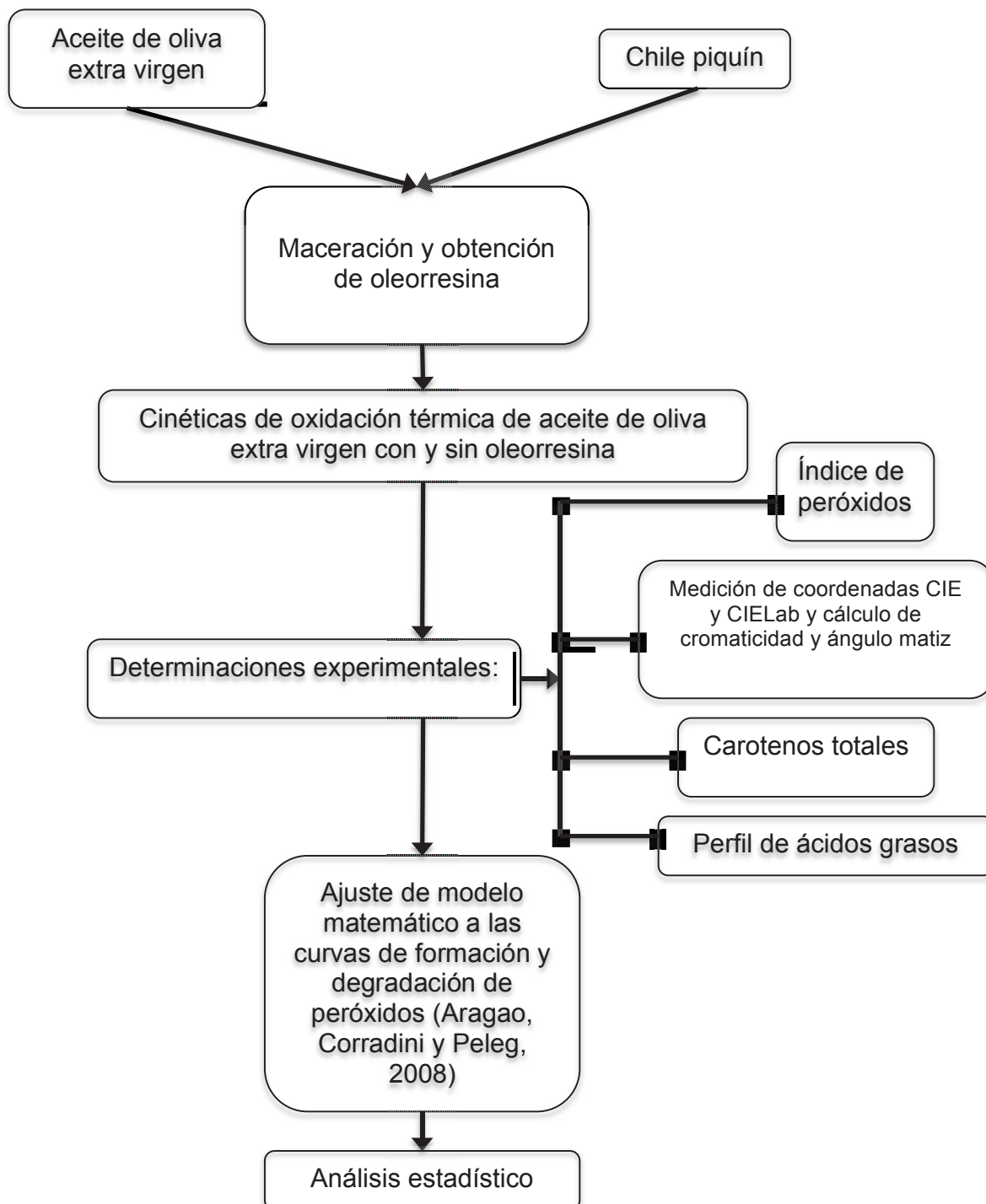


Figura 4. Diagrama general de trabajo.

5.2 Equipo y reactivos

El equipo utilizado en la experimentación fue el siguiente:

Equipo	Marca, modelo
Balanza analítica	OHAUS Analytical Plus Modelo
Balanza granataria	AP210S
Espectrofotómetro UV-vis.	VE 5100UV
Horno de convección	Black & Decker Toast-R-Oven
Espectrofotómetro UV-vis.	Agilent 8453
Colorímetro	Hunter Lab ColorFlex
Centrífuga	Hettich MIKRO 220R
Incubadora	SHELLAB GI6
Rotavapor digital	HAHN VAPOR HS-2000NS
Cromatógrafo de gases	Varian ProStar
Parrilla con agitación magnética	VELP Scientifica

Los reactivos utilizados en la experimentación fueron los siguiente:

Reactivo	Marca
Yoduro de potasio (grado analítico)	Sigma Aldrich
Tiosulfato de sodio (grado analítico)	Sigma Aldrich
Ácido acético glacial RA ACS	J.T. Baker
Cloroformo RA ACS	J.T. Baker
Acetona RA ACS	J.T. Baker
Éter de petróleo RA ACS	J.T. Baker

5.3 Material biológico

5.3.1 Chile piquín

El chile piquín (*Capsicum annuum* var. *glabriusculum*) que se utilizó en este estudio fue obtenido en un mercado local de la ciudad de Xalapa, Veracruz. Se obtuvo la cantidad necesaria de fruto para realizar todas las determinaciones experimentales y tomar las muestras de un solo lote de materia prima. El chile se acondicionó y se seco durante 48 horas en una incubadora Shellab GI6 a 45 °C y después se pulverizó con ayuda de un molino para granos marca Hamilton.

5.3.2 Aceite de oliva extra virgen

El aceite de oliva extra virgen (SERPIS, Cándido Miró S.A., España) obtenido de la primera prensada en frío del fruto de olivo, sin antioxidantes agregados, fue adquirido en un centro comercial de la localidad. Con la finalidad de obtener una muestra homogénea, se obtuvo la cantidad necesaria para realizar todas las determinaciones experimentales.

5.4 Métodos

Los experimentos para evaluar el efecto protector del extracto de chile piquín en el aceite de oliva extra virgen durante la oxidación térmica de lípidos se llevaron a cabo en los laboratorios del Instituto de Ciencias Básicas de la Universidad Veracruzana en la ciudad de Xalapa-Enríquez, Veracruz.

5.4.1 Elaboración de la oleorresina de chile piquín

Para la elaboración de la oleorresina de chile piquín (*Capsicum annuum* var. *glabriusculum*) se realizó una maceración a temperatura ambiente de 50 g de chile piquín en polvo por cada 150 mL de aceite de oliva extra virgen, agitando lentamente para homogenizar. La maceración se dejó reposar durante 48 horas. Después se filtró a vacío y posteriormente se centrifugó a 5000 rpm durante 15 minutos a 10 °C en una centrífuga Hettich, modelo MIKRO 220R. Para obtener los extractos lipídicos que se utilizaron en los experimentos, se decantó el aceite después de ser centrifugado y se almacenó en un refrigerador a 6 °C, en envases de cristal, protegiéndolos de la luz. La oleorresina de chile piquín se realizó con ligeras modificaciones según lo descrito por Espinosa Galván y Azuara Nieto (2009).

5.4.2 Cinéticas de oxidación térmica

Para la realización de las cinéticas de oxidación térmica se ocupó aceite de oliva extra virgen con y sin extracto de chile piquín. Primeramente, se precalentó un horno de convección marca “Black and Decker”, modelo Toast-R-Oven, con 8 pequeñas charolas de vidrio dentro del mismo hasta alcanzar el equilibrio térmico a las diferentes temperaturas de estudio. Después de alcanzar el equilibrio térmico, se vertieron 10 g de aceite con y sin extracto de chile piquín en las 8 charolas de vidrio previamente acomodadas y distribuidas dentro del horno. Las cinéticas de oxidación térmica se realizaron de acuerdo a la metodología reportada por Espinosa Galván y Azuara Nieto (2009).

Las cinéticas de oxidación térmica se realizaron a 180, 200 y 220 °C, cuidando que la temperatura se mantuviera constante con ayuda de un termómetro para horno. La temperatura del aceite dentro del horno se midió con ayuda de un termómetro de mercurio. El índice de peróxidos de las muestras de aceite se obtuvo a los 0, 1, 5, 10, 15, 25, 45, 60 y 120 minutos, correspondiendo las muestras colocadas en las charolas de vidrio con los tiempos de la cinética de oxidación térmica. En cada intervalo de tiempo se enfrió la muestra en un baño con hielo para detener la reacción de oxidación térmica de golpe y obtener valores de índice de peróxidos correctos. Las mediciones de índice de peróxidos se tomaron inmediatamente después de detener la reacción de oxidación, realizando las mediciones por triplicado.

5.4.3 Determinación de la oxidación lipídica por el índice de peróxido.

La determinación del índice de peróxidos se realizó de acuerdo a lo establecido por la AOAC (1995). Para ello, 5 g de muestra de aceite con y sin oleorresina de chile piquín se depositaron en un matraz Erlenmeyer de 250 mL después de ser calentada a las diferentes temperaturas y tiempos de estudio. Se agregaron al matraz 30 mL de solución de ácido acético-cloroformo (3:2), agitando ligeramente para disolver y posteriormente se adicionaron 0.5 mL de solución saturada de yoduro de potasio (KI) con ayuda de una pipeta. Se agitó durante un minuto, protegiendo de la luz y a continuación se agregaron 30 mL de agua destilada libre de oxígeno.

La muestra resultante se tituló lentamente con una solución de tiosulfato de sodio pentahidratado 0.01 N, con agitación vigorosa hasta que el color amarillo de la muestra disminuyó. Al final se adicionó a la muestra 1 mL de solución de almidón al 1% y se agitó vigorosamente (para extraer todo el yodo de la capa clorofórmica). Después, se continuó titulando hasta que la coloración oscura de la muestra desapareció.

Cálculos:

$$\text{Índice de peróxidos} = \frac{(S)(N)(1000)}{PM}$$

Donde:

S = Mililitros de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0.01 N gastados en la titulación.

N = Normalidad de la solución de tiosulfato sódico empleada en el ensayo.

PM = Peso de la muestra en gramos.

5.4.4 Ajuste matemático de generación y extinción de peróxidos.

Se realizó el ajuste de la ecuación matemática de primer orden propuesta por Aragao, Corradini y Peleg (2008), a las curvas de oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín. Se utilizó el software KALEIDHAGRAPH 4.5.2 para realizar dicho ajuste siguiendo las especificaciones propuestas por Aragao, Corradini y Peleg (2008), permitiéndose un error del 1%.

Cálculos:

$$PV(t) = Yf(t) * Ye(t)$$

$$Yf(t) = PV_{init} + [a(t) - PV_{init}] \left\{ 1 - e^{\left[-\frac{t}{tc_f(T)} \right]} \right\}$$

$$Y_e(t) = \frac{1}{1 + e^{\{k(t)[t-t_{ce}(T)]\}}} + 1 - \frac{1}{1 + e^{[-k(t)*t_{ce}(T)]}}$$

$$PV(t) = \left\{ PV_{init} + [a(t) - PV_{init}] \left\{ 1 - e^{\left[-\frac{t}{t_{cf}(T)} \right]} \right\} \right\} \\ * \left\{ \frac{1}{1 + e^{\{k(t)[t-t_{ce}(T)]\}}} + 1 - \frac{1}{1 + e^{[-k(t)*t_{ce}(T)]}} \right\}$$

Donde:

$PV(t)$ = Concentración momentánea de peróxidos en un tiempo

PV_{init} = Valor de peróxidos inicial

$Y_f(t)$ = Nivel asintótico momentáneo

$a(t)$ = Nivel asintótico dependiente de la temperatura si los peróxidos formados se pueden mantener intactos

$t_{cf}(T)$ = Constante de tiempo dependiente de una temperatura característica

$Y_e(t)$ = Factor de extinción

$K(T)$ = Constante cinética de primer orden para la degradación de peróxidos

$t_{ce}(T)$ = Tiempo característico del proceso de extinción.

5.4.5 Cinéticas y mediciones de cambio de color en el aceite con y sin oleorresina de chile piquín.

Las cinéticas de cambio de color se realizaron siguiendo las indicaciones de Espinosa Galván y Azuara Nieto (2009). Se colocaron 30 mL de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín en 8 bandejas de cristal previamente colocadas en un horno de convección. El horno se llevó a las diferentes temperaturas de estudio (180, 200 y 220 °C) y una vez alcanzando el equilibrio térmico se colocaron las muestras de aceite en las charolas. En cada intervalo de tiempo se retiró del interior del horno la muestra correspondiente a los diferentes tiempos de estudio hasta completar 120 minutos de calentamiento, enfriando inmediatamente en un baño con hielo para detener la degradación del color por la exposición a altas temperaturas.

Para obtener las lecturas de color se utilizó un colorímetro de refracción Hunter Lab, modelo ColorFlex, programado para los parámetros de color de la escala CIELab: L*, a* y b* (day-light color), en donde: L* mide la luminosidad (0/+100), a* es el grado de coloración rojiza a verde (+100/-80) y b* es el grado de coloración de amarillo a azul (+70/-80), así como también para los parámetros triestímulo (X, Y, Z) del sistema CIE. A partir de estas coordenadas triestímulo se definen las denominadas coordenadas o coeficientes de cromaticidad (x, y, z), utilizando las siguientes fórmulas:

Cálculos:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

Donde:

X, Y, Z = Valores triestímulo obtenidos con ayuda del colorímetro.

x, y, z = Coordenadas de cromaticidad.

Para las mediciones en el colorímetro, se colocaron en un pequeño vaso de precipitado 30 mL de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín después de ser calentado a las diferentes temperaturas de estudio y a los diferentes tiempos de la cinética de oxidación térmica.

Así mismo, se realizaron los cálculos necesarios para determinar el ángulo matiz y la cromaticidad en el aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín.

Ángulo matiz (h°), también conocido como ángulo de color, permite expresar en grados el color (0° = rojo, 90° = amarillo, 180° = verde y 270° = azul), con la siguiente fórmula (McGuire, 1992; Domínguez, 2005):

$$h^\circ = \text{arc Tan} \frac{b^*}{a^*}$$

Donde:

h° = Ángulo matiz

a^* = Valor del eje rojo-verde en el sistema de notación de color.

b^* = Valor del eje amarillo-azul en el sistema de notación de color.

Cromaticidad (C^*), permite conocer el cambio en la intensidad de la luz (0= tenue, 100= intenso), que se determinará con la formula: (Toscazo-Ruiseñor, 2006).

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

Donde:

C* = Cromaticidad.

h° = Ángulo matiz.

L = Luminosidad.

a* = Valor del eje rojo-verde en el sistema de notación de color.

b* = Valor del eje amarillo-azul en el sistema de notación de color.

5.4.6 Perfil de ácidos grasos.

5.4.6.1 Transesterificación en frío con solución metanólica de hidróxido de potasio y análisis por CG-EM.

De acuerdo con el consejo oleico internacional (International Olive Council) este método para la preparación de los ésteres metílicos de ácidos grasos se aplica a los aceites de oliva con un contenido en ácidos grasos libres inferior al 3.3% (Consejo oleícola internacional, 1997). La elaboración de la solución metanólica de hidróxido de potasio 2 N consistió en disolver 11.2 g de hidróxido de potasio en 100 mL de metanol con un contenido en agua inferior al 0.5 % (m/m).

Para la realización de la técnica, en un vial de 5 mL se pesó aproximadamente 0.1 g de la muestra de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín después de ser calentado a las diferentes temperaturas de estudio y a los diferentes tiempos de la cinética de oxidación térmica. Se añadieron 2 mL de hexano grado HPLC y se agitó. A continuación se agregaron 0.2 mL de solución metanólica 2 N de hidróxido de potasio, el vial se cerró bien y se agitó enérgicamente durante 30 segundos. Se dejó reposar hasta que la parte superior de la solución resultó nítida. Después se decantó la capa superior, que es la que contiene los ésteres metílicos. Para finalizar, la muestra derivatizada se inyectó al cromatógrafo de gases. Para la separación de los ácidos grasos se utilizó un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies, modelo 6890N,

acoplado a un espectrómetro de masas equipado con columna DB-5, 5%-fenilmetilpolisiloxano (Agilent Technologies) de 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm de espesor de película. El programa de temperaturas fue el siguiente: T1=temperatura de inicio a 150 °C, la cual se mantuvo durante 5 min, T2= 210 °C, T3= 213 °C, T4= 225 °C. El gas acarreador fue helio de alta pureza con una tasa de flujo de la columna 1 mL/min. Para la identificación de ácidos grasos se utilizaron estándares (FAME mix, C8:C22, No. de catálogo 18920-1AMP, Sigma-Aldrich) y además se realizó una comparación del espectro de masa de los compuestos en la librería HP Chemstation-NIST 05 Mass Spectral search program, versión 2.0d.

5.4.7 Cuantificación de carotenoides totales en oleoresina de chile piquín por espectrofotometría UV-vis.

El método propuesto por Hornero y Mínguez (2001), considerando algunas modificaciones, fue utilizado para determinar la cantidad de carotenoides totales en el extracto oleoso de chile piquín. Las mediciones se realizaron tanto en muestras sin calentamiento como en muestras después de haberse sometido a las diferentes temperaturas de estudio (180, 200 y 220 °C).

Para el desarrollo de la técnica, se tomaron 4 muestras de 120 µL. Una muestra de aceite sin calentamiento y tres muestras después de ser oxidadas térmicamente durante 120 minutos, estas últimas tres correspondiendo a una de las tres temperaturas de estudio (180, 200 y 220 °C). Posteriormente las muestras se disolvieron en 25 mL de acetona dentro de un tubo falcón de 50 mL. Después se agitaron vigorosamente para homogenizar y poder realizar las lecturas en un espectrofotómetro UV-vis a 2 diferentes longitudes de onda (472 y 508 nm). El procedimiento anterior se repitió varias veces hasta alcanzar un total aproximado de 30 repeticiones, de donde se tomaron 6 lecturas similares.

Cálculos:

$$C^R = \frac{A_{508} \times 2144.0 - A_{472} \times 403.3270.9}{270.9} \left(\frac{\mu g}{mL} \right)$$

$$C^Y = \frac{A_{472} \times 1724.3 - A_{508} \times 2450.1}{270.9} \left(\frac{\mu g}{mL} \right)$$

Donde:

C^R = Fracción roja

C^Y = Fracción amarilla

A_{508} = Absorbancia a 508 nm

A_{472} = Absorbancia a 472 nm

5.4.8 Análisis estadístico.

El análisis estadístico de los datos obtenidos en la experimentación de este trabajo se realizó mediante la implementación de un análisis de varianza (ANOVA) de 2 vías. Todas las determinaciones analíticas se realizaron por triplicado. La comparación de medias de los datos se llevó a cabo mediante la prueba de Tukey con un nivel de significancia de $P > 0.05$. Este análisis estadístico se llevó a cabo utilizando el software STATISTICA 7.0, las gráficas se elaboraron con ayuda de los programas SIGMAPLOT 10.0 y KALEIDAGRAPH 4.5.2 y los cuadros se realizaron con ayuda del software MICROSOFT EXCEL 2015.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Variación del índice de peróxidos en aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de chile piquín, a diferentes tiempos de calentamiento y a diferentes temperaturas de estudio (180, 200 y 220 °C).

El índice de peróxidos se utilizó para estudiar el efecto de la temperatura, el tiempo de calentamiento en la oxidación del aceite de oliva extra virgen, y su mezcla con oleorresina de chile piquín (*Capsicum annuum* var. *glabriusculum*).

En la Figura 5 se muestra el valor de índice de peróxidos del aceite de oliva extra virgen observado en 3 diferentes temperaturas (180, 200 y 220 °C) y a 9 diferentes tiempos de calentamiento (0, 1, 5, 10, 15, 25, 45, 60, 120 min).

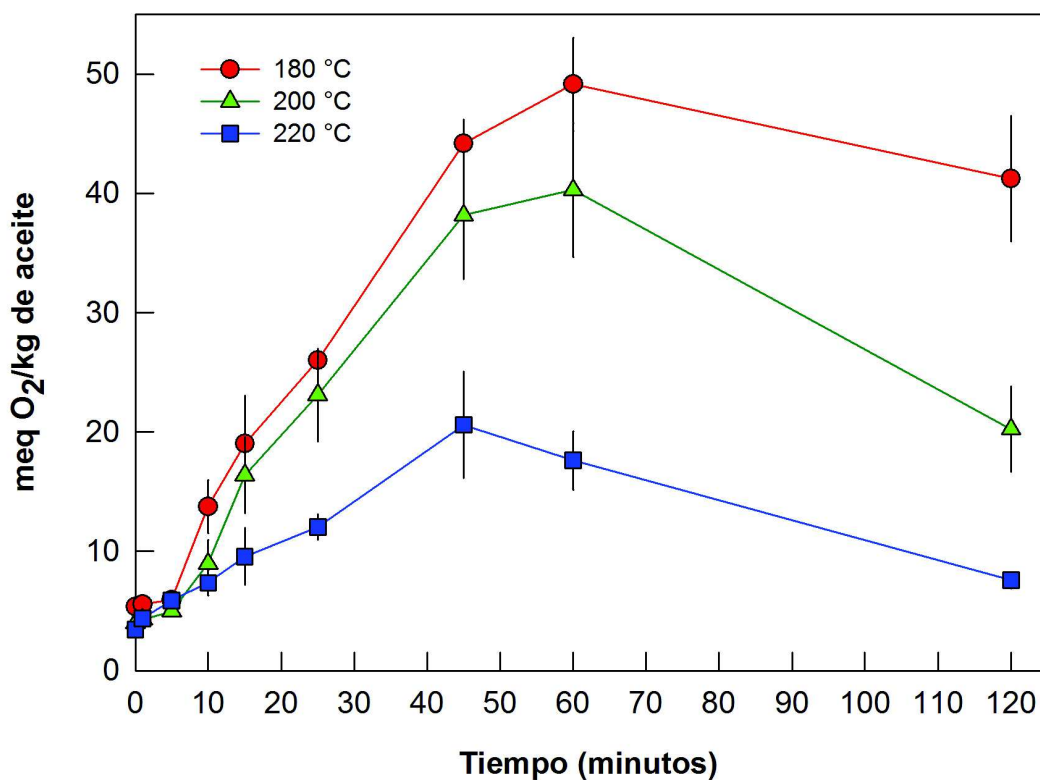


Figura 5. Variación del índice de peróxidos en aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de chile piquín, a diferentes tiempos de calentamiento y a diferentes temperaturas de estudio (180, 200 y 220 °C).

En las 3 temperaturas se observó un creciente aumento en los microequivalentes de oxígeno por kilogramo de aceite (meq de O₂/kg de aceite) hasta 60 min. Los mayores valores de microequivalentes de oxígeno por kilogramo de aceite fueron evidentes a 180 °C. A esta temperatura la formación de compuestos de oxidación fue lenta, permitiendo a los hidroperóxidos (ROOH) ser los compuestos mayoritarios, aumentando su concentración conforme transcurrió el tiempo del proceso hasta etapas avanzadas de oxidación. Sin embargo a 220 °C probablemente ocurrió lo contrario. La formación de nuevos compuestos (compuestos poliméricos y dímeros de triglicéridos no polares) fue muy rápida y por lo tanto la degradación de hidroperóxidos fue más rápida que su formación a causa de la elevada temperatura a la que se encontraba el aceite, observándose una menor concentración de peróxidos así como un descenso de estos compuestos en un tiempo más corto.

En las curvas a 180 y 200 °C se encontraron los valores máximos de meq de O₂/kg de aceite a los 60 min de procesamiento, siendo estos de 49.1 y 40.2 meq de O₂/kg de aceite, respectivamente. Sin embargo a 220 °C se encontró el punto máximo a 45 min de calentamiento, reportándose 20.5 meq de O₂/kg de aceite. Gharby *et al.* (2016) estudiaron los cambios químicos del aceite de oliva virgen y aceite de oliva refinado extraídos de olivos “Picholine” marroquíes y calentados durante 100 horas a 100 °C. Los resultados para el aceite de oliva virgen demostraron un notable incremento en la concentración de peróxidos. Se registraron para el aceite de oliva virgen 2.3 meq de O₂/kg de aceite al inicio del experimento (sin calentamiento), posteriormente, el valor se elevó hasta alcanzar 32.4 meq de O₂/kg de aceite después de ser calentado. En un estudio similar realizado por Nissiotis y Tasioula-Margari (2002), se calentaron 3 muestras de aceite de oliva extra virgen por 100 horas a 100 °C en un horno convectivo. Durante el calentamiento, los valores de peróxidos aumentaron de 6 meq de O₂/kg de aceite a 71.3 meq de O₂/kg de aceite.

Los valores iniciales de índice de peróxidos en el tiempo 0 para el aceite de oliva extra virgen a 180, 200 y 220 °C fueron 5.3, 3.9 y 3.4 meq de O₂/kg de aceite, respectivamente. Cabe mencionar que los aceites comerciales, para que puedan ser

comestibles, deben presentar como máximo un índice de peróxidos de 10 meq de O₂/kg de aceite (CODEX, 1981). Estas pruebas fueron necesarias para comparar los resultados que se obtuvieron de las mezclas con oleorresina de chile piquín, con la finalidad de evaluar su efecto protector en la oxidación de los aceites.

6.2 Variación del índice de peróxidos en aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín, a diferentes tiempos de calentamiento y a diferentes temperaturas de estudio (180, 200 y 220 °C).

El comportamiento en el aumento y disminución de meq de O₂/kg de aceite de oliva extra virgen con oleorresina fue similar en relación con el observado en aceite sin oleorresina, con ligeras diferencias al inicio del proceso (Figura 6).

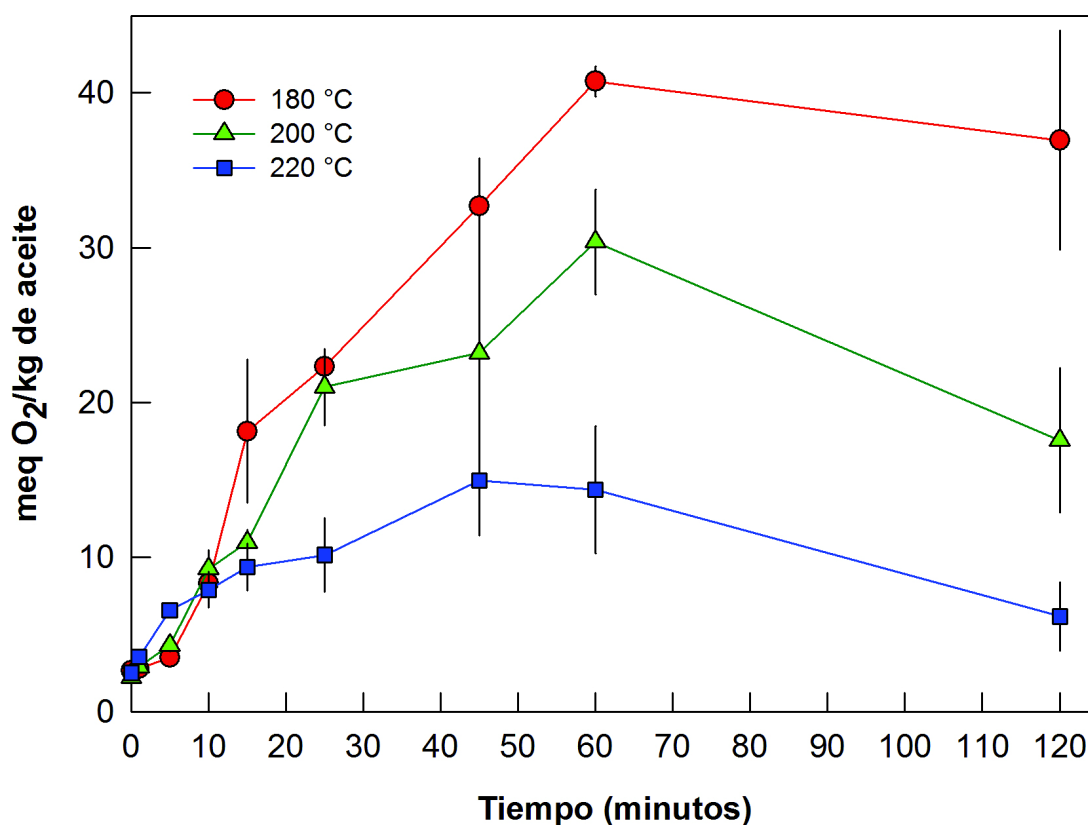


Figura 6. Variación del índice de peróxidos en aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín, a diferentes tiempos de calentamiento y a diferentes temperaturas de estudio (180, 200 y 220 °C).

En los tiempos más cortos, a las temperaturas más altas, se registró un aumento en la concentración de ROOH en comparación a 180 °C, donde el crecimiento de la curva fue lento. Desde el primer minuto de calentamiento a 220 °C, se registró un valor de 3.5 meq de O₂/kg de aceite, mientras que a 180 y 200 °C el valor fue de 2.7 y 2.9 meq de O₂/kg de aceite, respectivamente. En 5 minutos de calentamiento a 220 °C, se obtuvo un valor de 6.5 meq de O₂/kg de aceite, sin embargo, después de este tiempo, a esta temperatura, el aumento en el valor de meq de O₂/kg de aceite comenzó a ser más lento, para después comenzar a disminuir. Mientras tanto a 180 °C el valor siguió creciendo para después cruzar a las temperaturas de 200 y 220 °C y rebasarlas a los 15 minutos de procesamiento. Este hecho demostró el efecto del calentamiento agresivo a altas temperaturas sobre la formación de compuestos secundarios en el aceite. Las concentraciones de hidroperóxidos (ROOH), que son compuestos asociados con la oxidación de los aceites comestibles, estuvieron presentes en mayor concentración a tiempos cortos y a mayores temperaturas, para después convertirse en nuevos productos de oxidación, mientras que a temperaturas más moderadas, las concentraciones fueron mayores en tiempos largos. Sin embargo, con la adición de oleorresina de chile piquín se encontró el valor máximo de peróxidos permitidos por el CODEX (1981) para que un aceite sea comestible hasta que se alcanzaron los 15 minutos de calentamiento, indicando que se ejerció una protección sobre los ácidos grasos del aceite de oliva extra virgen por parte de la oleorresina de chile piquín y los antioxidantes naturales que contiene. Tanto para las temperaturas de 180 y 200 °C, los valores máximos de meq de O₂/kg de aceite se encontraron a 60 minutos, mientras que para 220 °C se encontraron a los 45 minutos de calentamiento.

En el estudio realizado por Ayadi *et al.* (2009), se evaluaron los cambios físicos y químicos que sufrió el aceite de oliva extra virgen mezclado con ciertas plantas aromáticas. Los resultados para el índice de peróxidos demostraron una menor oxidación en las muestras de aceite mezcladas con las plantas aromáticas en comparación con el control cuando estas se calentaron a 130 °C durante 6 horas, alcanzando valores de concentración de peróxidos por debajo de los 35 meq de O₂/kg de aceite.

6.3 Efecto protector de la oleorresina de chile piquín en la oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen a diferentes temperaturas y tiempos de calentamiento.

En la Figura 7 se muestra el efecto de protección de la oleorresina de chile piquín en la oxidación de aceite de oliva extra virgen cuando éste se somete a diferentes temperaturas.

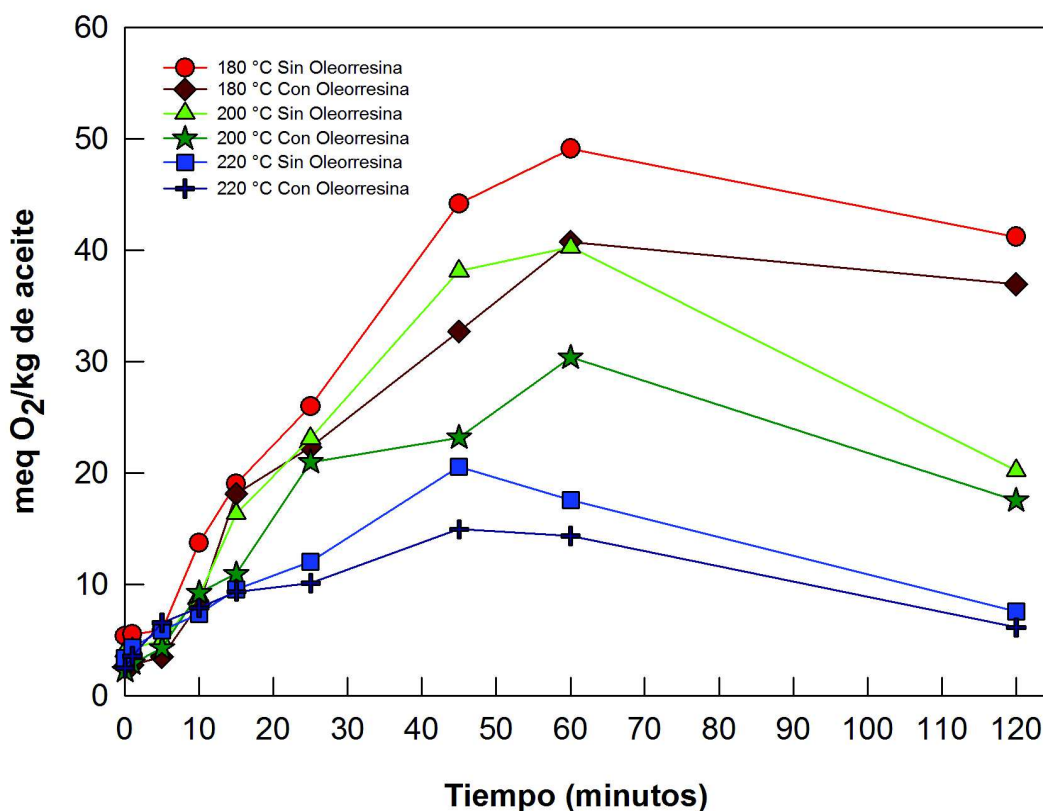


Figura 7. Efecto protector de la oleorresina de chile piquín en la oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen a diferentes temperaturas y tiempos de calentamiento.

El efecto de protección fue evidente al observar la disminución de meq de O_2 /kg de aceite en las muestras que contienen oleorresina frente a las cuales se oxidaron sin ser tratadas. La diferencia es notoria desde un principio, incluso sin tratamiento térmico, el aceite con oleorresina presentó un índice de peróxidos menor en comparación con el

aceite que no contenía oleorresina, lo que indicó un efecto protector de la oleorresina a la oxidación del aceite cuando este se encontraba en almacenamiento. El índice de peróxido promedio obtenido para el aceite de oliva extra virgen sin oleorresina al tiempo 0 es de 4.2 meq de O_2 /kg de aceite, mientras que para el aceite con oleorresina al tiempo 0 es de 2.4 meq de O_2 /kg de aceite.

El punto de decrecimiento en la concentración de meq de O_2 /kg de aceite para las temperaturas de 180 y 200 °C se apreció a los 60 min. El valor de índice de peróxidos después de una hora de calentamiento a 180 °C del aceite sin oleorresina fue de 49.1 y mientras que para el aceite con oleorresina fue de 40.7. En el mismo tiempo, el valor de meq de O_2 /kg de aceite a 200 °C en el aceite sin oleorresina resultó ser 40.2, mientras que en el aceite con oleorresina el valor fue 30.3 meq de O_2 /kg de aceite. Estadísticamente se encontraron diferencias en las muestras de aceite con y sin oleorresina a partir de 45 minutos para 180 y 200 °C y 25 minutos para 220 °C. Las diferencias estadísticas considerables entre temperaturas se presentaron a partir de 25 minutos de calentamiento (para mayor información consultar el Cuadro 12 situado en la sección Apéndice).

En la Figura 8 se muestran los primeros minutos (15 min.) del procesamiento térmico que recibió el aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de Chile piquín. En estos primeros instantes del calentamiento a 220 °C los valores de índice de peróxidos del aceite con oleorresina fueron menores a los observados en el aceite sin oleorresina, sin embargo, la concentración de peróxidos en el aceite sin protección bajó drásticamente a los 45 minutos de calentamiento, mientras que en el aceite con oleorresina la curva se mantuvo constante para después disminuir. Este comportamiento se debió al efecto que la oleorresina proporcionó al aceite de oliva extra virgen. Al brindarle protección contra la oxidación térmica, provocó que la generación de hidroperóxidos fuera más prolongada, reflejándose en una curva de concentración de meq de O_2 /kg de aceite más constante. Al ser una temperatura tan alta, el aceite sin protección generó al inicio una cantidad de hidroperóxidos que después de manera repentina se convirtieron en nuevos productos de oxidación en el aceite.

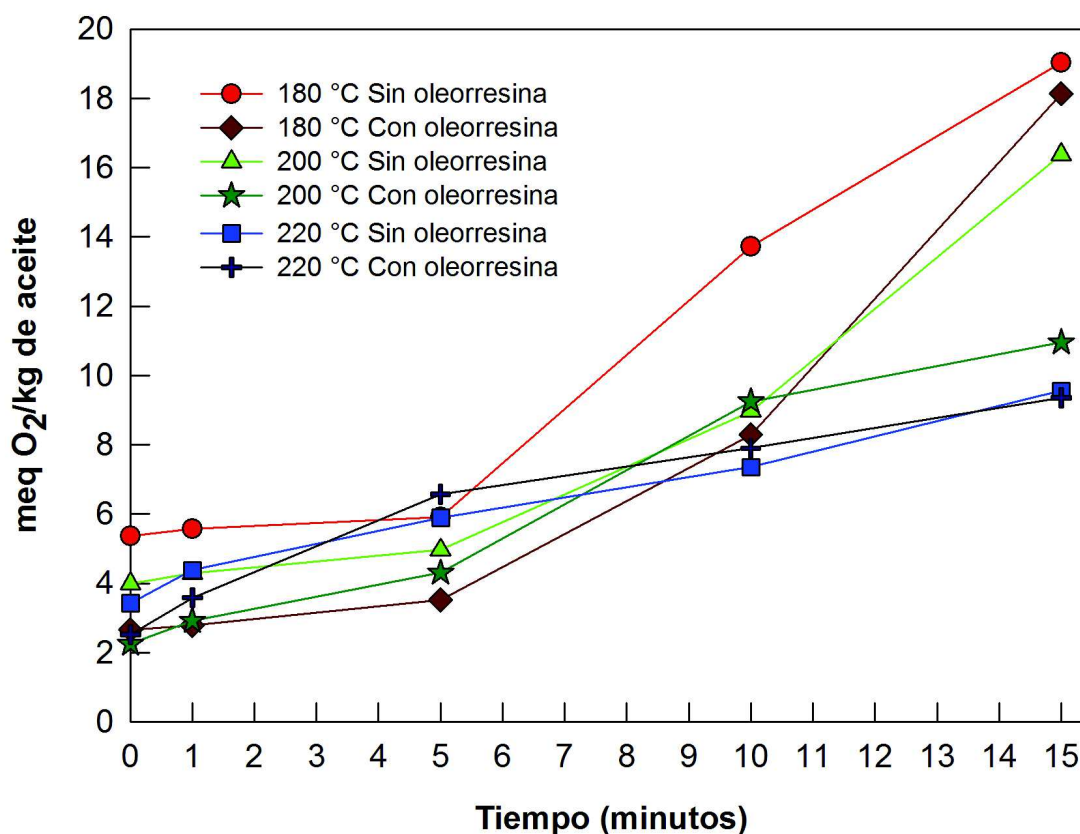


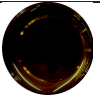
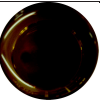

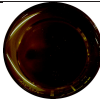























Figura 8. Efecto protector de la oleorresina de chile piquín contra la oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen a 180, 200 y 220 °C, durante los primeros 15 minutos de calentamiento.

6.4 Variaciones de parámetros de color de la escala CIELab en las cinéticas de oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín.

Los cambios de coloración del aceite de oliva extra virgen sin oleorresina calentado a diferentes tiempos y temperaturas de estudio se observan en el siguiente cuadro (Cuadro 4), donde se muestra una imagen del color del aceite en diferentes tiempos de procesamiento.

Cuadro 4. Cambios de color del aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de chile piquín a través de los tiempos y temperaturas de estudio.

Tiempo (minutos)									
	0	1	5	10	15	25	45	60	120
180 °C									
200 °C									
220 °C									

Los valores de la escala CIELab indicaron inicialmente un color oscuro, que conforme transcurrió el tiempo fue dirigiéndose hacia el color amarillo. Sin embargo, en cada temperatura el cambio de tonalidad del aceite fue distinto. En 180 °C los cambios a través del tiempo fueron mínimos, manteniéndose el aceite en coloraciones oscuras, con un ligero cambio al final de la cinética, donde se reportó un valor en el parámetro L* de 6.37. Sin embargo, para las temperaturas de 200 y 220 °C el cambio de color se presentó en tiempos más cortos. En 220 °C la variación de color se presentó al inicio del proceso, obteniéndose un color amarillo claro después de 120 minutos de calentamiento. El monitoreo del cambio de color del aceite de oliva extra virgen sin oleorresina tiene la finalidad de proporcionar una herramienta en la determinación del nivel de oxidación del aceite, asociando el cambio del color con la degradación y generación de compuestos durante el calentamiento, además de la exposición del aceite a altas temperaturas y diferentes condiciones de procesamiento. En este caso, el parámetro L* tiene gran importancia al determinar el grado de luminosidad de la muestra, indicando si el aceite es más claro u oscuro. La coordenada L* del sistema CIELab medida en el aceite de oliva extra virgen sin oleorresina se graficó con respecto al tiempo para observar su comportamiento en los diferentes puntos de la cinética de

oxidación térmica. Existió un deterioro en el color del aceite de oliva extra virgen durante su calentamiento. En la Figura 9 se muestra el cambio de la coordenada L^* del sistema CIELab en la oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de Chile piquín a diferentes temperaturas durante 120 min.

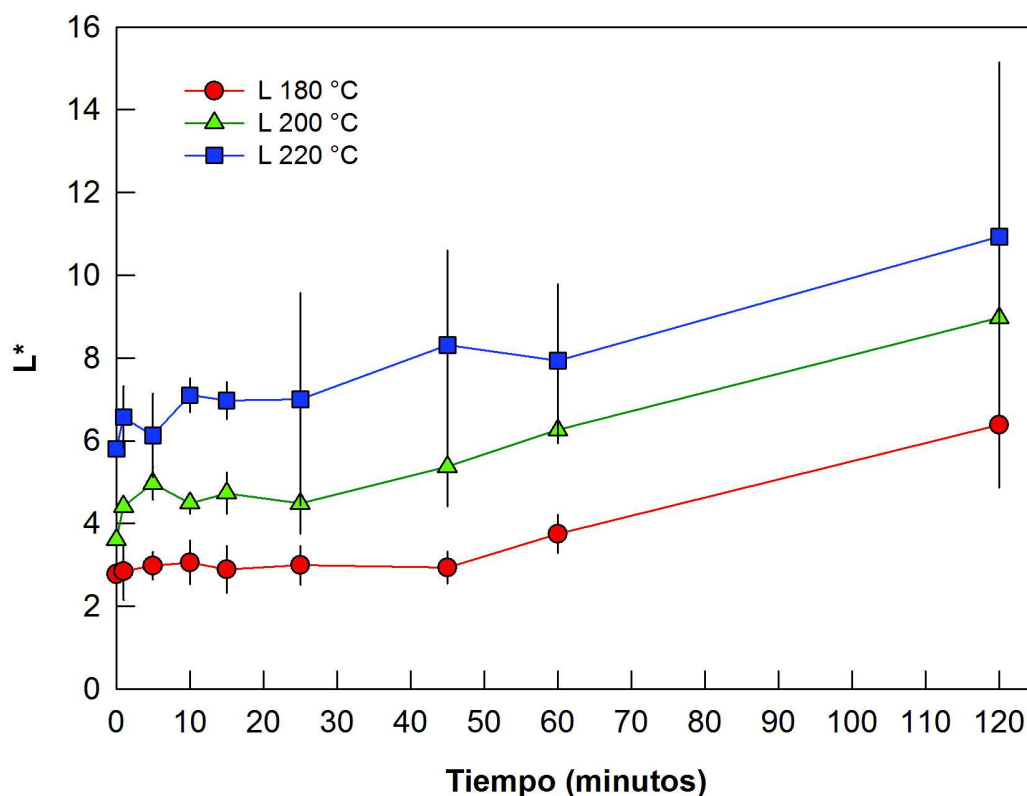


Figura 9. Variación de la coordenada L^* en aceite sin oleorresina.

Para el parámetro L^* del sistema CIELab, la tendencia en el aumento del valor mostró un cambio de luminosidad en las muestras de aceite de oliva extra virgen sin oleorresina, el cual se dirigió de menor a mayor mientras transcurrió el tiempo, indicando que el aceite se tornó blanquecino. En 2002, Ndjouenkeu y Ngassoum comprobaron que el calentamiento durante el freído de aceite de palma causaba el blanqueamiento de las muestras debido a la destrucción de los carotenoides responsables del color del aceite. A diferentes temperaturas de estudio (180, 200 y 220 °C), el valor para el parámetro L^* fue distinto, siendo mayor en 220 °C, comprobando el cambio de luminosidad por deterioro de compuestos cuando el aceite de oliva extra virgen se expuso a altas temperaturas. Los resultados son comparables con el trabajo

realizado por Sánchez-Gimeno *et al.* (2008), en el cual se realizaron mediciones de los parámetros L^* y b^* en muestras de aceite de oliva extra virgen de la región de Bajo de Aragón, España. En este estudio las lecturas para la coordenada L^* fueron incrementando ligeramente en las primeras etapas del proceso de freído. Posteriormente, demostraron que el aumento del número de operaciones de freído con aceite de oliva extra virgen degradó la clorofila contenida en el aceite, por pérdida de magnesio en la molécula, dando como resultado la formación de feofitina. Este compuesto provoca un color café, generando el oscurecimiento del aceite de oliva extra virgen después de re-utilizarlo constantemente. (Guillén Sans *et al.*, 1991). La Figura 10 describe el comportamiento del parámetro b^* medido en las muestras de aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de chile piquín, calentado a diferentes temperaturas (180, 200 y 220 °C) durante 120 min.

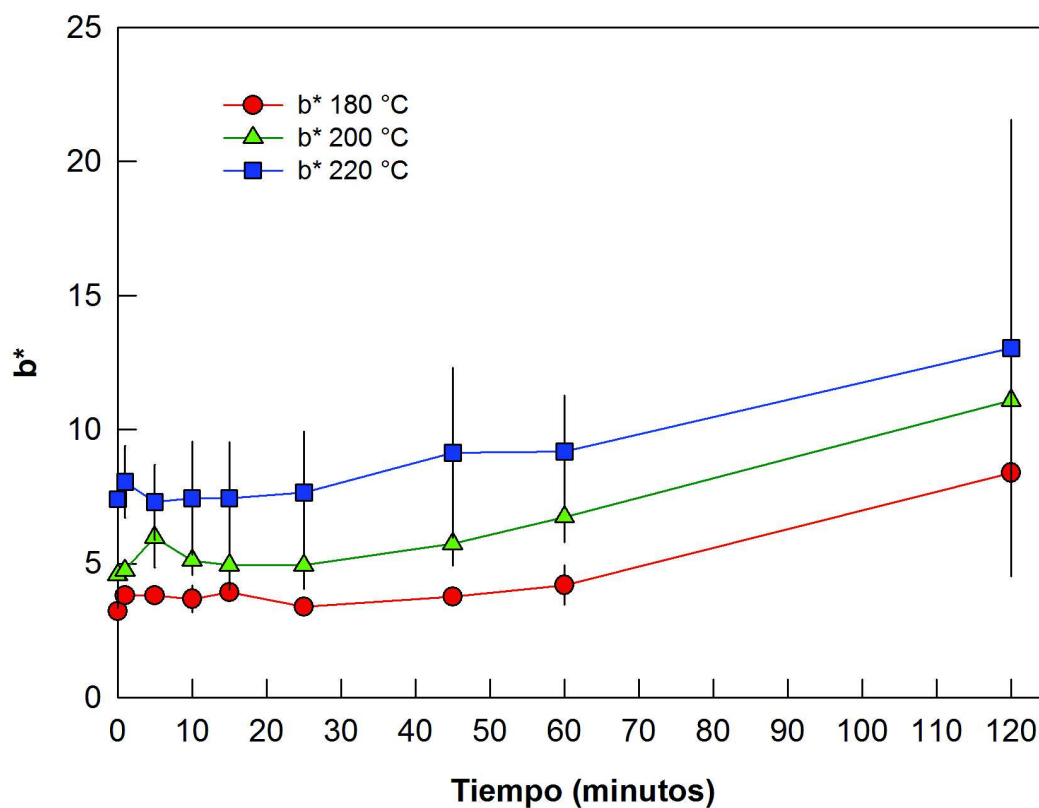





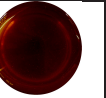
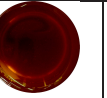
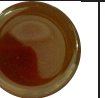
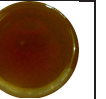
















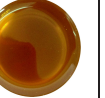
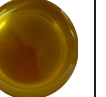


Figura 10. Variación de la coordenada b^* del sistema CIELab en la oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de chile piquín a diferentes temperaturas de estudio durante 120 minutos de calentamiento.

La coordenada b^* del sistema CIELab corresponde a la gama de colores desde el azul hasta el amarillo, en donde valores negativos indican coloraciones azules, mientras que valores positivos indican coloraciones amarillas. Los resultados obtenidos en el estudio indicaron un aumento en la coloración amarilla de las muestras de aceite de oliva extra virgen sin oleorresina, mientras se calentaron a las diferentes temperaturas de estudio durante 120 minutos. El trabajo realizado por Sánchez-Gimeno *et al.* (2008), muestra mediciones para la coordenada b^* en aceites de girasol y oliva. Estos aceites fueron utilizados en repetidas ocasiones durante el freído y mientras más aumentaba el número de re-utilizaciones de los aceites, las mediciones para el parámetro b^* eran más altas y positivas, lo que indicó un aumento en las coloraciones amarillas. En nuestro caso, en los tiempos más largos (60 y 120 min.) y en las temperaturas más altas (200 y 220 °C) las coloraciones en las muestras de aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de chile piquín resultaron ser más amarillas. Los cambios de color en el aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín se muestran en el Cuadro 5.

Cuadro 5. Cambios de color del aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín a través de los tiempos y temperaturas de estudio.

Tiempo (minutos)									
	0	1	5	10	15	25	45	60	120
180 °C									
200 °C									
220 °C									

Para el caso del aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín las coloraciones fueron distintas. Las imágenes muestran que las coloraciones del aceite dentro de los primeros 10 minutos de tratamiento a 180 °C registraron una tonalidad rojiza-oscura intensa, debido a la cantidad de compuestos (carotenoides) extraídos del chile piquín. El color rojo inicial se tornó naranja a los 15 minutos de calentamiento, finalizando a los 120 minutos con un color amarillo opaco. Para 200 °C el color rojizo comenzó a disminuir al primer minuto de calentamiento, sin embargo el aceite se mantuvo en una coloración roja no muy profunda hasta los 10 minutos, pasando a un color amarillo opaco el cual se fue aclarando conforme el tiempo de calentamiento avanzó, terminando en una tonalidad amarilla clara. Mientras que a 220 °C el cambio fue más notorio. A los 5 minutos de tratamiento térmico la coloración cambió de rojiza-oscura a naranja, para tornarse amarilla desde los 10 minutos, aclarándose a lo largo de todo el proceso, finalizando en una coloración amarilla brillante después de 120 minutos de calentamiento. La coloración rojiza, producto de los carotenoides extraídos en la maceración de chile piquín con aceite de oliva extra virgen, fue cambiando paulatinamente a amarillo por la degradación de estos compuestos. Los frutos rojos del género *Capsicum* contienen una importante cantidad de carotenoides, principalmente capsantina, capsorubina y capsantina-5,6-epóxido (Sun *et al.*, 2007). Estos pigmentos tienen funciones antioxidantes en el fruto, especialmente la capsantina, el cual es un compuesto antioxidante importante que representa más del 50% de carotenoides en los frutos rojos maduros del género *Capsicum* (Matsufuji *et al.*, 1998). Estos pigmentos propician la coloración de la oleorresina y a su vez la protegen de la oxidación térmica. Aunque el color rojo en el aceite era predominante al inicio del proceso, los carotenoides extraídos del chile piquín fueron degradándose paulatinamente debido a las altas temperaturas, tornándose amarillo y aumentando los valores de L* conforme transcurrió el tiempo.

En la Figura 11 se muestra el cambio de L* en la oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín a diferentes temperaturas de estudio durante 120 minutos de calentamiento.

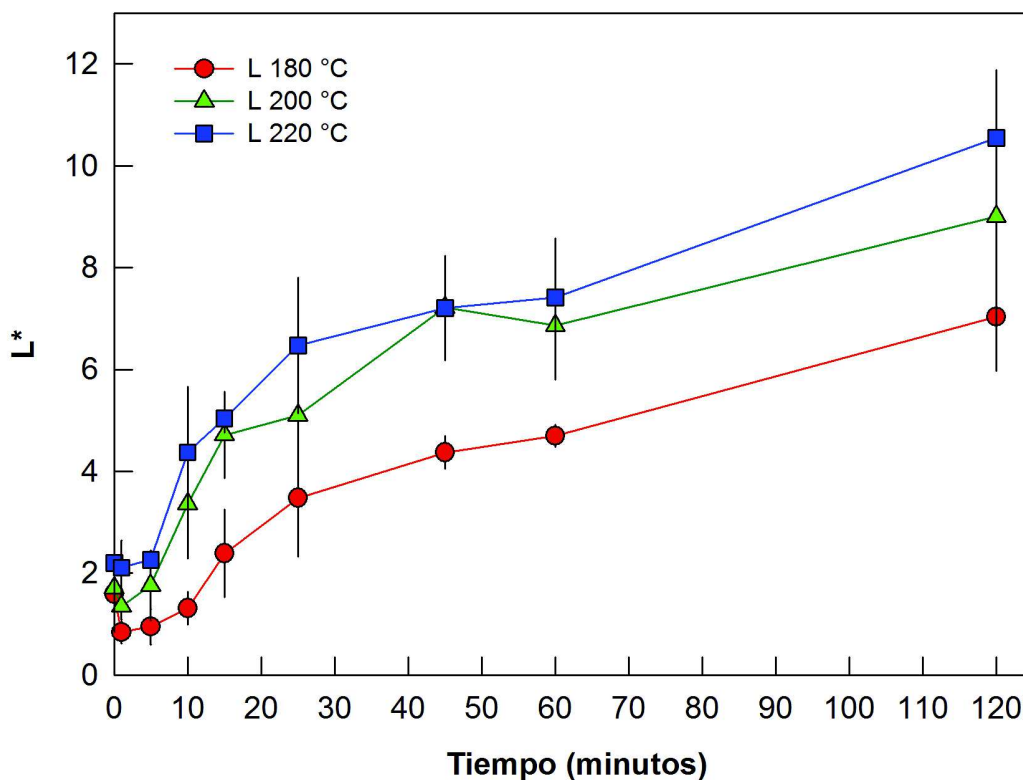


Figura 11. Variación de la coordenada L^* del sistema CIELab en la oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín a diferentes temperaturas de estudio durante 120 minutos de calentamiento.

En la gráfica se observan valores iniciales menores en comparación con los valores obtenidos para el aceite sin oleorresina, esto quiere decir que las muestras fueron menos luminosas en el caso del aceite de oliva extra virgen con oleorresina. El oscurecimiento de las muestras se debió a la migración de compuestos liposolubles (carotenoides, capsaicinoides, clorofila, etc.) provenientes del chile piquín durante la maceración. Sin embargo, conforme transcurre el tiempo y se elevó la temperatura, el valor de la coordenada L^* aumentó gradualmente, alcanzando valores similares en comparación con los resultados obtenidos para el aceite sin oleorresina de chile piquín. Ayadi *et al.*, (2009) analizó los cambios de color durante el calentamiento de muestras de aceite de oliva extra virgen combinado con diferentes plantas aromáticas (romero, lavándula, salvia, menta, albahaca, limón y tomillo). En los resultados de su estudio los valores de L^* disminuyeron, los valores de a^* aumentaron y los valores de b^* disminuyeron, describiendo muestras de aceite de oliva extra virgen más oscuras

después de realizar las maceraciones con cada una de las plantas aromáticas. Los colores rojizos obtenidos en las muestras de aceite con oleorresina de chile piquín fueron medidos utilizando el parámetro a^* del sistema CIELab. Esta coordenada comprende las tonalidades verdes y rojas, en donde valores negativos indican colores verdes, mientras que valores positivos indican colores rojos. En la Figura 12 se muestran las variaciones en la coordenada a^* durante el calentamiento de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín a 180, 200 y 220 °C durante 120 minutos. El factor que determinó el comportamiento de la coordenada durante el experimento fue la temperatura.

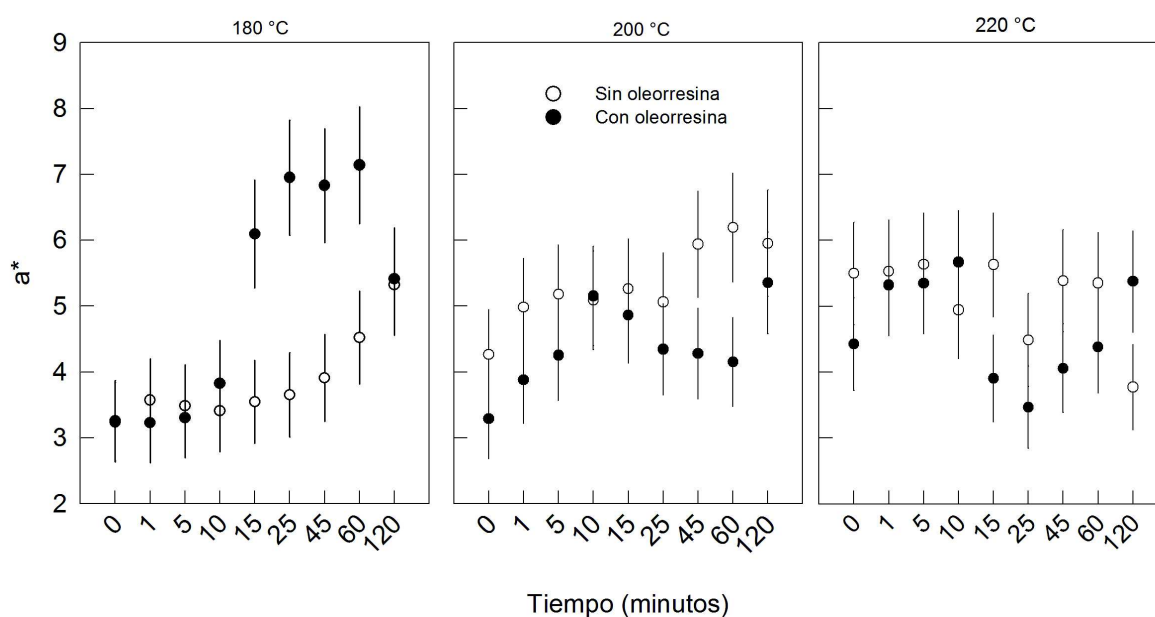


Figura 12. Variación de la coordenada a^* del sistema CIELab.

El aumento de este parámetro a través del tiempo comprobó la conservación del color rojizo de las muestras durante su calentamiento. A 180 °C se observó el aumento de a^* en las muestras con oleorresina. Los valores más altos indicaron el cambio a coloraciones rojizas más tenues, sin embargo, esto también habló sobre la conservación de los pigmentos que asignan el color rojizo a las muestras cuando estas se calentaron a dicha temperatura. Durante el calentamiento a 200 y 220 °C se observó un pronto decaimiento en los valores de la coordenada, siendo mayor la disminución en 220 °C. El registro de valores menores en a^* indicó el cambio a colores cafés opacos. Este color se generó por exposición de los carotenoides del chile piquín a altas

temperaturas. El rápido aumento de la coordenada a^* en 220 °C indicó una pronta aparición de tonalidades rojizas tenues y una rápida degradación de carotenoides y descoloración del aceite a esta temperatura. El aumento posterior que se registró en la coordenada a tiempos largos se debió a la desaparición de la coloración rojiza, para dar lugar a tonalidades amarillas, las cuales son más claras y necesitan valores mayores en a^* para registrarse. Las coordenadas L^* , a^* y b^* fueron analizadas estadísticamente. Los resultados no fueron significativamente diferentes en las muestras de aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de chile piquín, sin embargo, para el caso de aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín, las lecturas obtenidas para las 3 coordenadas (L^* , a^* , b^*) después de 120 minutos de calentamiento fueron significativamente diferentes con respecto a las lecturas reportadas en el minuto 0 (consultar Cuadros 13, 14 y 15 en Apéndice).

6.5 Variaciones de cromaticidad (C^*) y ángulo matiz (h°) en las cinéticas de oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín calentado a 180, 200 y 220 °C durante 120 minutos.

En el Cuadro 6 se presentan los valores obtenidos para el ángulo matiz (h°) y en el Cuadro 7 los datos correspondientes para cromaticidad (C^*), durante la oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín calentado a 180, 200 y 220 °C en diferentes tiempos de procesamiento (0, 1, 5, 10, 15, 25, 45, 60 y 120 min). Las mediciones de ángulo matiz relacionan el color de las muestras con el número de grados obtenidos en cada tiempo, indicando de esta manera la coloración para cada muestra durante la oxidación térmica en cada intervalo de tiempo. Para el aceite sin oleorresina, el ángulo matiz se mantuvo en las coloraciones amarillas oscuras, hasta llegar a 120 minutos donde se reportó una coloración amarilla clara. Para el aceite con oleorresina las coloraciones se mantuvieron en rojo, hasta alcanzar los 120 minutos donde se reportó una coloración amarilla. La cromaticidad, la cual permite conocer el cambio en la intensidad de la luz, se mantuvo tenue durante 120 minutos en ambos casos, sin embargo, conforme avanzó el tiempo fue aumentando ligeramente, indicando una variación en la luminosidad de las muestras.

Cuanto más saturado está un color, más puro es y menos mezcla de gris posee. Durante el calentamiento a 200 °C, las mediciones de aceite sin y con oleorresina reportaron coloraciones amarillas y rojas respectivamente. Sin embargo, para el caso del aceite sin oleorresina se registró un aumento al final del calentamiento en comparación con los datos obtenidos para 180 °C, lo cual indicó un cambio hacia una coloración amarilla más clara, mientras que para el aceite con oleorresina, las coloraciones amarillas comenzaron a presentarse a tiempos más cortos. En comparación con el aceite sin oleorresina calentado a la misma temperatura, las coloraciones amarillas comenzaron a presentarse a partir de los 25 minutos de calentamiento. La cromaticidad se mantuvo tenue, pero aumentó en comparación con los datos obtenidos a 180 °C, especialmente en el aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de Chile piquín.

Cuando las muestras de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de Chile piquín se calentaron a 220 °C, los cambios de coloración para ambos casos se presentaron más rápido. En el aceite sin oleorresina, desde el primer minuto de calentamiento se presentó un cambio notorio en la coloración amarilla que poseía en un principio. La medición para este caso reporta 55.39 °, demostrando el cambio de color hacia colores amarillos más claros. Al final del experimento, la cifra reportada para el ángulo matiz en el aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de Chile piquín fue 73.7 °, siendo este el valor más alto en comparación con todas las muestras, en todos los tiempos y temperaturas estudiadas.

Por el otro lado, los valores para el aceite de oliva extra virgen con oleorresina de Chile piquín reportaron un cambio en la coloración rojiza, la cual pasó a amarilla a partir de los 15 minutos de calentamiento a 220 °C. Este tiempo resultó ser corto en comparación con las muestras calentadas a las otras temperaturas, sin embargo, la evidencia indicó el deterioro de los pigmentos de la oleorresina de Chile piquín, los cuales cumplen funciones antioxidantes y protegen los ácidos grasos del aceite de oliva extra virgen cuando se calienta a temperaturas muy altas. La cromaticidad en este caso reportó los valores más altos para intensidad de luz en las muestras.

Para el aceite sin oleorresina el valor fue 13.58, mientras que para el aceite con oleorresina el valor alcanzado fue 11.48. Ambos valores se mantuvieron en intensidad tenue, sin embargo demostraron un aumento en la luminosidad de las muestras de aceite con y sin oleorresina cuando se calentaron durante 220 °C durante 120 minutos. La figura 13 relaciona el ángulo matiz con cada color del espectro visible.



Figura 13. Ángulo matiz y espectro visible.

Cuadro 6. Variaciones de ángulo matiz (h°) en las cinéticas de oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín calentado a 180, 200 y 220 °C durante 120 minutos.

h°- Aceite sin oleorresina			
Tiempo (min)	180 °C	200 °C	220 °C
0	44.58 ± 4.65 ^{a, A}	46.37 ± 6.05 ^{a, A}	52.94 ± 3.88 ^{a, A}
1	46.87 ± 4.77 ^{a, A}	43.58 ± 1.86 ^{a, A}	55.39 ± 2.59 ^{a, A}
5	47.58 ± 1.12 ^{a, A}	48.77 ± 4.54 ^{a, A}	52.18 ± 1.37 ^{a, A}
10	47.00 ± 5.15 ^{a, A}	45.06 ± 3.93 ^{a, A}	55.57 ± 4.54 ^{a, A}
15	47.85 ± 2.88 ^{a, A}	42.92 ± 3.27 ^{a, A}	51.91 ± 8.35 ^{a, A}
25	42.79 ± 3.40 ^{a, A}	44.08 ± 0.78 ^{a, A}	58.42 ± 7.88 ^{a, A}
45	43.97 ± 5.11 ^{a, A}	43.85 ± 4.75 ^{a, A}	57.67 ± 10.97 ^{a, A}
60	42.66 ± 1.39 ^{a, A}	47.22 ± 1.89 ^{a, A}	59.00 ± 6.75 ^{a, A}
120	56.42 ± 8.50 ^{a, A}	61.47 ± 5.35 ^{a, A}	64.21 ± 26.84 ^{a, A}
h°- Aceite con oleorresina			
Tiempo (min)	180 °C	200 °C	220 °C
0	10.86 ± 3.87 ^{a, A}	21.18 ± 3.13 ^{a, A}	20.65 ± 3.94 ^{a, A}
1	17.29 ± 2.59 ^{a, AB}	15.61 ± 4.69 ^{a, A}	15.21 ± 4.16 ^{a, A}
5	11.11 ± 7.58 ^{a, A}	22.45 ± 2.25 ^{ab, A}	26.68 ± 9.35 ^{b, AC}
10	15.56 ± 6.86 ^{a, AB}	26.82 ± 5.46 ^{ab, A}	40.42 ± 0.37 ^{b, BC}
15	24.64 ± 1.07 ^{a, ABC}	46.68 ± 1.74 ^{b, B}	53.29 ± 1.93 ^{b, BD}
25	29.51 ± 3.23 ^{a, BC}	53.24 ± 3.30 ^{b, B}	57.76 ± 3.94 ^{b, D}
45	37.07 ± 4.64 ^{a, C}	55.61 ± 4.03 ^{b, B}	55.33 ± 1.54 ^{b, D}
60	34.74 ± 3.22 ^{a, C}	56.86 ± 2.82 ^{b, B}	56.11 ± 4.73 ^{b, D}
120	58.67 ± 9.36 ^{a, D}	60.08 ± 4.57 ^{a, B}	61.79 ± 3.41 ^{a, D}

*Las filas con letras minúsculas iguales y columnas con letras mayúsculas iguales indican que no hay diferencias significativas (P>0.05). Los datos representan el promedio de 3 réplicas o mediciones ± desviación estándar.

No se presentaron diferencias significativas para los datos de ángulo matiz obtenidos en las muestras de aceite sin oleorresina, sin embargo, para el aceite con oleorresina calentado a 200 y 220 °C los datos comenzaron a presentar diferencias estadísticamente significativas a partir de 10 minutos de procesamiento.

Cuadro 7. Variaciones de cromaticidad (C*) en las cinéticas de oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín calentado a 180, 200 y 220 °C durante 120 minutos.

C*- Aceite sin oleorresina			
Tiempo (min)	180 °C	200 °C	220 °C
0	4.58 ± 0.35 ^{a, A}	6.29 ± 1.29 ^{a, A}	9.24 ± 1.75 ^{a, A}
1	5.24 ± 0.25 ^{a, A}	6.88 ± 0.26 ^{a, AB}	9.79 ± 1.55 ^{a, A}
5	5.16 ± 0.23 ^{a, A}	7.93 ± 1.05 ^{a, AB}	9.24 ± 1.89 ^{a, A}
10	5.03 ± 0.27 ^{a, A}	7.23 ± 0.38 ^{a, AB}	8.95 ± 2.14 ^{a, A}
15	5.30 ± 0.29 ^{a, A}	7.23 ± 0.92 ^{a, AB}	9.38 ± 1.66 ^{a, A}
25	4.99 ± 0.13 ^{a, A}	7.09 ± 1.23 ^{a, AB}	8.92 ± 1.98 ^{a, A}
45	5.45 ± 0.28 ^{a, A}	8.28 ± 0.52 ^{a, AB}	10.70 ± 2.58 ^{a, A}
60	6.18 ± 0.94 ^{a, A}	9.16 ± 1.02 ^{a, AB}	10.67 ± 1.72 ^{a, A}
120	10.01 ± 2.03 ^{a, A}	12.62 ± 0.99 ^{a, B}	14.13 ± 7.14 ^{a, A}
C*- Aceite con oleorresina			
Tiempo (min)	180 °C	200 °C	220 °C
0	3.34 ± 0.56 ^{a, A}	3.55 ± 0.60 ^{a, A}	4.77 ± 1.14 ^{a, A}
1	3.40 ± 0.47 ^{a, A}	4.09 ± 0.99 ^{a, AB}	5.56 ± 0.99 ^{a, AB}
5	3.40 ± 0.39 ^{a, A}	4.65 ± 1.12 ^{a, ABC}	6.04 ± 1.01 ^{a, AB}
10	4.01 ± 0.42 ^{a, AC}	5.84 ± 1.04 ^{ab, ABC}	7.45 ± 0.30 ^{b, AB}
15	6.71 ± 0.21 ^{a, BC}	7.10 ± 0.25 ^{a, BC}	6.55 ± 0.68 ^{a, AB}
25	8.07 ± 1.65 ^{a, BD}	7.28 ± 0.11 ^{a, C}	6.51 ± 0.14 ^{a, AB}
45	8.60 ± 0.56 ^{a, BD}	7.69 ± 1.30 ^{a, C}	7.17 ± 1.05 ^{a, AB}
60	8.73 ± 0.96 ^{a, BD}	7.63 ± 0.58 ^{a, C}	7.89 ± 0.28 ^{a, B}
120	10.92 ± 2.08 ^{a, D}	10.90 ± 1.75 ^{a, D}	11.50 ± 1.49 ^{a, C}

*Las filas con letras minúsculas iguales y columnas con letras mayúsculas iguales indican que no hay diferencias significativas (P>0.05). Los datos representan el promedio de 3 réplicas o mediciones ± desviación estándar.

No se presentaron diferencias significativas para los datos de cromaticidad obtenidos en las muestras de aceite sin oleorresina, sin embargo, para el aceite con oleorresina calentado a 180 y 200 °C los datos comenzaron a presentar diferencias estadísticamente significativas a partir de 15 minutos de calentamiento.

6.6 Variaciones de coordenadas de cromaticidad en las cinéticas de oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín.

La primera percepción que el consumidor tiene con un alimento es la apreciación óptica del mismo. El color es un atributo de los alimentos que influye en gran manera en la aceptación de un producto. Además, es una característica que se puede correlacionar con el contenido de diferentes componentes del propio alimento, y que puede dar idea del estado en que se encuentra. Así, la evolución del estado de oxidación del aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina se puede realizar mediante un seguimiento de las funciones matemáticas X, Y, Z asignadas a las luces roja, verde y azul respectivamente, y que se conocen como coordenadas triestímulo, representando la cantidad de cada luz requerida para ajustar un determinado color. Además, a partir de estas coordenadas triestímulo se definen las denominadas coordenadas o coeficientes de cromaticidad (x, y, z).

Realizando el estudio del cambio de color que experimenta el aceite durante un tiempo, calentado a las diferentes temperaturas de estudio, se supo con exactitud el cambio de color del aceite de oliva extra virgen a lo largo del proceso de oxidación, además de estudiar el comportamiento de los pigmentos de la oleorresina de chile en conjunto con el aceite y la forma en que estos cambiaron o se degradaron por efecto del severo tratamiento térmico al que fueron sometidas las muestras.

En la Figura 14 se muestran los valores de las coordenadas de cromaticidad para las muestras de aceite de oliva con y sin oleorresina de chile piquín a 0, 60 y 120 minutos de procesamiento, durante el calentamiento a 180 °C.

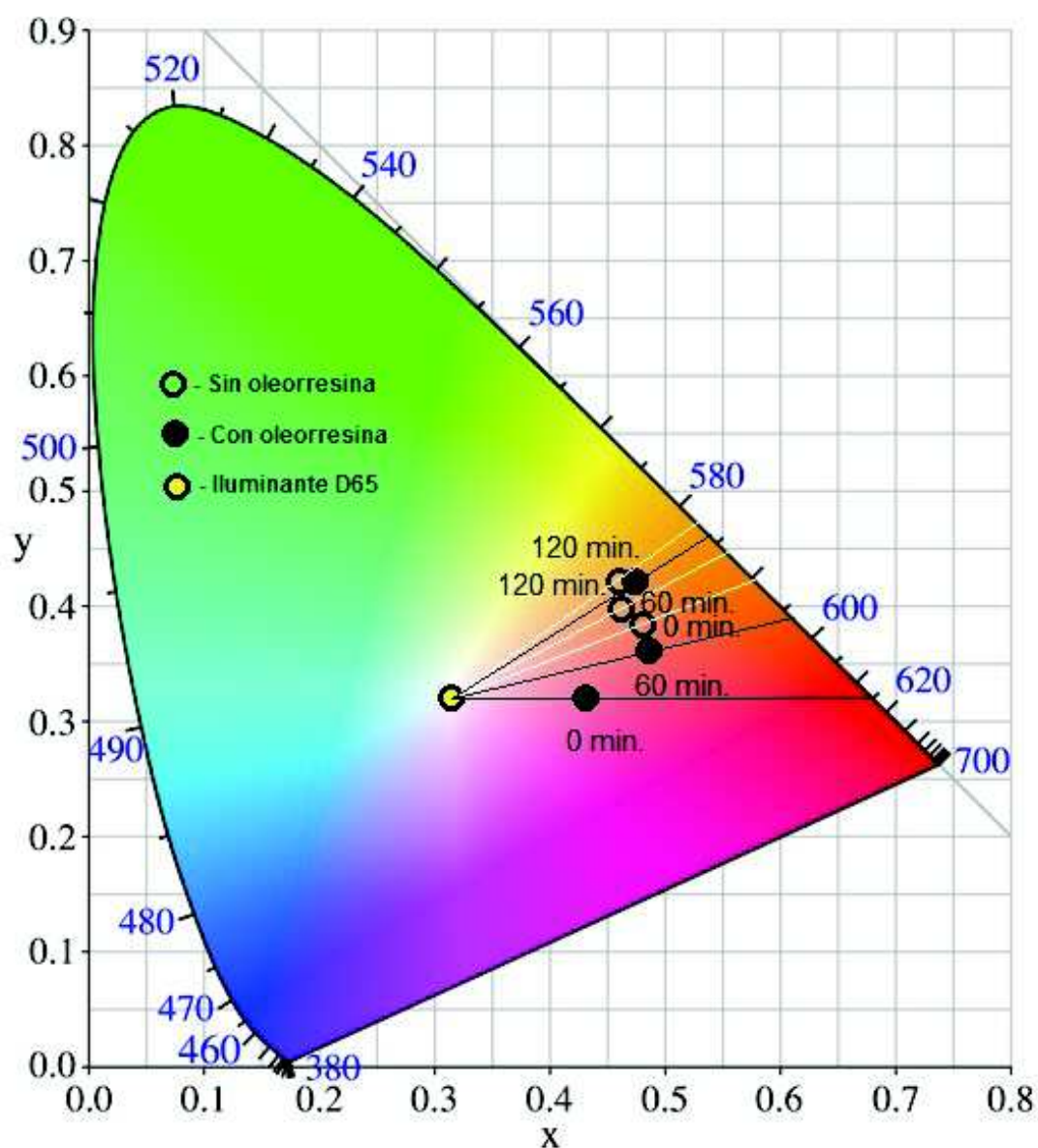


Figura 14. Cambio de las coordenadas de cromaticidad durante el calentamiento a 180 °C de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín en 0, 60 y 120 minutos de procesamiento.

Para las muestras de aceite de oliva sin oleorresina de chile piquín, la dirección que siguió el cambio del color en el aceite reportó un color naranja en un principio, para después cambiar a amarillo, con longitudes de onda de ~590, ~586 y ~582 nm en 0, 60 y 120 min, respectivamente. El cambio de color en el aceite con oleorresina de chile

piquín fue más notorio, siguiendo el camino de la tonalidad rojiza (~615 nm) hacia el amarillo (~584 nm). El cambio de las coordenadas de cromaticidad durante el calentamiento a 200 °C del aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín es descrito en la Figura 15.

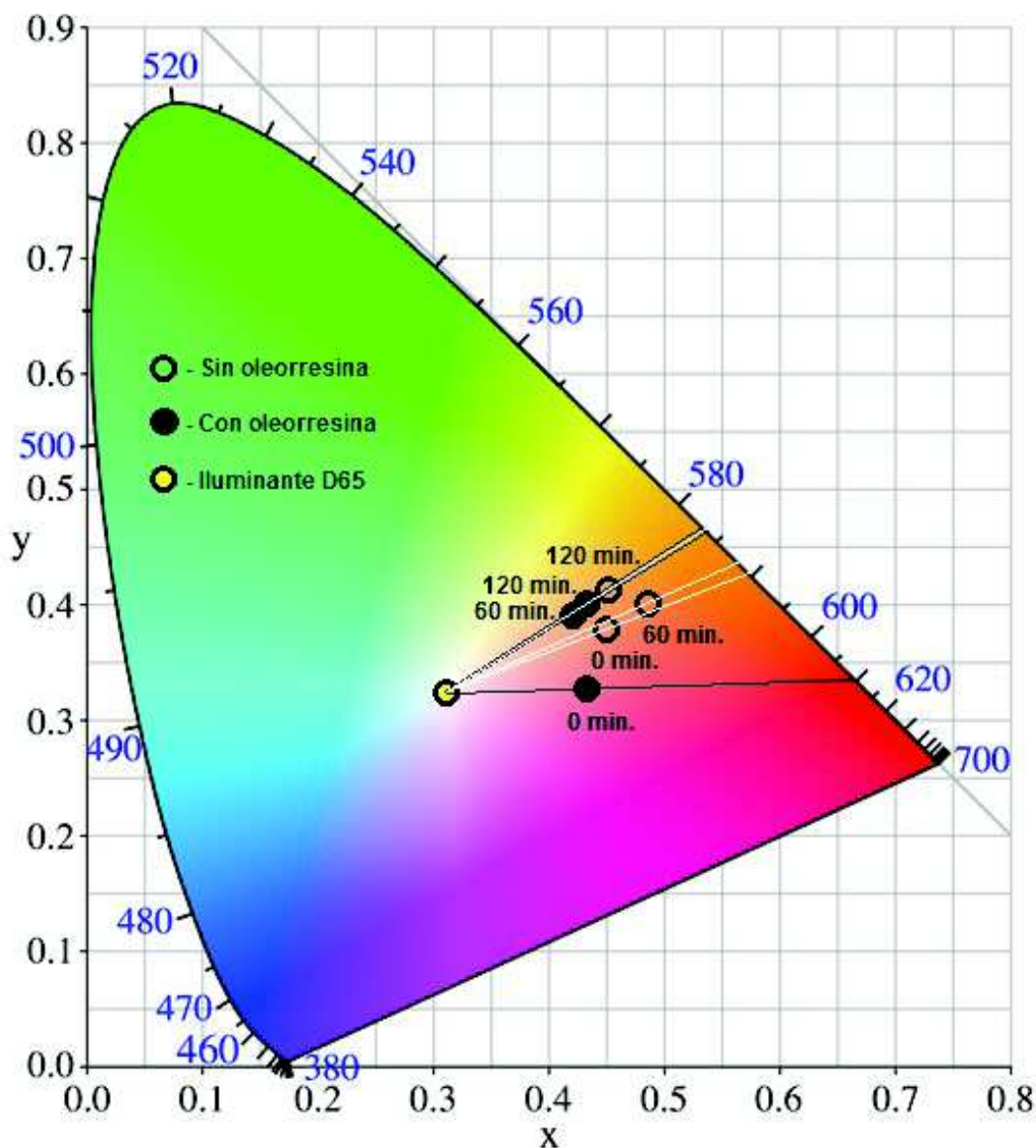


Figura 15. Cambio de las coordenadas de cromaticidad durante el calentamiento a 200 °C de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín en 0, 60 y 120 minutos de procesamiento.

En este caso las coloraciones para el aceite de oliva sin oleorresina se mantuvieron naranja y amarilla, con longitudes de onda de ~590 y ~588 nm en 0 y 60, respectivamente. Al final del experimento se reportó un color amarillo (~584 nm en 120 min), ocasionado por la alta temperatura de calentamiento durante 120 minutos. El aceite de oliva con oleorresina se comportó ligeramente distinto en este caso, comenzando con coloración rojiza (~610 nm), sin embargo al final del calentamiento, el color se dirigió hacia el amarillo (~583 y ~584 nm en 60 y 120 min), comenzándose a notar el deterioro de los componentes que aportaron el color a la oleorresina de Chile piquín por efecto de una temperatura considerablemente alta. En la Figura 16 se muestra el seguimiento del cambio en las coordenadas de cromaticidad mientras se calentó el aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina a 220 °C.

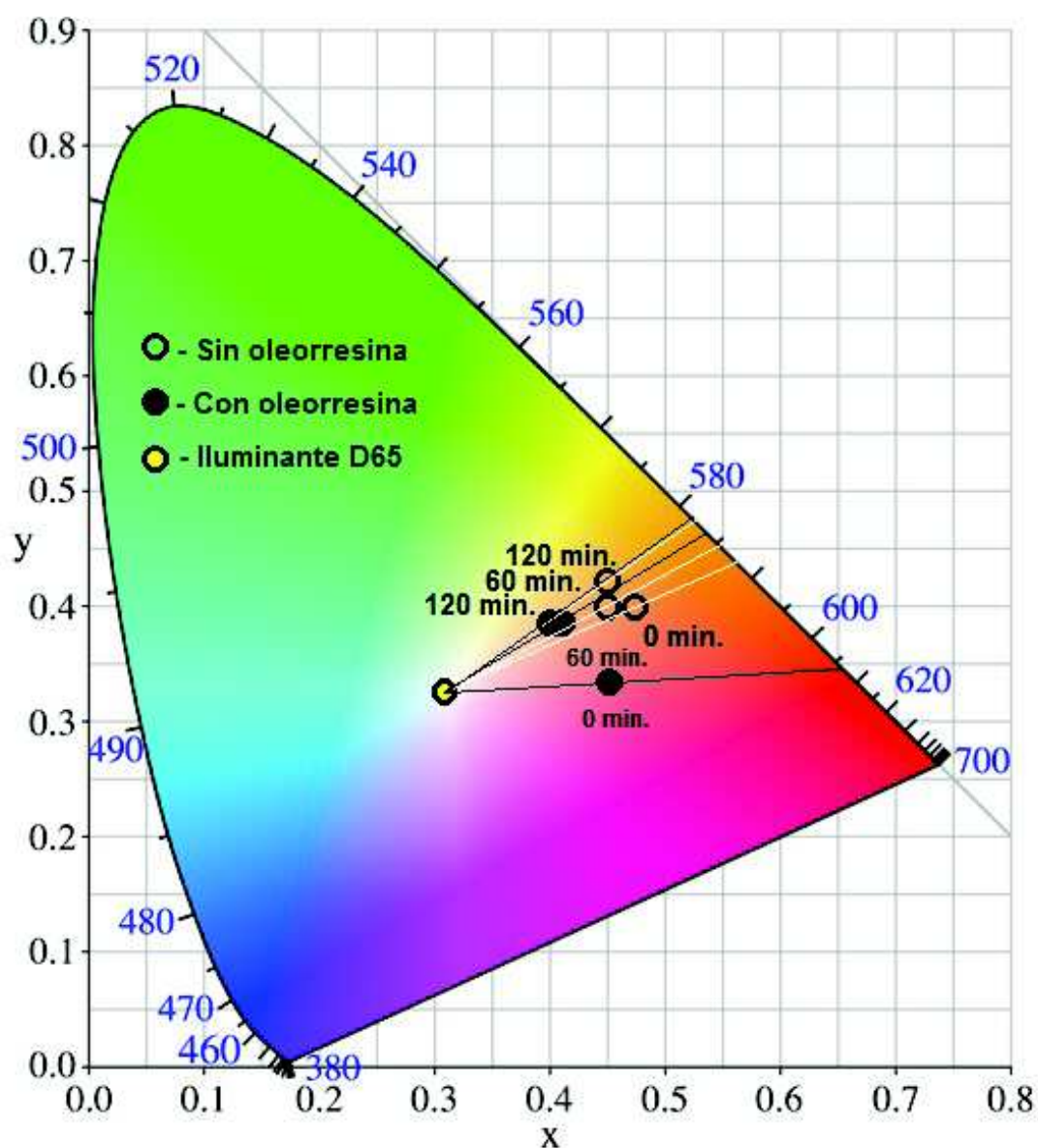


Figura 16. Cambio de las coordenadas de cromaticidad durante el calentamiento a 220 °C de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de Chile piquín en 0, 60 y 120 minutos de procesamiento.

Los resultados obtenidos en el estudio mostraron la variación en la coloración del aceite de oliva sin oleorresina, la cual se mantuvo amarilla (~587 y ~585 nm para 0 y 60 min, respectivamente), sin embargo, después de calentar durante 2 horas, se obtuvo un color amarillo claro (~582 nm). De acuerdo con lo reportado por Boskou, Choe y Lee

(1998), los pigmentos contenidos en el aceite de oliva, como clorofilas, flavonoides y polifenoles se van perdiendo debido a la volatilización o degradación conforme la temperatura del freído va aumentando. Este hecho provoca el cambio de coloración en el aceite de oliva extra virgen.

Los resultados obtenidos para las muestras de aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín calentadas a 220 °C durante 2 horas se presentan en la Figura 16. En este caso las coloraciones se dirigieron desde el rojo (~606 nm en 0 min), hasta llegar a las coloraciones amarillas (~582 nm en 120 min). La degradación de los compuestos en la oleorresina, en especial de carotenoides, fue más notoria en este caso. Los carotenoides del chile piquín, los cuales propiciaron una coloración roja oscura al aceite, se fueron degradando conforme aumentó el tiempo y la temperatura, para dar paso a las coloraciones amarillas. Es importante mencionar que la temperatura utilizada en este caso es muy abrasiva. Después de someterse a esta temperatura, prácticamente el aceite perdió el color rojo que poseía al inicio del tratamiento, sin embargo, esto evidenció la tarea de los pigmentos provenientes del chile piquín, los cuales protegieron al aceite durante el calentamiento. Los valores triestímulo obtenidos experimentalmente y las coordenadas de cromaticidad para las diferentes temperaturas y tiempos se encuentran en el apartado Apéndice.

6.7 Contenido de carotenoides totales en aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín.

Los chiles (*Capsicum spp*) son conocidos por su riqueza en micronutrientes y compuestos bioactivos. El consumo de estos ha sido distintivamente reconocido por ser factor importante para la salud. Algunos compuestos contenidos en el chile son capsaicinoides, compuestos fenólicos y carotenoides. Los carotenoides están ampliamente distribuidos en la naturaleza y tienen funciones antioxidantes importantes en las plantas. En el presente estudio se realizó la determinación de carotenoides totales en aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín (*Capsicum annum* var. *glabriusculum*). En la oleorresina se llevaron a cabo las determinaciones tanto en muestras sin ser calentadas como en muestras después de 120 minutos de

tratamiento térmico, a las diferentes temperaturas de estudio. En el Cuadro 8 se presentan los datos de carotenoides totales de diferentes muestras de oleorresina de chile piquín. Estadísticamente las muestras resultaron ser significativamente diferentes en todos los casos, después de someter las muestras de aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín a diferentes temperaturas de calentamiento (180, 200 y 220 °C) durante 2 horas.

Cuadro 8. Carotenoides totales en muestras de aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín a temperatura ambiente, 180, 200 y 220 °C en 0 y 120 minutos de calentamiento.

Temperatura	Tiempo	Carotenoides totales (µg/mL)
Sin calentamiento	0 minutos	334.87 ± 0.38 ^D
180 °C	120 minutos	7.36 ± 0.10 ^C
200 °C	120 minutos	4.84 ± 0.24 ^B
220 °C	120 minutos	3.94 ± 0.06 ^A

*Las columnas con letras mayúsculas iguales indican que no hay diferencias significativas ($P>0.05$). Los datos representan el promedio de 3 réplicas o mediciones ± desviación estándar.

La muestra que no fue calentada presentó un valor promedio de carotenoides totales de 334.87 ± 0.38 µg/mL, valor que fue disminuyendo conforme aumentó la temperatura de estudio. La pérdida de pigmentos se acentuó con el incremento de la temperatura (Nissiotis y Tasioula-Margari, 2002) y en este caso, el proceso de oxidación térmica situó a los carotenoides en condiciones propicias para su degradación termooxidativa. Una de las transformaciones más frecuentes de dichos carotenoides es la formación de isómeros *Cis*, que pueden ser producidos por factores como luz y temperatura (Bartley y Scolnik, 1995) con la consiguiente pérdida del poder vitamínico. Si las condiciones se

hacen drásticas entonces se producen reacciones rápidas hacia productos incoloros, con un contenido mínimo de carotenoides (Mínguez-Mosquera y Jarén-Galán, 1995). La degradación de los carotenoides presentes en el aceite de oliva extra virgen con oleorresina de Chile piquín durante el calentamiento fue muy compleja. La principal dificultad para entender su degradación es que de estos pigmentos se obtienen diferentes productos terminales, siendo algunos incoloros (Criado *et al.*, 2008). Ayadi *et al.*, en 2009, demostró que el contenido de pigmentos, especialmente clorofila y carotenoides, en aceite de oliva extra virgen mezclado con diferentes plantas aromáticas, decrece de manera gradual durante el calentamiento. Demostró que el contenido de carotenoides disminuye drásticamente después de un periodo corto de calentamiento, hasta alcanzar un valor asintótico. La presencia de oxígeno es un factor crucial en la degradación de carotenoides. Gross (1991) reportó que incluso bajas concentraciones de oxígeno provocan una significativa pérdida del pigmento. También justificó que la presencia de radicales libres aceleran la degradación de carotenoides. Explicó que la oxidación de carotenoides depende de la oxidación simultánea de grasas insaturadas. Tanto la presencia de oxígeno como la de radicales libres pueden explicar el decaimiento drástico del contenido de carotenoides después de un periodo corto de calentamiento.

6.8 Ajuste del modelo matemático de formación y degradación de peróxidos en la oxidación lipídica de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de Chile piquín.

En la oxidación de lípidos durante el calentamiento de aceite de oliva extra virgen se llevan a cabo complejas reacciones químicas de generación y degradación de compuestos que ocurren simultáneamente. La formación y extinción de peróxidos es uno de estos casos y el resultado puede ocasionar un valor máximo en la concentración de peróxidos, dependiendo de la magnitud de la temperatura. El comportamiento de este fenómeno, donde las cinéticas de formación y extinción de peróxidos ocurrieron simultáneamente a lo largo de un tiempo en la oxidación de lípidos, fue descrito mediante una ecuación cinética de primer orden. El objetivo fue proponer una manera de caracterizar el progreso de oxidación de un aceite de tal manera que no se necesiten

determinaciones experimentales de todas las reacciones intermediarias y sus cinéticas. En la Figura 17 se muestra el ajuste del modelo matemático propuesto por Aragao *et al.*, en 2008 a las curvas de oxidación térmica del aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina calentado a 180 °C.

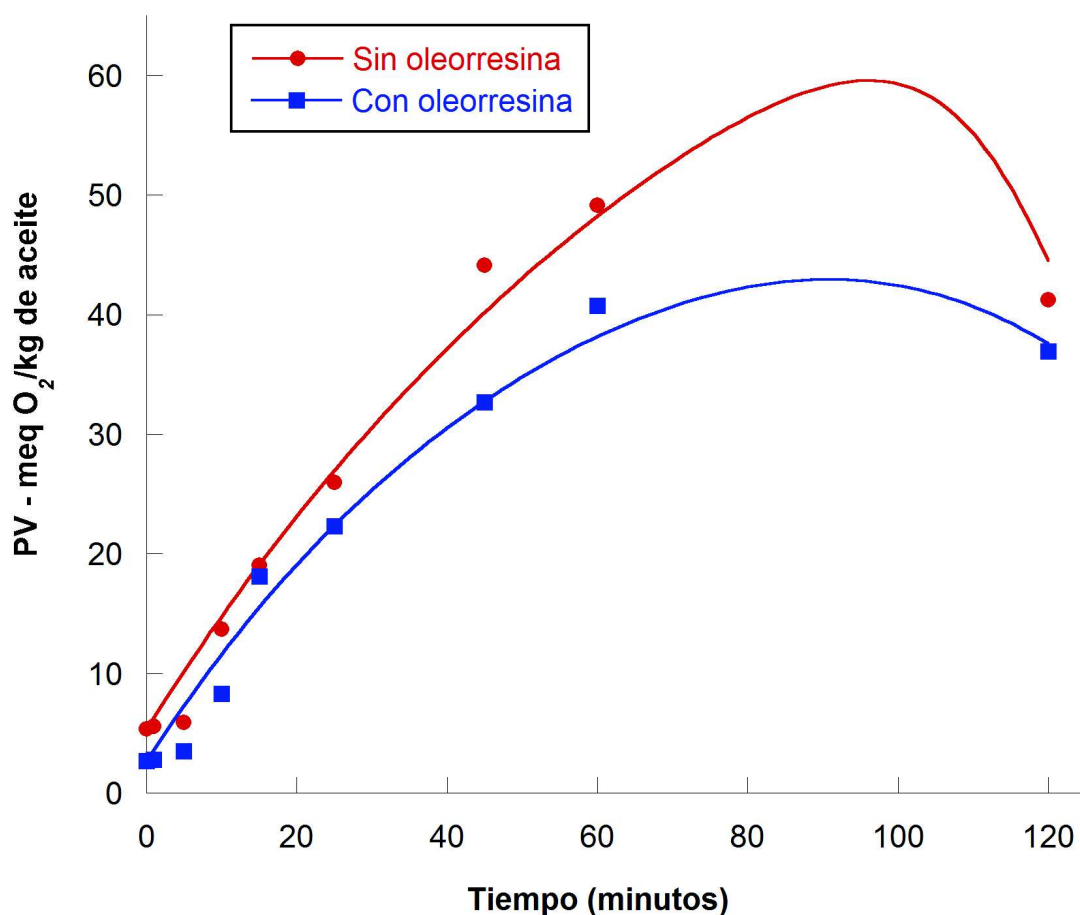


Figura 17. Comparación del ajuste matemático realizado a las curvas de generación y degradación de peróxidos en el aceite de oliva con y sin oleorresina de Chile piquín a 180 °C.

El grado de ajuste del modelo a los datos experimentales obtuvo $R= 0.9902$ para este caso. Se utilizó la ecuación para describir la formación y degradación de peróxidos en los datos reportados, generando curvas que marcaron con mayor precisión el camino del proceso termoxidativo del aceite, es decir, se observó una tendencia distinta tanto

en el comportamiento de las curvas de oxidación térmica, como en la formación de los picos máximos de concentración de peróxidos con respecto a la información anteriormente reportada en este trabajo sin la utilización de la ecuación matemática. Para el caso del aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de chile piquín oxidado a 180 °C, el pico de máxima generación de peróxidos se presentó cercanamente a los 100 minutos de calentamiento, mientras que para el aceite con oleorresina, el descenso se dibujó después de 80 minutos de procesamiento. En la Figura 18 se observa que el descenso de peróxidos en el aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín se presentó más allá de los 60 minutos durante el calentamiento a 200 °C.

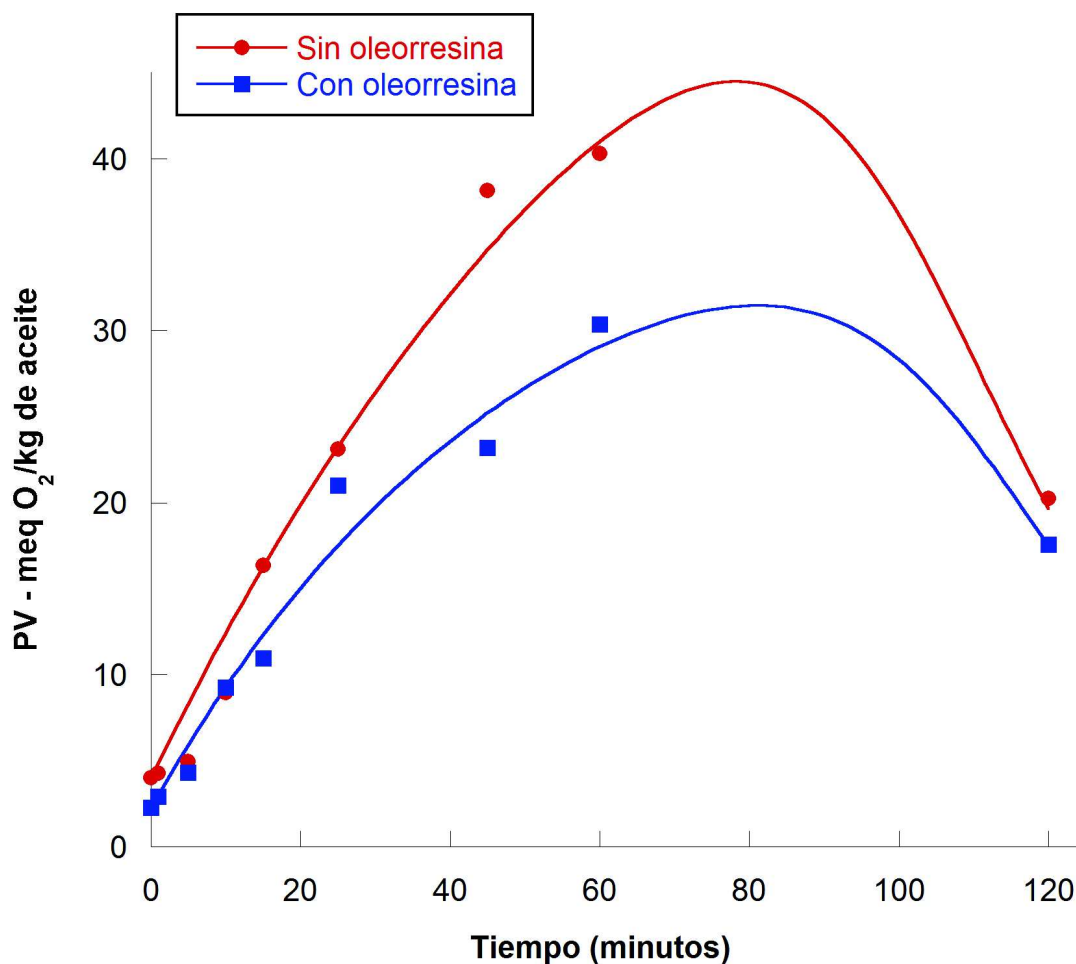


Figura 18. Comparación del ajuste matemático realizado a las curvas de generación y degradación de peróxidos en el aceite de oliva con y sin oleorresina de chile piquín a 200 °C.

En las nuevas curvas generadas a partir del ajuste matemático se observó un máximo de contracción de peróxidos en el aceite, mostrando tiempos distintos donde estos compuestos comienzan a degradarse. En 200 °C, el descenso se presentó después de 80 minutos de calentamiento, tanto para el aceite sin oleorresina, como para el aceite con oleorresina de chile piquín. Cuando se realizó el ajuste del modelo a la cinéticas calentadas a 220 °C (Figura 19) se observó una similitud en las curvas obtenidas tanto para el aceite sin oleorresina como para el aceite con oleorresina de chile piquín. Estas nuevas curvas nos permitieron determinar un intervalo de tiempo más preciso donde el pico de formación de peróxidos se presentó, para después comenzar su descenso y transformarse en otros compuestos. La disminución en la concentración de peróxidos a 220 °C se presentó muy cercanamente a los 60 minutos. Las 2 temperaturas más altas (200 y 220 °C) generaron una transformación más rápida de peróxidos hacia otros compuestos, como resultado, la concentración disminuyó después de calentar el aceite durante una hora.

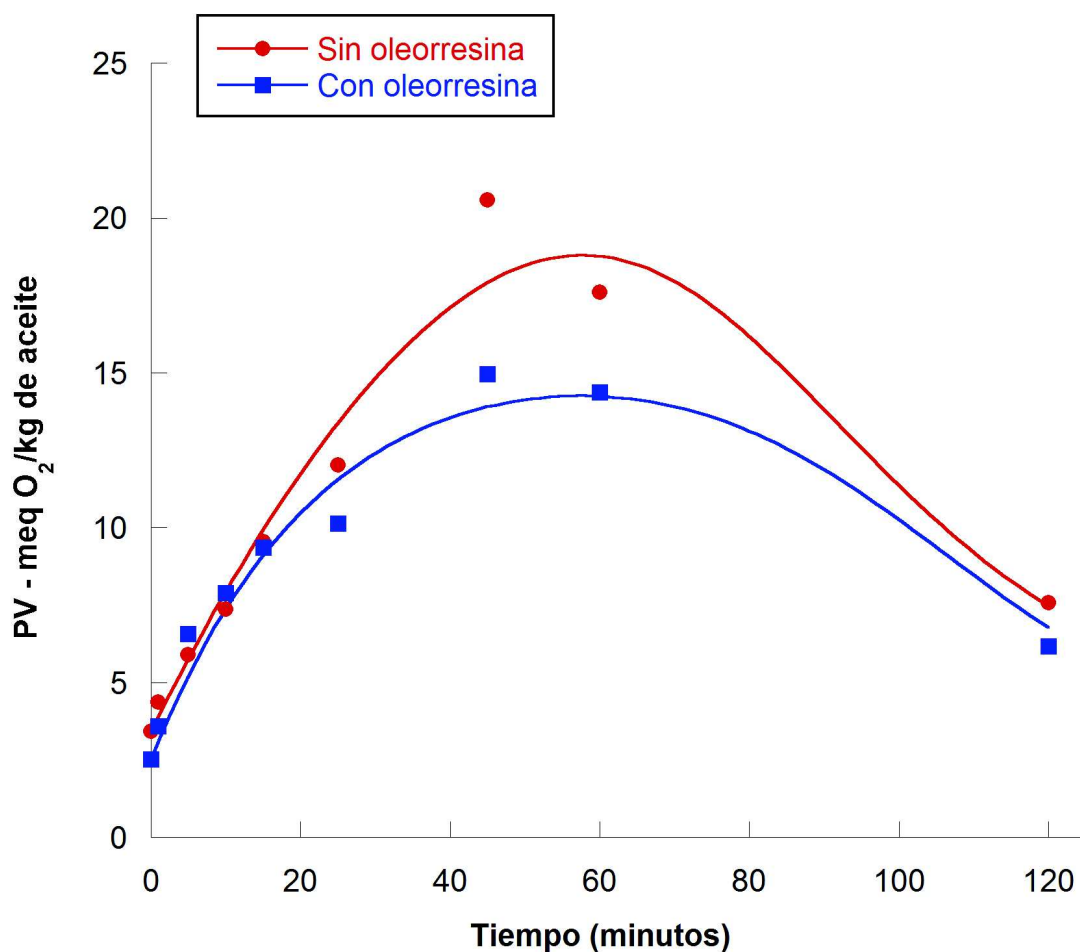


Figura 19. Comparación del ajuste matemático realizado a las curvas de generación y degradación de peróxidos en el aceite de oliva con y sin oleorresina de Chile piquín a 220 °C.

Al determinar el comportamiento del ascenso y descenso de peróxidos mediante un modelo matemático podemos predecir una tendencia exacta a través del fenómeno de oxidación y calcular las concentraciones de peróxidos para los tiempos que no fueron medidos experimentalmente, permitiéndonos realizar un análisis más completo del comportamiento del aceite cuando se oxidó térmicamente y de esta forma poder estudiar mejor este proceso. Gracias a las curvas obtenidas durante el ajuste de la ecuación a los datos experimentales de oxidación térmica del aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de Chile piquín, podemos hablar de la notoria protección que brindó la oleorresina al aceite mientras se oxidó térmicamente.

En la Figura 20 se muestra el ajuste del modelo matemático a las distintas curvas de oxidación térmica del aceite de oliva extra virgen sin oleorresina calentado a 180, 200 y 220 °C.

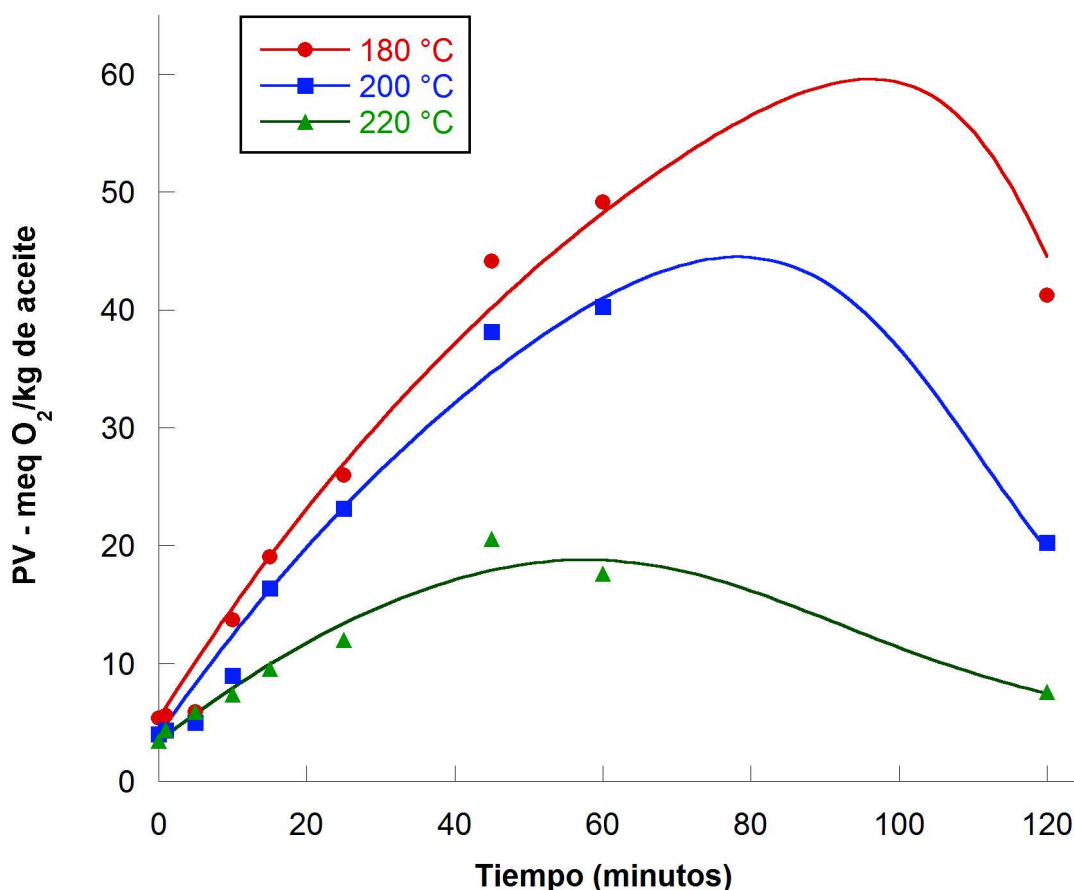


Figura 20. Ajuste del modelo matemático a las distintas curvas de oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de chile piquín calentado a 180, 200 y 220 °C.

La concentración de meq O₂/kg de aceite fue distinta en cada temperatura. Después de realizar el ajuste para las curvas a 180, 200 y 220 °C, los puntos máximos de concentración de peróxidos se encontraron cercanamente en 60, 45 y 16 meq O₂/kg de muestra, calentando el aceite aproximadamente 100, 80 y 60 minutos respectivamente. Al tomar en consideración estos valores, además de sus tiempos, podemos confirmar como las temperaturas más altas generaron una formación y extinción de peróxidos

más rápida en comparación con temperaturas más bajas, ocasionando curvas con menor magnitud y descensos en la concentración de peróxidos a tiempos más cortos. Aragao *et al.*, (2008) ajustó su modelo matemático a distintas curvas de oxidación de aceite de girasol. Las temperaturas experimentales a las cuales se manejó el aceite fueron 60, 25, 5, -7 y -18 °C, manteniendo estas temperaturas durante días. La curva de oxidación para 60 °C obtenida después de ajustar su modelo matemático disminuyó más rápido que todas las demás. La curva para 25 °C alcanzó el mayor grado de concentración de peróxidos en comparación con las otras. La curva correspondiente a 5 °C comenzó su decaimiento después de 300 días de oxidación, mientras que las curvas a temperaturas bajo cero se mantuvieron constantemente creciendo.

Para el caso del ajuste matemático a las curvas de oxidación térmica del aceite de oliva con oleorresina de chile piquín a 180, 200 y 200 °C (Figura 21), los resultados mostraron una disminución en la generación de peróxidos durante el calentamiento del aceite protegido con oleorresina. El valor máximo alcanzado después de realizar el ajuste se acercó a 42 meq O₂/kg de muestra, mientras que el valor mínimo se aproximó a 14 meq O₂/kg de aceite. Al realizar una comparación entre las figuras 12 y 13 se confirmó el fenómeno de formación y degradación simultánea de peróxidos en el aceite de oliva con y sin oleorresina de chile piquín durante el calentamiento a 3 temperaturas diferentes (180, 200 y 200 °C), donde los antioxidantes contenidos en la oleorresina de chile piquín claramente protegen a los ácidos grasos del aceite, disminuyendo su grado de oxidación mientras se calentaron a altas temperaturas. Además, gracias al ajuste matemático realizado, es posible determinar teóricamente una concentración de peróxidos a cualquier tiempo dentro de la cinética de oxidación térmica del aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín calentado a 180, 200 o 220 °C durante 120 minutos.

En las distintas curvas de oxidación térmica, bajo la influencia de muchos factores de estudio, el modelo propuesto por Aragao *et al.* ajustó correctamente, proporcionando valiosa información adicional a este estudio.

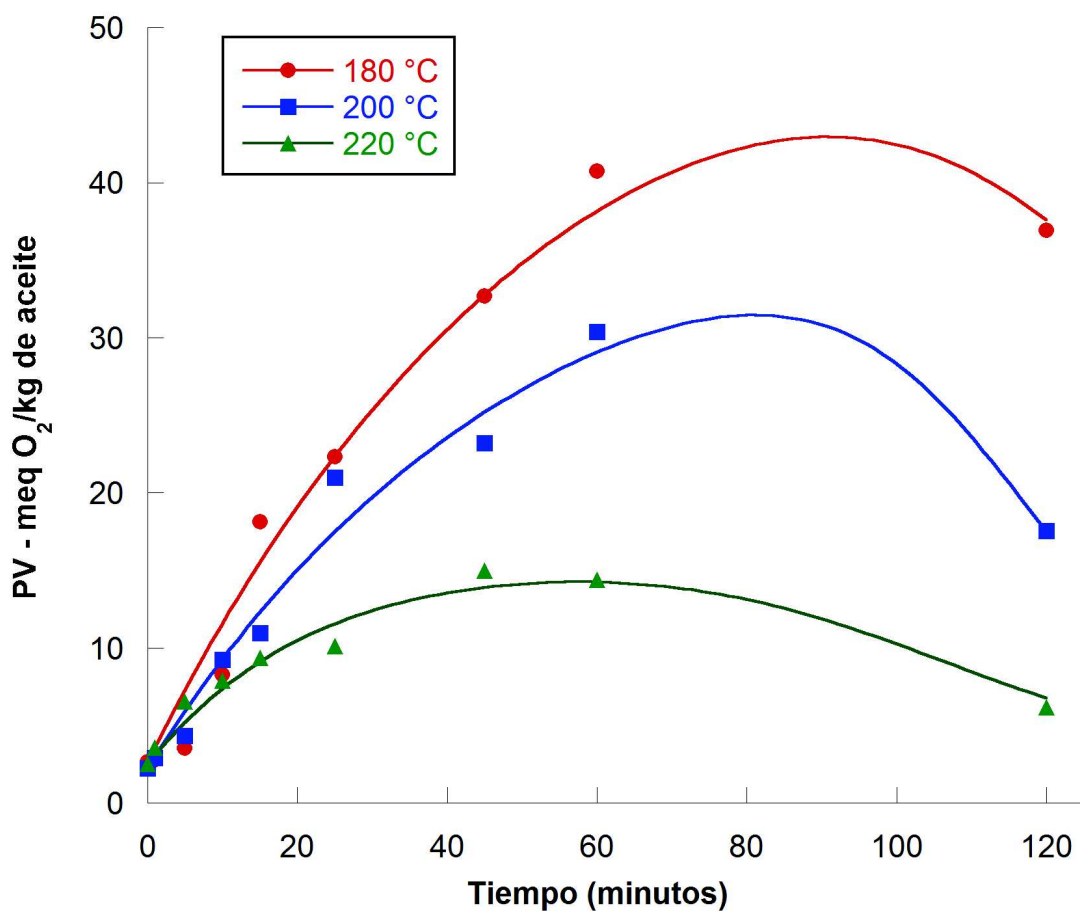


Figura 21. Ajuste del modelo matemático a las distintas curvas de oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín calentado a 180, 200 y 220 °C.

El Cuadro 9 contiene los valores calculados de las variables obtenidas para el aceite de oliva con y sin oleorresina de chile piquín ajustando las curvas de formación y degradación de peróxidos a la ecuación desarrollada por Aragao, Corradini y Peleg (2008).

Cuadro 9. Valores de los parámetros obtenidos mediante el ajuste de la ecuación matemáticas a las curvas de generación y degradación de peróxidos en el aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín.

Parámetros	Aceite sin oleorresina			Aceite con oleorresina		
	180 °C	200 °C	220 °C	180 °C	200 °C	220 °C
a(T) (meq O ₂ /kg de aceite)	90.594	77.112	40.494	59.374	41.441	16.174
t_{cf}(T) (minutos)	85.599	81.674	76.338	58.312	50.677	22.667
t_{ce}(T) (minutos)	124.5	107.28	81.056	139.29	116.18	105.2
k(T) (minutos ⁻¹)	0.098713	0.075062	0.050682	0.044873	0.075399	0.05423
R	0.9902	0.9883	0.98	0.9892	0.9858	0.9799

En el cuadro 9 observamos que $k(T)$, para el aceite sin oleorresina calentado a 180 °C, obtuvo el valor de 0.0987, mientras para el aceite con oleorresina en las mismas condiciones fue 0.0448; indicando que la oleorresina de chile piquín protegió de la oxidación térmica al aceite, pues la reacción de degradación de los peróxidos para formar otros compuestos es más lenta. Para 200 y 220 °C, la variación de $k(T)$ entre el aceite con y sin oleorresina fue mínima, pero en el valor de $t_{ce}(T)$ existen diferencias notorias. El parámetro $t_{ce}(T)$, el cual indica el tiempo característico del proceso de extinción, disminuyó en el aceite con y sin oleorresina conforme la temperatura aumentó, demostrando numéricamente que conforme aumentamos la temperatura el proceso de extinción es más corto. Los valores del tiempo característico del proceso de extinción en el aceite con oleorresina resultaron ser más elevados en comparación con los tiempos obtenidos en el aceite sin oleorresina, este hecho se adjudicó a una posible degradación de los compuestos contenidos en la oleorresina, los cuales fueron afectados en primera instancia por las altas temperaturas antes que los peróxidos formados durante la oxidación térmica, alargando su proceso de extinción. En los casos donde los 2 tiempos característicos ($t_{ce}(T)$ y $t_{cf}(T)$) son comparables en magnitud y $t_{ce}(T)$ decae dentro de la duración del experimento o un poco afuera de este, se observará

claramente un pico de peróxidos. A bajas temperaturas, donde $t_{ce}(T)$ puede exceder el tiempo del experimento, $PV(t)$ podría crecer monótonamente. En contraste, a altas temperaturas, $t_{ce}(T)$ podría decaer dentro o cerca del tiempo que dura el experimento y podría aparecer un pico de concentración de peróxidos. La locación del pico y su forma, dependerá de la diferencia entre las constantes de formación y extinción, $t_{ce}(T) - t_{cf}(T)$ y también de las magnitudes absolutas y relativas de $a(T)$ y $k(T)$.

Los datos obtenidos correspondientes a $a(T)$, parámetro que indica el nivel asintótico dependiente de la temperatura si los peróxidos formados pueden permanecer intactos, confirmaron una vez más la relación de la temperatura con la formación de peróxidos y como la oleoresina proporcionó una protección para disminuir su termooxidación. Los datos obtenidos de $a(T)$ para el aceite con oleoresina, en comparación con el aceite sin oleoresina, fueron notoriamente menores, indicando un nivel asintótico de la curva menor. En 180 °C, para el aceite sin oleoresina el valor fue 90.59 meq O_2 /kg de aceite, mientras que para el aceite con oleoresina fue 59.37 meq O_2 /kg de aceite, en 200 °C, para el aceite sin oleoresina el valor fue 77.11 meq O_2 /kg de aceite, mientras que para el aceite con oleoresina fue 41.44 meq O_2 /kg de aceite y en 220 °C, para el aceite sin oleoresina el valor fue 40.49 meq O_2 /kg de aceite, mientras que para el aceite con oleoresina fue 16.17 meq O_2 /kg de aceite.

El desarrollo de herramientas que permitan determinar con mayor facilidad el grado de oxidación de un aceite de manera precisa, con una cantidad mínima de información y evitando determinaciones más complejas, permitirá entender más a fondo este importante proceso. La comprensión de la oxidación térmica de aceites mejorará su utilización en procesos para cocinar alimentos, como en el caso del freído, donde su correcta aplicación es primordial para evitar la generación de compuestos dañinos para la salud.

6.9 Composición de ácidos grasos durante la oxidación térmica en muestras de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín.

El conocimiento de la composición de ácidos grasos, tanto cuantitativamente como cualitativamente, ha sido siempre un tema de gran interés debido a los efectos benéficos en la salud de los consumidores de aceite de oliva extra virgen. Además, la composición de ácidos grasos es un indicador importante del valor nutricional del aceite.

En este trabajo se realizó la determinación del perfil de ácidos grasos a muestras de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín. Se estudiaron 8 muestras para realizar una comparación entre los posibles cambios que se presentaron en los ácidos grasos debido al calentamiento severo durante su oxidación térmica. Se identificaron los perfiles de muestras sin oleorresina de chile piquín a temperatura ambiente y después de ser calentadas a 180, 200 y 220 °C durante 120 minutos, así como a muestras con oleorresina de chile piquín, a temperatura ambiente y después de ser calentadas a las mismas temperaturas, durante el mismo tiempo.

Los resultados obtenidos para el aceite de oliva sin oleorresina se muestran en el Cuadro 10, donde se agrupan los ácidos grasos encontrados en estas muestras. En un porcentaje mayoritario, el ácido oleico (C18:1 *cis*) fue el compuesto predominante en el análisis, seguido por el ácido palmítico (C16:0). Así también, se registraron en proporciones menores algunos otros ácidos grasos como el ácido linoleico, palmitoleico y esteárico. Los resultados obtenidos son comparables con los trabajos realizados por *Abla et al.*, (1999), donde se mencionó que generalmente el ácido oleico, ácido graso monoinsaturado, representa una concentración mayor en el aceite de oliva extra virgen en comparación de otros ácidos grasos. El ácido oleico representa del 68% al 95.5% de la concentración total de ácidos grasos dentro del aceite de oliva extra virgen. De la misma manera, el porcentaje de ácido palmítico dentro del aceite de oliva extra virgen corresponde aproximadamente a un 12.8% de la concentración total de ácidos grasos. Las variaciones en la composición de ácidos grasos difiere de una muestra a otra,

dependiendo de la zona de producción del aceite (latitudes, condiciones climáticas, etc.), así como de las variedades y grados de madurez de las aceitunas recogidas. En 2015, Gharby *et al.* realizó mediciones a algunos parámetros químicos y analizó la resistencia oxidativa de aceite de oliva virgen (VOO) y aceite de oliva refinado (ROO), tratándolos térmicamente a 100 °C durante 120 horas. En este estudio se reportaron ligeros cambios en la composición de los ácidos grasos entre las muestras de VOO frescas y oxidadas. El ácido oleico se presentó en mayor porcentaje y sufrió una ligera disminución (de 73.8% a 73.5%) cuando se calentó a 100 °C. Sin embargo, los resultados para ROO mostraron un cambio significativo en su composición de ácidos grasos, especialmente en los ácidos grasos insaturados, los cuales disminuyeron notablemente (de 87.4% a 84.4%). Entre las conclusiones del trabajo se mencionó que el VOO claramente tiene mayor cantidad de compuestos antioxidantes, los cuales protegen a los ácidos grasos insaturados contra su deterioro durante el calentamiento.

Cuadro 10. Composición de ácidos grasos (expresada en % total de ácidos grasos) del aceite de oliva sin oleorresina de chile piquín calentado a diferentes temperaturas.

Aceite de oliva extra virge sin oleorresina de chile piquín						
Compuesto	Fórmula	Tiempo de retención (min)	%Area TA* 0 min	%Area 180 °C 120 min	%Area 200 °C 120 min	%Area 220 °C 120 min
Ácido palmitoleico	C16:1	13.05	0.09	0.18	0.07	0.55
Ácido palmítico	C16:0	13.23	2.34	3.33	2.80	11.28
Ácido linoleico	C18:2	16.46	0.20	0.35	0.07	1.58
Ácido oleico	C18:1 <i>cis</i>	16.64	97.01	95.48	96.54	82.55
Ácido esteárico	C18:0	17.09	0.37	0.67	0.51	4.04

TA*= Temperatura ambiente.

En el caso de las muestras de aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín (Cuadro 11), las concentraciones de ácidos grasos fueron similares, reportándose los mismos compuestos. Sin embargo se presentó una ligera diferencia en los porcentajes de area relativa que denotó la protección recibida por parte de los antioxidantes contenidos en la oleorresina de chile piquín hacía los ácidos grasos del aceite de oliva extra virgen, especialmente hacía el ácido oleico (C18:1 *cis*). Este ácido graso, el cual se presentó en mayor proporción dentro de la composición del aceite de oliva extra virge con oleorresina de chile piquín, mostró un aumento en el porcentaje de composición, pasando de 85.91% a 94.33%, 93.61% y 92.92% en 180, 200 y 220 °C, respectivamente. Henderson *et al.*, (1992), estudió la descomposición térmica de la capsaicina en interacción con el ácido oleico a altas temperaturas. También, el mismo autor determinó la actividad antioxidante de la capsaicina en la formación de hidroperóxidos en el ácido linolénico. Las conclusiones obtenidas de estos 2 trabajos demostraron que la capsaicina previno la oxidación del ácido oleico cuando este se somete a temperaturas de freído, así como también disminuyó la formación de hidroperóxidos provenientes de la autoxidación del ácido linolénico. Basados en estos resultados es posible explicar la variación en el porcentaje de area relativa de los compuestos observados en este trabajo, donde podemos observar la protección de la oleorresina de chile piquín sobre la oxidación térmica de ácidos grasos propios del aceite de oliva extra virgen.

Cuadro 11. Composición de ácidos grasos (expresada en % total de ácidos grasos) del aceite de oliva con oleorresina de chile piquín calentado a diferentes temperaturas.

Aceite de oliva extra virge con oleorresina de chile piquín						
Compuesto	Fórmula	Tiempo de retención (min)	%Area TA* 0 min	%Area 180 °C 120 min	%Area 200 °C 120 min	%Area 220 °C 120 min
Ácido palmitoleico	C16:1	13.05	0.83	0.37	0.16	0.09
Ácido palmítico	C16:0	13.23	8.27	3.59	4.87	6.29
Ácido linoleico	C18:2	16.46	2.92	0.82	0.53	0.12
Ácido oleico	C18:1 <i>cis</i>	16.64	85.91	94.33	93.61	92.92
Ácido esteárico	C18:0	17.09	2.08	0.89	0.83	0.59

TA*= Temperatura ambiente.

7. CONCLUSIONES

Las cinéticas de oxidación térmica del aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín generaron curvas de concentración de peróxidos en las cuales, su magnitud y forma, dependen directamente de la temperatura y tiempo de procesamiento.

Las concentraciones de peróxidos en el aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín calentado a 220 °C durante 120 minutos fueron menores en comparación con las concentraciones obtenidas en las demás temperaturas (180 y 200 °C). Este comportamiento se debió al fenómeno de formación y degradación de peróxidos, el cual ocurre simultáneamente en la oxidación térmica de lípidos. Por efecto de la alta temperatura, la degradación de estos compuestos ocurrió más rápido en comparación con su formación, generando concentraciones bajas de peróxidos.

Debido al tratamiento térmico severo al cual se sometió el aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín, el decaimiento de peróxidos se presentó en diferentes intervalos de tiempo, confirmando la relación entre temperatura y degradación de estos compuestos. Para el aceite con y sin oleorresina calentado a 180, 200 y 220 °C se encontraron diferencias estadísticamente significativas a partir de 25 minutos de procesamiento.

La oleorresina de chile piquín proporcionó protección durante la oxidación térmica de lípidos del aceite de oliva extra virgen, hecho que se reflejó en la disminución de peróxidos en los diferentes tiempos y temperaturas de las cinéticas estudiadas, presentándose a 180 °C un mayor grado de protección en comparación con 200 y 220 °C. Para el aceite con y sin oleorresina calentado a 180, 200 y 220 °C se encontraron diferencias estadísticamente significativas a partir de 60 minutos de procesamiento.

El análisis de las coordenadas de cromaticidad mostró que las coloraciones del aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de chile piquín durante la cinética de oxidación térmica permanecieron dentro de las tonalidades naranja y amarilla, comenzando con

naranja (590 nm para 180 y 200 °C y 587 nm para 220 °C a 0 minutos de calentamiento) y finalizando en una coloración amarillo (582 nm para 180 y 220 °C y 584 nm para 200 °C a 120 minutos de calentamiento). A 200 y 220 °C el cambio de coloración es más notable en comparación con 180 °C, debido a la pérdida de pigmentos en el aceite que se presentó a temperaturas más altas. No se encontraron diferencias significativas entre los datos.

Las coloraciones del aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín durante la cinética de oxidación térmica se dirigieron del rojo oscuro al amarillo claro. Los carotenoides presentes en la oleorresina de chile piquín fueron los responsables de la tonalidad rojiza, la cual cambió al amarillo propio del aceite de oliva extra virgen por la degradación de estos compuestos durante el calentamiento a las diferentes temperaturas de estudio. Se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre los datos para L* y b* a partir de 10 minutos de calentamiento y para a*, a partir de 15 minutos.

La concentración de carotenoides totales de chile piquín disminuyó totalmente en la oleorresina después de ser calentada a 180, 200 y 220 °C, aumentando su degradación conforme aumentó la temperatura. No se encontraron diferencias significativas entre los datos.

El ácido oleico (C18:1 *cis*) resultó ser el ácido graso con mayor presencia en el perfil de ácidos grasos realizado a las muestras de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín a la largo de las cinéticas de oxidación térmica. El segundo ácido graso con mayor concentración en el aceite de oliva con y sin oleorresina de chile piquín, antes y después de ser oxidado térmicamente, fue el ácido palmítico (C16:0). La oleorresina de chile piquín confirió mayor protección al ácido oleico contra la oxidación térmica de aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín.

La ecuación matemática se ajustó a las curvas de generación y degradación de peróxidos en el aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín.

8. BIBLIOGRAFÍA

Al-Fartosy A. J. M., Zearah S. A. 2013. Antioxidant, Antibacterial and Cytotoxicity Activities of Flavonoid Extract From *Capsicum annuum L.* Seeds. Iraqi National Journal of Chemistry 49:100-112.

Almanza E. J. G. 1998. Estudios ecofisiológicos, métodos de propagación y productividad del chile piquín (*Capsicum annuum L. var aviculare Dierb.*) D. & E. Tesis, Esc. De graduados Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, México.

Alvarez P. E., De la Rosa L. A., Amarowicz R., Shahidi F. 2011. An oxidant activity of fresh and processed jalapeño and serrano peppers. Journal of Agricultural and Food Chemistry 12:163-173.

Angerosa F., Campestre C., Glasante L. 2006. Chapter 7: Analysis and authentication in olive oil, Chemistry and Technology. 2nd ed. Boskou D., Ed. AOCS Press: Champaign, IL. pp 113-172.

Anogianaki A., Negrev N. N., Shaik Y. B., Castellani M. L., Frydas S., Vecchiet J., Tete S., Salini V., De Amicis D., De Luttis M. A., Conti F., Caraffa A., Cerrulli G. 2006. Capsaicin an irritant anti-inflammatory compound. Journal of Biological Regulators and Homeostatic Agents 2(6):1-4.

Antoun N., Tsimidou M. 1997. Gourmet olive oils: Stability and consumer acceptability studies. Food Research International 30:131– 136.

AOAC.1984. Official Methods of Analysis of AOAC International. 14^a ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington, D.C.

AOAC.1995. Association of Official Analytical Chemist. Peroxide value of oils. AOAC Official Method 965.33. 16th edition. Volumen II. Oils and Fat. Cap 41, pp 9.

Appelqvist L. A. 1997. Healthy frying oils. New Developments of Industrial Frying, Bridgewater, PJ Barnes & Associates. pp 91–117.

Aragao G. M. F., Corradini M. G., Peleg M. 2008. A Phenomenological Model of the Peroxide Value's Rise and Fall During Lipid Oxidation. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 85:1143-1153.

Arroyo R., Cuesta C., Sanchez-Montero J. M., Sánchez-Muniz F. J. 1995. High performance size exclusion chromatography of palm olein used for frying. *Fat Science and Technology* 95:292–96.

Ayadi M. A., Grati-Kamoun N., Attia H. 2009. Physico-chemical change and heat stability of extra virgin olive oils flavoured by selected Tunisian aromatic plants. *Food and Chemical Toxicology* 47:2613-2619.

Badui Dergal S. 2006. Lípidos. *Química de los alimentos*. Pearson. Educación, México. Cap 4, pp 213.

Baiano A., Terracone C., Gambacorta G., La Notte E. 2009. Changes in quality indices, phenolic content and antioxidant activity of flavored olive oils during storage. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 86:1083–1092.

Bañuelos N., Salcido L., Gardea A. 2008. *Estudios Sociales. Etnobotánica del chiltepín*. Universidad de Sonora. pp 2-29.

Barbero G. F., Molinillo J. M. G., Varela R. M., Palma M., Macias F. A., Barroso C. G. 2010. Application of Hansch's model to capsaicinoids and capsinoids: a study using the quantitative structure-activity relationship. A novel method for the synthesis of capsinoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58:3342-3349.

Bartley G. E., Scolnik P. A. 1995. Plant carotenoid: pigments for photoprotection, visual attraction, and human health. *The Plant Cell* 7:1027–1038.

Basha K. M., Whitehouse F.W. 1991. Capsaicin: A therapeutic option for painful diabetic polyneuropathy. *Henry Ford Hospital Medical Journal* 39:138-140.

Bernstein J. E., Bickers D. R., Dahl M. V., Roshal J. Y. 1987. Treatment of chronic postherpetic neuralgia with topical capsaicin. *Journal of the American Academy of Dermatology* 17: 93-96.

Blekas G, Boskou G. 1986. Effect of esterified sterols on the stability of heated oils. In: Charalambous G, editor. *The shelf life of food and beverages*. Amsterdam: Elsevier. p 641–5.

Blumenthal M. M. 1991. A new look at the chemistry and physics of deep-fat frying. *Food Technol* 45(2):68–71, 94.

Blumenthal M. M. 1991. A new look at the chemistry and physics of deep-fat Frying. *Food Technology* 2:68–71.

Boskou D, Morton ID. 1976. Effect of plant sterols on the rate of deterioration of heated oils. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 27:928–32.

Boskou D. 1988. Stability of frying oils. In: Varela G, Bender AE, Morton ID, editors. *Frying of food: principles, changes, new approaches*. New York: VCH Publishers. p174–82.

Boskou D., Morton I. D. 1975. Changes in the sterol composition of olive oil on heating. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 26:1149–1153.

Boskou D., Morton I. D. 1976. Effect of plant sterols on the rate of deterioration of heated oils. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 27:928–932.

Boskou G., Choe E., Lee D. B. 1998. Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods. *Journal of Food Science* 70:R142–59.

Boskou G., Salta F. N., Chiou A., Troullidou E., Andrikopoulos N. K. 2006. Content of trans, trans-2,4-decadienal in deep-fried and pan-fried potatoes. *European Journal of Lipid Science and Technology* 108:109–15.

Bucci F. A., Gabriels C. F., Krohel G. B. 1988. Successful treatment of postherpetic neuralgia with capsaicin. *Journal Ophthalmology* 106: 758-759.

Busker R. W., Van Helde H. P. 1998. Toxicologic evaluation of pepper spray as a possible weapon for the Dutch police force: risk assessment and efficacy. *American Journal of Forensic Medicine and Pathology* 19:309-316.

Butcher J. D., Crosby K. M., Yoo K. S., Patil B. S., Ibrahim A. M. H., Leskovar D. I., Jifon J. L. 2012. Environmental and Genotypic Variation of Capsaicinoid and Flavonoid Concentrations in Habanero (*Capsicum chinense*) Peppers. *HortScience* 47:574- 579.

Carbajal A., Ortega R. 2001. La dieta mediterránea como modelo de dieta prudente y saludable. *Revista Chilena de Nutrición* 28/2:224-236.

Chad D. A., Aronin N., Lundstrom R., McKeon P., Ross D., Molitch M., Shipper H. M., Stall G., Dyess E., Tarsy D. 1990. Does capsaicin relieve the pain of diabetic neuropathy? *Pain* 42:287-388.

Chang S. S., Peterson R. J., Ho C. T. 1978. Chemical reactions in the deep-fat frying of foods. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 55:718–727.

Chard P. S., Bleakman D., Savidge J. R., Miller R. J. 1995. Capsaicin-induced neurotoxicity in cultured dorsal root ganglion neurons: Involvement of calcium-activated proteases. *Neuroscience* 65:1099-1108.

Che Man Y. B., Jaswir I. 2000. Effect of rosemary and sage extracts on frying performance of refined, bleached and deodorized (RBD) palm olein during deep-fat frying. *Food Chemistry* 69:301–7.

Che Man Y. B., Tan C. P. 1999. Effects of natural and synthetic antioxidants on changes in refined, bleached, and deodorized palm olein during deep-fat frying of potato chips. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76:331–9.

Chipault J. R., Mizuno G. R., Lundberg W. 1956. The antioxidant properties of spices in foods. *Food Technology* 10:209–211.

Choe E., Lee J. 1998. Thermooxidative stability of soybean oil, beef tallow, and palm oil during frying of steamed noodles. *Korean Journal of Food Science and Technology* 30:288–92.

Choe E., Min D. B. 2005. Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods. *Journal of Food Science* 70:R142–59.

Choi S. H. L., Bong-Soon S., Kozukue E., Kozukue N., Levin C., Friedman M. 2006. Analysis of the contents of pungent compounds in fresh Korean red peppers and in pepper-containing foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54:9024- 9031.

Chrestel Q., Bernard G., Jacques V., Claude B. M. 2000. Phenolic compounds and antioxidant activities of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) hulls and flour. *J. Ethnopharmacol* 72:35-42.

Christie W. W., Dobson G. 2000. Formation of cyclic fatty acids during the frying process. *European Journal of Lipid Science and Technology* 102:515–20.

Chung J., Choe E. 2001. Effects of sesame oil on thermooxidative stability of soybean oil. *Food Science and Biotechnology* 10:446–50.

Chung J., Lee J., Choe E. 2004. Oxidative stability of soybean and sesame oil mixture during frying of flour dough. *Journal of Food Science* 69:574–8.

Cicerale S., Conlan X. A., Sinclair A. J., Keast R. S. J. 2009. Chemistry and health of olive oil phenolics. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 49 (3):218–236.

Clark W. L., Serbia G. W. 1991. Safety aspects of frying fats and oils. *Food Technology* 45:84–9.

Cohen S. D., Kennedy J. A. 2010. Plant Metabolism and the Environment: Implications for Managing Phenolics. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 50:620-643.

CODEX STAN 19. 1981. Norma general para grasas y aceites comestibles no regulados por normas individuales. 2nda rev. 1999.

Consejo oleícola internacional. 1997. Enciclopedia mundial del olivo. Mundi prensa. Madrid. pp 479.

Collera Z. O., Jiménez F. G., Gordillo R. M. 2005. Comparative study of carotenoid composition in three mexican varieties of *Capsicum annuum* L. Food Chemistry 90:109-114.

Coronado G. M. A., Córdova Y. A., García P. M., Santiago H. V. G., Vásquez N. R. A. 2013. Estrategias de Mercado para productos elaborados a base de chiltepín en la sierra de Sonora. Revista Mexicana de Agronegocios 32:359-370.

Covas M. I., De la Torre K., Farré A. M., Kaikonen J., Fitó M., López S. M. C., Pujadas B. M. A., Joglar J., Weinbrenner T., Lamuela-Raventó S. R. M., De la Torre R. 2006. Postprandial LDL phenolic content of LDL oxidation are modulated by olive oil phenolic compounds. Free Radical Biology and Medicine 40:608-616.

Covas M. I., Ruiz-Gutiérrez V., De La Torre R. 2006. Minor components of olive oil: evidence to date of health benefits in humans. Nutrition Reviews 64(10):20–30.

Criado M. N., Romero M. P., Casanovas M., Motilva M. J. 2008. Pigment profile and colour of monovarietal virgin olive oils from Arbequina cultivar obtained during two consecutive crop seasons. Food Chemistry 110:873–880.

Croteau R., Kutchan T. M., Lewis N. G. 2000. Natural products (secondary metabolites) In: Buchanan B. et al. (eds): Biochemistry and molecular biology of plants. American Society of Plant Physiologists pp 1250–1318.

Cuesta C., Sanchez M. F. J., Garrido P. C., Lopez V. S., Arroyo R. 1993. Thermooxidative and hydrolytic changes in sunflower oil used in frying with a fast turnover of fresh oil. Journal of the American Oil Chemists' Society 70:1069–73.

Curb J., Reed D. 1995. Fish consumption and mortality from coronary heart disease. New England Journal of Medicine 313:821.

De Lorgeril M., P. Salen. 1999. Mediterranean diet, traditional risk factors, and the rate of cardiovascular complications after myocardial infarction: final report of the Lyon Diet Heart Study. *Circulation* 99(6): 779-85.

Deal C. L., Schnitzer T. J., Lipstein E., Seibold J. R., Stevens R. M., Levy M. D., Albert D., Renold F. 1991. Treatment of arthritis with topical capsaicin: A double-blind trial. *Clinical Therapeutics Journal* 13:383-395.

Deli J., Molnár P., Matus Z., Toth G. 2001. Carotenoid composition in the fruits of red paprika (*Capsicum annuum* var. *lycopersiforme rubrum*) during ripening; biosynthesis of carotenoids in red paprika. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49:1517–1523.

Della Penna D., Pogson B. J. 2006. Vitamin synthesis in plants: tocopherols and carotenoids. *Annual Review of Plant Biology* 57:711–738.

Dimitrios B. 2006. Sources of natural phenolic antioxidants. *Trends in Food Science and Technology* 17:505–512.

Dini D., Bertelli G., Gozza A., Forno G. G. 1993. Treatment of the postmastectomy pain syndrome with topical capsaicin. *Pain* 54:223-226.

Dobarganes M. C., Márquez-Ruiz G., Pérez-Camino M. C. 1993. Thermal stability and frying performance of genetically modified sunflower oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 41:678–81.

Eckel R. H., Borra S., Lichtenstein A. H., Yin-Piazza C. Y. 2007. Understanding the complexity of trans fatty acid reduction in the American diet. American Heart Association Trans Fat Conference, report of the Trans Fat Conference Planning Group 115:2231-46.

Espinosa G. D., Azuara N. E. 2009. Efecto protector de la capsaicina contra la oxidación térmica de lípidos en la elaboración de botanas con un valor funcional agregado (Betalainas). Tesis de Maestría. Instituto de ciencias básicas, Universidad Veracruzana, Xalapa, Veracruz, México. 80 p.

Estrada B., Bernal M. A., Díaz J., Pomar F., Merino F. 2000. Fruit development in *Capsicum annuum*: changes in capsaicin, lignin, free phenolics, and peroxidase patterns. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48:6234-6239.

Farag R. S., Badel A. Z. M. A., Hewedi F. M., El-Baroty G. S. A. 1989. Antioxidant activity of some spice essential oils on linoleic acid oxidation in aqueous media. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 66:792-799.

Fedeli E. 1988. The behaviour of olive oil during cooking and frying. In: Varela G, Bender AE, Morton ID, editors. *Frying of food: principles, changes, new approaches*. New York: VCH Publishers. p 52-81.

Fennema R. O. 1993. *Química de los alimentos*. Acribia 2ª ed. Cap 8. Zaragoza, España. pp 221-229.

Fieira C., Oliveira F., Perez C. R., Machado A., Coelho A. R. 2013. In vitro and in vivo antifungal activity of natural inhibitors against *Penicillium expansum*. *Ciencia y Tecnología Alimentaria* 33:40-46.

Fitó M., Cladellas M., De la Torre R., Marti J., Alcántara M. Pujadas-Bastardes M. Marrugat J., Bruguera J., López-Sabater M. C., Vila J., Covas M. I. 2005. Antioxidant effect of virgin olive oil in patients with stable coronary heart disease: a randomized, crossover, controlled, clinical trial. *Atherosclerosis* 181:149-158.

Frankel E. N., Warner K., Moulton K. J. 1985. Effects of hydrogenation and additives on cooking-oil performance of soybean. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 62:1354-8.

Freeman I. P., Padley F. B., Sheppard W. L. 1973. Use of silicones in frying oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 50:101-3.

Fritsch C. W. 1981. Measurements of frying fat deterioration: A brief review. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 58:272-274.

Garcia B., Coelho J., Costa M. 2013. A simple method for the determination of bioactive antioxidants in virgin olive oils. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 93:727–1732.

García F. A., Montes H. S., Rangel L. J. A., García M. E., Mendoza E. M. 2010. Respuesta fisiológica de la semilla de chile piquín [*Capsicum annuum* var. *glabriusculum* (Dunal) Heiser & Pickersgill] al suelo tratado con lombri-compostas e hidrotermia. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas* 1:203-216.

García G. S., Ortega M. J. 1996. La capsaicina, el principio pungente del chile; su naturaleza, absorción, metabolismo y efectos farmacológicos. *Ciencia* 46:82-102.

Gentry S. H. 1942. Rio Mayo plants: A study the flora and vegetation of the Rio Mayo, Sonora. Publication 527. Carnegie Institution of Washington. p. 234.

Gharby S., Harhar H., Matthäus B., Bouzoubaa Z., Charrouf Z. 2016. The chemical parameters and oxidative resistance to heat treatment of refined and extra virgin Moroccan Picholine olive oil. *Journal of Taibah University for Science* 10:100-106.

Girotti AW. 1998. Lipid hydroperoxide generation, turnover, and effector action in biological systems. *The Journal of Lipid Research* 39:1529–42.

Giuffrida D., Dugo P., Torre G., Bignardi C., Cavazza A., Corradini C., Dugo G. 2013. Characterization of 12 *Capsicum* varieties by evaluation of their carotenoid profile and pungency determination. *Food Chemistry* 140:794-802.

Gordon M. H, Magos P. 1984. The effect of sterols on the oxidation of edible oils. *Food Chemistry* 10:141–7.

Gordon M. H. 1989. Plant sterols as natural antipolymerisation agents in *Proceedings of International Symposium, New Aspects of Dietary Lipids – Benefits, Hazards, and Uses.* pp 17–20.

Gordon M. H., Kourimska L. 1995. The effects of antioxidants on changes in oils during heating and deep frying. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 68:347–53.

Gordon M. H., Magos P. 1983. The effect of sterols on the oxidation of edible oils', *Food Chemistry* 10:141–147.

Gordon M. H., Magos P. 1984. Products from the autoxidation of D⁵-Avenasterol. *Food Chemistry* 14:295–301.

Govindarajan V. S., Sathyanarayana M. N. 1991. Capsicum-production, technology, chemistry and quality. Part V. Impact on physiology, pharmacology, nutrition, and metabolism: structure, pungency, pain and desensitization sequences. *CRC Crit. Rev. International Journal of Food Sciences and Nutrition* 29:435-474.

Gross J. 1991. *Pigments in Vegetables: Chlorophylls and Carotenoids.* Van Nostrand Reinhold, New York.

Guil G. J. L., Martínez G. C., Reboloso F. M. M., Carrique P. A. 2006. Nutrient composition and antioxidant activity of 10 pepper (*Capsicum annuum*) varieties. *European Food Research and Technology* 224:1-9.

Guillén-Sans R., Yépez P. F., Heredia M. F., Guzmán C. M. 1991. Chromatic parameters and oxidation indices for edible vegetable oils submitted to thermal oxidation. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 54(4): 619–633.

Hagerman A. E., Reidl K. M., Jones G. A., Sovik K. N., Ritchard N. T., Hartzfield P. W., Tiechel T. L. 1998. High molecular weight plant polyphenolics (tannins) as biological antioxidants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46:1887– 1892.

Hasler C. M. 1998. Functional foods: Their role in disease prevention and health promotion. *Scientific Status Summary. Food Technology.* 52 (11):63-70

Hawk R. J., Millikan L. E. 1988. Treatment of oral postherpetic neuralgia with topical capsaicin. *International Journal of Dermatology* 27:336.

Henderson D. E., Henderson S. K. 1992. Thermal decomposition of capsaicin. Interactions with oleic acid at high temperatures. *Journal and agricultural food Chemistry* 40:2263-2268.

Hervert H. D., Sáyago A. S. G., Goñi I. 2010. Bioactive compounds of four hot pepper varieties (*Capsicum annuum L.*), antioxidant capacity, and intestinal bioaccessibility. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58:3399-3406.

Hirahara F., Takai Y., Iwao H. 1974. Antioxidative activity of various spices on oils and fats. *Japanese Journal of Nutrition* 32(1): 1-8.

Hirschberg J. 2001. Carotenoid biosynthesis in flowering plants. *Current Opinion Plant Biology* 4:210-218.

Hornero M. D., Costa G. J., Mínguez M. M. I. 2002. Characterization of carotenoid high-producing *Capsicum annuum* cultivars selected for paprika production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50:5711-5716.

Hornero M. D., Gómez L. R., Mínguez M. M. I. 2000. Carotenoid biosynthesis changes in five red pepper (*Capsicum annuum L.*) cultivars during ripening. Cultivar selection for breeding. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 3857-3864.

Hornero M. D., Mínguez M. I. 2001. Rapid Spectrophotometric Determination of Red and Yellow Isochromic Carotenoid Fractions in Paprika and Red Pepper Oleoresins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49:3584-3588.

Ijaz Hussain A., Farooq A., Sherazi S. T. H., Przybylski R. 2008. Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities of basil (*Ocimum basilicum*) essential oils depends on seasonal variations. *Food Chemistry* 108:986-995.

Inarejos-García A. M., Fregapane G., Salvador M. D. 2011. Effect of crushing on olive paste and virgin olive oil minor components. *European Food Research and Technology* 232(3):441-451.

Iwai K., Lee K., Koboshi M., Susuki T., 1977. Formation of pungent principles in fruits of sweet pepper, *Capsicum annuum* L during post harvest ripening under continuous light. *Agriculture Biology Chemistry* 41:435-474.

Jacobson G. 1991. Quality Control in deep-fat frying operations *Food Technology Magazine* 56:876-880.

Jancso G., Kiraly E., Jancso-Gabor A. 1977. Pharmacologically induced selective degeneration of chemosensitive primary sensory neurons. *Nature* 270:741-743.

Jaswir I., Che-Man Y. B., Kitts D. D. 2000. Synergistic effects of rosemary, sage, and citric acid on fatty acid retention of palm olein during deep-fat frying. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77:527-33.

Khan A. L., Waqas M., Hamayun M., Al-Harrasi A., Al-Rawahi A., Lee I. J. 2013. Co-synergism of endophyte *Penicillium resedanum* LK6 with salicylic acid helped *Capsicum annuum* in biomass recovery and osmotic stress mitigation. *BMC Microbiology* 1:13-51.

Kim I. H., Kim C. J., Kim D. H. 1999. Physicochemical properties of methyl linoleate oxidized at various temperatures. *Korean Journal of Food Science and Technology* 31:600-5.

Kim M., Choe E., 2004. Effects of burdock (*Arctium lappa* L.) extracts on autoxidation and thermal oxidation of lard. *Food Science and Biotechnology* 13:460-6.

Kochhar S. P. 2000. Stable and healthful frying oil for the 21st century. *Inform* 11:642-5.

Korel F., Badatliolu N., Balaban M., Hiil Y. 2009. Ground red peppers: Capsaicinoids content, Scoville scores, and discrimination by an electronic nose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50:3257-3261.

Korycka-Dahl M. B., Richardson T. 1978. Activated oxygen species and oxidation of food constituents. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 10:209-40.

- Kraikruan W., Sangchote S., Sukprakan S. 2008.** Effect of capsaicin on germination of *Colletotrichum capsiciconidia*. *Kasetsart Journal-Natural Science* 42:417-422
- Kritchevsky D. 2008.** Fats and oils in human health, in *Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology* (eds C.C. Akoh and D.B. Min). CRC Press, Boca Raton, FL.
- Kurita S., Kitagawa E., Kim C., Momose Y., Iwahashi H. 2002.** Studies on the antimicrobial mechanism of capsaicin using yeast DNA microarray. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* 66:532–536.
- Kusaka H., Nagano S., Ohta S. 1985.** On functions of silicone oil in frying oil. Influence of silicone oil on convection of frying oil. *Yukagaku* 34:187–90.
- Lambert J. W., Sum A. K. 2006.** Molecular dynamics study of the properties of capsaicin in an 1-Octanol/water system. *The Journal of Physical Chemistry* 110:2351-2357.
- Lawson H. 1995.** Deep fat frying, Chap. 7. In: *Food oils and fats*. New York: Chapman and Hall. p 66–115.
- Litwinienko G., Kasprzycka-Guttman T. 1998.** A DSC study on thermoxidation kinetics of mustard oil. *Thermochim Acta* 319:185–191
- Long J. 1998.** *Capsicum* y cultura: la historia del chilli. México, D.F., Fondo de Cultura Económica.
- Low P. A., Opfer-Gehrking T., Dyck P. J., Litchy W. J. 1995.** Double-blind, placebocontrolled study of the application of capsaicin cream in chronic distal painful polyneuropathy. *Pain* 62:163-168.
- Mangas C. M. A., Martinez B. M., Ortiz L. C., Garnacho M. J., Cunill J. L. P. Garcia L. P. P. 2004.** Olive oil in clinical nutrition. *Grasas Aceites* (Sevilla, España) 55:76-83.

Manirakiza P., Covaci A. A., Schepens P. 2003. Pungency principles in *Capsicum*: analytical determinations and toxicology. In: De, A. K. (ed) *Capsicum. The Genus Capsicum*. Taylor and Francis. pp 71-86.

Maoka T., Fujiwara Y., Hashimoto K., Akimoto N. 2001. Isolation of a series of apocarotenoids from the fruit of the red paprika *Capsicum annuum L.* *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49:1601–1606.

Massod A., Dogra J. V. V., Jha A. K. 1994. The influence of colouring and pungent anents of red chilli (*Capsicum annuum*) on growth and aflatoxin production by *Aspergillus flavus*. *Letters in Applied Microbiology* 18:184-186.

Materska M., Perucka L. 2005. Antioxidant activity of the main phenolic compounds isolated from hot pepper fruit (*Capsicum annuum L.*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 1750-1756.

Matsufuji H., Nakamuro H., Chino M., Mitsuharo T. 1998. Antioxidant activity of capsanthin and the fatty acid esters in paprika (*Capsicum annuum*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46:3462–3472.

Mattila P., Kumpulainen J. 2002. Determination of free and total phenolic acids in plant-derived foods by HPLC with diodearray detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50:3660–3667.

Matucci-Cerinic M., McCarthy G., Lombardi A., Pignone A., Partsch G. 1995. Neurogenic influences in arthritis: Potential modification by capsaicin. *Journal of Rheumatology* 22:1447-1449.

Mazza G., Qi H. 1992. Effect of after-cooking darkening inhibitors on stability of frying oil and quality of French fries. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 69:847–53.

McCarthy G. M., McCarthy D. J. 1992. Effect of topical capsaicin in the therapy of painful arthritis of the hands. *Journal of Rheumatology* 19:604-607.

McGuire R. G. 1992. Reporting of objective color measurements. *HortScience* 27(12):1254-1255.

Meltzer J. B., Frankel E. N., Bessler T. R., Perkins E. G. 1981. Analysis of thermally abused soybean oils for cyclic monomers. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 58:779–84.

Menichini F., Tundis R., Bonesi M., Loizzo M. R., Conforti F., Statti G., De Cindio B., Houghton P. J., Menichini F. 2009. The influence of fruit ripening on the phytochemical content and biological activity of *Capsicum chinense* Jacq. cv habanero. *Food Chemistry* 114:553-560.

Mínguez M. M. I., Jarén G. M. 1995. Kinetics of the decolouring of carotenoid pigments. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 67:153–161.

Montoya B. L. C., Gardea B. A., Ayala C. G. M., Martinez N. Y. Y., Robles O. L. E. 2010. Capsaicinoids and color in chilpetin (*Capsicum annuum* var. *aviculare*). Processing effect on sauces and pickles. *Journal of the Mexican Chemical Engineering* 9:197-207.

Moreira R. G. 2001. Deep-frying of foods, In: *Food Process Operations-modeling and analysis for design*, J. Marcel Dekker Inc. NY.

Moreno L. S., González S. L. N., Salcedo M. S. M., Cárdenas A. M. L., Perales Ramírez A. 2011. Efecto antifúngico de extractos de gobernadora (*Larrea tridentata* L.) sobre la inhibición in vitro de *Aspergillus flavus* y *Penicillium* sp. *Polibotánica* 32:193-205.

Mozaffarian D., Katan M. B., Ascherio A., Stampfer M. J., Willett W. C. 2006. Trans fatty acids and cardiovascular disease. *The New England Journal of Medicine* 354:1601-13.

Mozaffarian D., Pischon T., Hankinson S. E., Rifai N., Joshipura K., Willett W. C., Rimm E. B. 2004. Dietary intake of trans fatty acids and systemic inflammation in women. *The American Journal of Clinical Nutrition* 79:606-12.

Nabhan G., Slater M., Yarger L. 1990. New Crops Small Farmers in Marginal Lands? Wild Chilis as a Case of Study. En: M. Altieri M. and S. Hecht, S. (eds.) Agroecology and Small Farm Development, EUA, pp. 19-34.

Nagy J. L., Hunt S. P., Iversen L. L., Emson P. C. 1981. Biochemical and anatomical observations on the degeneration of peptide containing primary afferent neurons after neonatal capsaicin treatment. *Journal of Neuroscience* 6:1923-1934.

Nagy J. L., Iversen L. L., Goedert M., Chapman D., Hunt S. P. 1983. Dose-dependent effects of capsaicin on primary sensory neurons in the neonatal rats. *Journal of Neuroscience* 3:1145-1150.

Ndjouenkeu R., Ngassoum M. 2002. Etude comparative de la valeur en friture de quelques huiles végétales. *Journal of Food Engineering* 52:121–125.

Nicoletti J. F., Telis R. J., Telis V. R. N. 2001. Air drying of fresh and osmotically pre-treated pineapple slices: fixed air temperature versus fixed slice temperature drying kinetics. *Drying Technology* 19:2175-2191.

Nissiotis M., Tasioula-Margari M. 2002. Changes in antioxidant concentration of virgin olive oil during thermal oxidation. *Food Chemistry* 77:371–376.

Nissiotis M., Tasioula-Margari M. 2002. Changes in antioxidant concentration of virgin olive oil during thermal oxidation. *Food Chemistry*. 77:371–376.

Oboh G., Rocha J. B. T. 2008. Water extractable phytochemicals from *Capsicum pubescens* (tree pepper) inhibit lipid peroxidation induced by different pro-oxidant agents in brain: in vitro. *European Food Research and Technology* 226:707–713.

Ozilgen S., Ozilgen M. 1990. Kinetic model of lipid oxidation in foods. *Journal of Food Science* 55:498–501.

Peers K. E., Swoboda P. A. T. 1982. Deterioration of sunflower seed oil under simulated frying conditions and during small-scale frying of potato chips. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 33:389–95.

Pérez-Camino M. C., Márquez-Ruiz G., Ruiz-Méndez M. V., Dobarganes M. C. 1991. Lipid changes during the frying of frozen prefried foods. *Journal of Food Science* 56:164-47.

Piccaglia R., Marottli M., Giovanelli E., Deans S. G., Eaglesham E. 1993. Antibacterial and antioxidant properties of Mediterranean aromatic plants. *Industrial Crops and Products* 2:47-50.

Przybylski R., Eskin N. A. M. 1988. A comparative study on the effectiveness of nitrogen or carbon dioxide flushing in preventing oxidation during the heating of oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 65:629-33.

Ramirez T. M. C., Urbano G., López J. M., Nestares T., Gómez M. C., Mir A., Mataix J., Gil A. 1999. Extra-virgin olive oil increases the resistance of LDL to oxidation more than refined olive oil in free-living men with peripheral vascular disease. *Journal of Nutrition* 129:2177-2183.

Reyes E. M. L., Gonzalez M. E. G., Vázquez T. E. 2011. Chemical and pharmacological aspects of capsaicin. *Molecules* 16:1253-1270.

Rhee J. S. 1978. Effect of methyl silicone, TBHQ and BHA/ BHT on frying and storage stabilities of the vegetable salad oil in high density polyethylene bottles. *Korean Journal of Food Science and Technology* 10:250-7.

Robbins R. J. 2003. Phenolic acids in foods: an overview of analytical methodology. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 51: 2866-2887.

Rojo J. A, Perkins E. G. 1987. Cyclic fatty acid monomer formation in frying fats. I. Determination and structural study. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 64:414-21.

Romero A., Cuesta C., Sánchez M. F. J. 1998. Effect of oil replenishment during deep-fat frying of frozen foods in sunflower oil and high-oleic acid sunflower oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 75:161-7.

- Ross D. R., Varipapa R. J. 1989.** Treatment of diabetic neuropathy with topical capsaicin. *New England Journal of Medicine* 321:474-475.
- Rossell J. B. 1998.** Industrial frying process. *Grasas y Aceites* 49(3-4):282- 295.
- Sakata M., Takahashi Y., Sonehara M. 1985.** Quality of fried foods with palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 62:449-54.
- Sanatombi K., Sharma G. J., 2008.** Capsaicin content and pungency of different *Capsicum spp.* cultivars. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca* 26:89-90.
- Sánchez G. A. C., Negueruela A. I., Benito M., Vercet A., Oria R. 2008.** Some physical changes in Bajo Aragón extra virgin olive oil during the frying process. *Food Chemistry* 110:654-658.
- Santos L., Marín S. V., Ramos A. J. 2010.** Co-occurrence of aflatoxins, ochratoxin A and zearalenone in *Capsicum* powder samples available on the Spanish market. *Food Chemistry* 122:26-830.
- Schroeder M. T, Becker E. M, Skibsted L. H. 2006.** Molecular mechanism of antioxidant synergism of tocotrienols and carotenoids in palm oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54:3445-53.
- Sebedio J. L., Bonpunt A., Grandgirard A., Prevost J. 1990.** Deep fat frying of frozen prefried foods: Influence of the amount of linolenic acid in the frying medium. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38:1862-67.
- Sebedio J.L., Juaneda P. 2006.** Isomeric and cyclic fatty acids as a result of frying. In *Deep frying: Chemistry nutrition and practical applications*. 2nd edition. ed. M.D. Erickson. pp 57-86. Champaign, IL: American Oil Chemists' Society.
- Sherwin E. R., Luckado B. M., Freeman E. J. 1974.** Antioxidant compositions. Defensive publications T 918.003. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 51:364A.

Singh T., Chittende C. 2008. In-vitro antifungal activity of chill extracts in combination with *Lactobacillus casei* against common sapstain fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation* 62:364–367.

Stevenson S. G., Vaisey-Genser M., Eskin N. A. M. 1984. Quality control in the use of deep frying oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61:1102–8.

Sun S. W., Yu H. Q., Zhang H., Zheng Y. L., Wang J. J., Luo L. 2007. Quercetin attenuates spontaneous behavior and spatial memory impairment in D-86 galactose-treated mice by increasing brain antioxidant capacity. *Nutrition Research* 27:169-175.

Takeoka G. R., Full G. H., Dao L. T. 1997. Effect of heating on the characteristics and chemical composition of selected frying oil and fat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45:3244–9.

Tewksbury J., Nabhan G., Norman D., Suzan H., Tuxill J., Donovan J. 1999. In situ conservation of wild chiles and their biotic associates. *Conservation Biology* 13:98–107.

Tompkins C, Perkins E. G. 2000. Frying performance of low-linolenic acid soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77:223–9.

Tseng Y. C., Moreira R. G., Sun X. 1996. Total frying use time effects on soybean oil deterioration and on tortilla chip quality. *International Journal of Food Science and Technology* 31:287–94.

Tsimidou M., Papavergou E., Boskou D., 1995. Evaluation of Oregano antioxidant in mackerel oil. *Food Research International* 28:431–433.

Tsuchiya H. 2001. Biphasic membrane effects of capsaicin, an active component in *Capsicum* species. *Journal of Ethnopharmacology* 75:295–299.

Tyagi V. K., Vasishta A. K. 1996. Changes in characteristics and composition of oils during deep-fat frying. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73(4):499–506.

Tyagi V. K., Vasishtha A. K. 1996. Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73:499-506.

Valenzuela A., Morgado N. 2007. Ácidos grasos trans: Su origen, impacto sobre la salud y alternativas para su reducción en alimentos (Trans fatty acids: Sources, health impact and its possible reduction in foods). *Aceites & Grasas* 17:586-599

Vasantha R. P., Jayasankar S., Lay W. 2006. Variation in total phenolics and antioxidant capacity among European plum genotypes. *Scientia Horticulturae* 108: 243–246.

Vázquez F. F., Miranda H. M.L., Monforte G. M., Gutiérrez C. G., Velázquez G. C., Nieto P. Y. 2007. La Biosíntesis de Capsaicinoides, el principio picante del Chile. *Revista Fitotecnia Mexicana* 30(4):353-360.

Velioglu Y. S., Mazza G., Gao L., Oomah B. D. 1998. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. *Journal of Agricultural Food & Chemistry* 46:4113–4117.

Veloso J., Prego C., Varela M. M., Carballeira R., Bernal A., Merino F., Díaz J. 2013. Properties of capsaicinoids for the control of fungi and oomycetes pathogenic to pepper. *PlantBiol* 11:1438-8677

Villa S. L. T. 2004. Freído por inmersión profunda: modelado y análisis matemático de la dinámica inicial. *FACENA* 20:47-63

Villalón H., Medina T., Soto J. M., Rodríguez L. A., Pozo O., Ramírez M., Garza F., López R., López A. R., Lara M. L. 2013. Efecto de diferentes intensidades de luz en la producción de chile piquín (*Capsicum annuum L. var aviculare*). *Revista Ciencia Universidad Autónoma de Nuevo León* en prensa.

Wall M. M., Wadell C. A., Bosland P. W. 2001. Variation in *b*-carotene and total carotenoid content in fruits of *Capsicum*. *HortScience* 36:746-749.

Watson C. P. N., Evans R. J. 1992. The postmastectomy pain syndrome and topical capsaicin: A randomized trial. *Pain* 51:375-379.

Watson C. P. N., Evans R. J., Watt V. R. 1988. Postherpetic neuralgia and topical capsaicin. *Pain* 33:333-340.

Watson C. P. N., Evans R. J., Watt V. R. 1989. The postmastectomy pain syndrome and effect of topical capsaicin. *Pain* 38:177-186.

White P. J. 1991. Methods for measuring changes in deep-fat frying oils. *Food Technology* pp 75–80.

Wilson C. L., Solar J. M., El-Ghaouth A., Wisniewski M. E. 1997. Rapid Evaluation of Plant Extracts and Essential Oils for Antifungal Activity Against *Botrytis cinerea*. *Plant Disease* 81: 2.

Xing F. B., Cheng G. X., Yi K. K. 2006. Study on the antimicrobial activities of the capsaicin microcapsules. *Journal of Applied Polymer Science* 102:1318-1321.

Xu X. Q., Tran V. H., Palmer M., White K., Salisbury P. 1999. Chemical and physical analyses and sensory evaluation of six deep-frying oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76:1091–9.

Yao P., Nussler A., Liu L., Hao L., Song F., Schirmeier A., Nussler N. 2007. Quercetin protects human hepatocytes from ethanol-derived oxidative stress by inducing heme oxygenase-1 via the MAPK/Nrf2 pathways. *Journal of Hepatology* 47:253–61.

Yoon S. H., Jung M. Y., Min D. B. 1988. Effects of thermally oxidized triglycerides on the oxidative stability of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 65(10):1652–6.

Yuki E., Morimoto K., Ishikawa Y., Noguchi H. 1978. Inhibition effect of lecithin on thermal oxidation of tocopherols', *Journal of Japan Oil Chemists' Society* 27(7):425–430.

9. APÉNDICE

Cuadro 12. Valores obtenidos de índice de peróxidos durante las cinéticas de oxidación térmica del aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de chile piquín calentado a 180 200 y 220 °C.

Índice de peróxidos				
Tiempo (min)	Tratamiento	180 °C	200 °C	220 °C
0	Con	2.66 ± 0.11 ^{a, A}	2.25 ± 0.41 ^{a, A}	2.52 ± 0.11 ^{a, A}
	Sin	5.36 ± 0.32 ^{a, AB}	3.99 ± 0.34 ^{a, A}	3.43 ± 1.31 ^{a, AB}
1	Con	2.78 ± 0.01 ^{a, A}	2.92 ± 0.12 ^{a, A}	3.58 ± 0.2 ^{a, AB}
	Sin	5.57 ± 0.32 ^{a, AB}	4.28 ± 0.42 ^{a, A}	4.37 ± 0.53 ^{a, AB}
5	Con	3.51 ± 0.11 ^{a, A}	4.30 ± 0.4 ^{a, A}	6.57 ± 0.41 ^{a, ABD}
	Sin	5.91 ± 0.28 ^{a, AB}	4.96 ± 0.37 ^{a, A}	5.89 ± 0.30 ^{a, ABD}
10	Con	8.29 ± 1.22 ^{a, AB}	9.25 ± 1.21 ^{a, ABH}	7.89 ± 1.14 ^{a, ABD}
	Sin	13.72 ± 2.22 ^{a, BD}	8.96 ± 1.96 ^{a, ABH}	7.35 ± 1.05 ^{a, ABD}
15	Con	18.13 ± 4.63 ^{a, CD}	10.95 ± 0.83 ^{a, ABDI}	9.35 ± 1.51 ^{a, ABD}
	Sin	19.01 ± 4.05 ^{a, CD}	16.37 ± 3.19 ^{a, BE}	9.55 ± 2.40 ^{a, ABD}
25	Con	22.31 ± 0.23 ^{b, CD}	20.99 ± 2.47 ^{b, CE}	10.13 ± 2.39 ^{a, ABD}
	Sin	25.99 ± 0.68 ^{b, CF}	23.10 ± 3.90 ^{b, CE}	12.02 ± 1.07 ^{a, BCD}
45	Con	32.68 ± 3.11 ^{b, EF}	23.19 ± 6.62 ^{a b, CE}	14.96 ± 3.59 ^{a, CDE}
	Sin	44.15 ± 2.05 ^{b, GH}	38.14 ± 5.37 ^{b, FG}	20.58 ± 4.48 ^{a, CE}
60	Con	40.74 ± 0.96 ^{c, EGH}	30.37 ± 3.38 ^{b, CF}	14.37 ± 4.11 ^{a, CD}
	Sin	49.12 ± 3.91 ^{b, H}	40.26 ± 5.61 ^{b, G}	11.60 ± 2.44 ^{a, ABDE}
120	Con	36.93 ± 7.09 ^{c, EG}	17.55 ± 4.69 ^{b, DEH}	6.16 ± 2.20 ^{a, ABD}
	Sin	41.21 ± 5.27 ^{c, EGH}	20.22 ± 3.59 ^{b, EI}	7.57 ± 0.69 ^{a, ABD}

*Las filas con letras minúsculas iguales y columnas con letras mayúsculas iguales indican que no hay diferencias significativas (P>0.05). Los datos representan el promedio de 3 réplicas o mediciones ± desviación estándar.

Cuadro 13. Valores obtenidos de la coordenada CIELab (L*) durante las cinéticas de cambio de color del aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de Chile piquín calentado a 180 200 y 220 °C.

L* - Aceite sin oleorresina			
Tiempo (min)	180 °C	200 °C	220 °C
0	2.77 ± 0.61 ^{a, A}	3.61 ± 0.42 ^{a, A}	5.80 ± 1.20 ^{a, A}
1	2.84 ± 0.68 ^{a, A}	4.41 ± 0.13 ^{a, A}	6.57 ± 0.73 ^{a, A}
5	2.98 ± 0.32 ^{a, A}	4.97 ± 0.38 ^{a, AB}	6.13 ± 1.01 ^{a, A}
10	3.06 ± 0.53 ^{a, A}	4.49 ± 0.26 ^{a, A}	7.1 ± 0.41 ^{a, AB}
15	2.89 ± 0.57 ^{a, A}	4.74 ± 0.51 ^{a, A}	6.97 ± 0.45 ^{a, AB}
25	2.99 ± 0.47 ^{a, A}	4.48 ± 0.73 ^{a, A}	7.01 ± 2.57 ^{a, AB}
45	2.93 ± 0.39 ^{a, A}	5.37 ± 0.95 ^{ab, AB}	8.32 ± 2.28 ^{b, AB}
60	3.75 ± 0.46 ^{a, A}	6.26 ± 0.33 ^{ab, AB}	7.94 ± 1.84 ^{b, AB}
120	6.38 ± 1.51 ^{a, A}	8.97 ± 1.42 ^{ab, AB}	10.93 ± 4.21 ^{b, B}
L* - Aceite con oleorresina			
Tiempo (min)	180 °C	200 °C	220 °C
0	1.59 ± 0.54 ^{a, AB}	1.71 ± 0.86 ^{a, A}	2.20 ± 0.95 ^{a, A}
1	0.84 ± 0.21 ^{a, A}	1.35 ± 0.25 ^{a, A}	2.11 ± 0.52 ^{a, A}
5	0.95 ± 0.34 ^{a, A}	1.76 ± 0.69 ^{a, A}	2.26 ± 0.14 ^{a, A}
10	1.32 ± 0.32 ^{a, A}	3.37 ± 1.07 ^{ab, AB}	4.38 ± 1.28 ^{b, AB}
15	2.39 ± 0.86 ^{a, ABC}	4.72 ± 0.85 ^{a, BC}	5.04 ± 0.28 ^{a, ABC}
25	3.48 ± 1.15 ^{a, ABC}	5.11 ± 0.69 ^{ab, BC}	6.47 ± 1.33 ^{b, BC}
45	4.37 ± 0.32 ^{a, BCD}	7.22 ± 0.70 ^{a, CD}	7.21 ± 1.02 ^{a, BC}
60	4.7 ± 0.21 ^{a, CD}	6.87 ± 1.06 ^{a, CD}	7.41 ± 1.16 ^{a, C}
120	7.04 ± 1.06 ^{a, D}	9.01 ± 2.26 ^{ab, D}	10.55 ± 1.33 ^{b, D}

*Las filas con letras minúsculas iguales y columnas con letras mayúsculas iguales indican que no hay diferencias significativas (P>0.05). Los datos representan el promedio de 3 réplicas o mediciones ± desviación estándar.

Cuadro 14. Valores obtenidos de la coordenada CIELab (a*) durante las cinéticas de cambio de color del aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de Chile piquín calentado a 180 200 y 220 °C.

a* - Aceite sin oleorresina			
Tiempo (min)	180 °C	200 °C	220 °C
0	3.24 ± 0.17 ^{a, A}	4.29 ± 0.76 ^{ab, A}	5.52 ± 0.82 ^{b, AB}
1	3.58 ± 0.41 ^{a, AB}	4.98 ± 0.16 ^{ab, AB}	5.55 ± 0.90 ^{b, AB}
5	3.49 ± 0.20 ^{a, A}	5.18 ± 0.47 ^{ab, AB}	5.68 ± 1.30 ^{b, A}
10	3.41 ± 0.14 ^{a, A}	5.01 ± 0.31 ^{a, AB}	4.96 ± 0.70 ^{a, AB}
15	3.55 ± 0.23 ^{a, AB}	5.27 ± 0.40 ^{ab, AB}	5.63 ± 0.25 ^{b, A}
25	3.66 ± 0.24 ^{a, AB}	5.09 ± 0.84 ^{a, AB}	4.49 ± 0.32 ^{a, AB}
45	3.92 ± 0.52 ^{a, AB}	5.94 ± 0.18 ^{b, AB}	5.39 ± 0.15 ^{ab, AB}
60	4.53 ± 0.59 ^{a, AB}	6.20 ± 0.48 ^{a, BC}	5.35 ± 0.25 ^{a, AB}
120	5.33 ± 0.28 ^{ab, B}	5.96 ± 0.60 ^{a, AC}	3.81 ± 1.00 ^{b, B}
a* - Aceite con oleorresina			
Tiempo (min)	180 °C	200 °C	220 °C
0	3.28 ± 0.56 ^{a, A}	3.31 ± 0.63 ^{a, A}	4.47 ± 1.19 ^{a, AB}
1	3.24 ± 0.45 ^{a, A}	3.91 ± 0.88 ^{ab, A}	5.35 ± 0.92 ^{b, AB}
5	3.32 ± 0.44 ^{a, A}	4.3 ± 1.07 ^{a, A}	5.40 ± 1.33 ^{a, AB}
10	3.83 ± 0.31 ^{a, AC}	5.17 ± 0.73 ^{a, A}	5.67 ± 0.20 ^{a, A}
15	6.10 ± 0.24 ^{b, B}	4.86 ± 0.10 ^{ab, A}	3.91 ± 0.34 ^{a, AB}
25	6.98 ± 1.18 ^{b, B}	4.35 ± 0.27 ^{a, A}	3.47 ± 0.43 ^{a, B}
45	6.84 ± 0.49 ^{b, B}	4.28 ± 0.27 ^{a, A}	4.07 ± 0.51 ^{a, AB}
60	7.15 ± 0.56 ^{b, B}	4.15 ± 0.13 ^{a, A}	4.39 ± 0.56 ^{a, AB}
120	5.43 ± 0.68 ^{a, BC}	5.36 ± 0.63 ^{a, A}	5.38 ± 0.20 ^{a, AB}

*Las filas con letras minúsculas iguales y columnas con letras mayúsculas iguales indican que no hay diferencias significativas (P>0.05). Los datos representan el promedio de 3 réplicas o mediciones ± desviación estándar.

Cuadro 15. Valores obtenidos de la coordenada CIELab (b*) durante las cinéticas de cambio de color del aceite de oliva extra virgen con y sin oleorresina de Chile piquín calentado a 180 200 y 220 °C.

b* - Aceite sin oleorresina			
Tiempo (min)	180 °C	200 °C	220 °C
0	3.22 ± 0.47 ^{a, A}	4.58 ± 1.24 ^{a, A}	7.49 ± 1.66 ^{a, A}
1	3.81 ± 0.29 ^{a, A}	4.75 ± 0.30 ^{a, A}	8.05 ± 1.33 ^{a, A}
5	3.81 ± 0.15 ^{a, A}	5.98 ± 1.12 ^{a, A}	7.28 ± 1.39 ^{a, A}
10	3.68 ± 0.50 ^{a, A}	5.11 ± 0.53 ^{a, A}	7.44 ± 2.12 ^{a, A}
15	3.93 ± 0.31 ^{a, A}	4.94 ± 0.92 ^{a, A}	7.43 ± 2.08 ^{a, A}
25	3.38 ± 0.21 ^{a, A}	4.94 ± 0.89 ^{a, A}	7.65 ± 2.29 ^{a, A}
45	3.76 ± 0.20 ^{a, A}	5.74 ± 0.83 ^{a, A}	9.13 ± 3.17 ^{a, A}
60	4.20 ± 0.75 ^{a, A}	6.73 ± 0.94 ^{a, A}	9.17 ± 2.10 ^{a, A}
120	8.38 ± 2.51 ^{a, A}	11.1 ± 1.40 ^{a, A}	13.04 ± 8.51 ^{a, A}
b* - Aceite con oleorresina			
Tiempo (min)	180 °C	200 °C	220 °C
0	0.62 ± 0.23 ^{a, A}	1.26 ± 0.05 ^{a, A}	1.63 ± 0.05 ^{a, A}
1	1.01 ± 0.20 ^{a, A}	1.15 ± 0.55 ^{a, A}	1.48 ± 0.52 ^{a, A}
5	0.62 ± 0.41 ^{a, A}	1.76 ± 0.39 ^{a, A}	2.60 ± 0.39 ^{a, AB}
10	1.10 ± 0.54 ^{a, A}	2.68 ± 0.90 ^{ab, AB}	4.83 ± 0.23 ^{b, BC}
15	2.79 ± 0.02 ^{a, AB}	5.16 ± 0.31 ^{a, BC}	5.26 ± 0.62 ^{a, BC}
25	4.02 ± 1.24 ^{a, B}	5.83 ± 0.34 ^{a, C}	5.50 ± 0.17 ^{a, BC}
45	5.18 ± 0.73 ^{a, B}	6.37 ± 1.39 ^{a, C}	5.90 ± 0.93 ^{a, C}
60	5 ± 0.92 ^{a, B}	6.39 ± 0.68 ^{a, C}	6.54 ± 0.44 ^{a, C}
120	9.35 ± 2.70 ^{a, C}	9.46 ± 1.83 ^{a, D}	10.15 ± 1.61 ^{a, D}

*Las filas con letras minúsculas iguales y columnas con letras mayúsculas iguales indican que no hay diferencias significativas (P>0.05). Los datos representan el promedio de 3 réplicas o mediciones ± desviación estándar.

Cuadro 16. Valores triestímulo y coordenadas de cromaticidad de aceite de oliva extra virgen sin oleorresina de chile piquín.

Tiempo (min)	X (Triestímulo) Aceite sin oleorresina			x (Coordenada de cromaticidad) Aceite sin oleorresina		
	180 °C	200 °C	220 °C	180 °C	200 °C	220 °C
0	0.40 ± 0.05 ^{a, A}	0.49 ± 0.05 ^{a, A}	0.73 ± 0.13 ^{a, A}	0.47	0.48	0.47
60	0.49 ± 0.04 ^{a, A}	0.82 ± 0.06 ^{a, AB}	0.99 ± 0.21 ^{a, AB}	0.46	0.45	0.44
120	0.80 ± 0.15 ^{a, A}	1.15 ± 0.16 ^{a, B}	1.37 ± 0.52 ^{a, B}	0.46	0.45	0.44
Tiempo (min)	Y (Triestímulo) Aceite sin oleorresina			y (Coordenada de cromaticidad) Aceite sin oleorresina		
	180 °C	200 °C	220 °C	180 °C	200 °C	220 °C
0	0.32 ± 0.06 ^{a, A}	0.41 ± 0.04 ^{a, A}	0.63 ± 0.11 ^{a, A}	0.38	0.4	0.4
60	0.41 ± 0.05 ^{a, A}	0.69 ± 0.06 ^{a, A}	0.89 ± 0.22 ^{a, AB}	0.39	0.38	0.4
120	0.70 ± 0.17 ^{a, A}	1.04 ± 0.17 ^{a, A}	1.32 ± 0.54 ^{a, B}	0.41	0.41	0.42
Tiempo (min)	Z (Triestímulo) Aceite sin oleorresina			z (Coordenada de cromaticidad) Aceite sin oleorresina		
	180 °C	200 °C	220 °C	180 °C	200 °C	220 °C
0	0.12 ± 0.05 ^{a, A}	0.12 ± 0.03 ^{a, A}	0.18 ± 0.06 ^{a, A}	0.14	0.11	0.11
60	0.14 ± 0.04 ^{a, A}	0.27 ± 0.02 ^{a, AB}	0.32 ± 0.07 ^{a, AB}	0.13	0.15	0.14
120	0.21 ± 0.08 ^{a, A}	0.34 ± 0.08 ^{a, B}	0.39 ± 0.09 ^{a, B}	0.12	0.13	0.12

*Las filas con letras minúsculas iguales y columnas con letras mayúsculas iguales indican que no hay diferencias significativas ($P > 0.05$). Los datos representan el promedio de 3 réplicas o mediciones \pm desviación estándar.

Cuadro 17. Valores triestímulo y coordenadas de cromaticidad de aceite de oliva extra virgen con oleorresina de chile piquín.

Tiempo (min)	X (Triestímulo) Aceite con oleorresina			x (Coordenada de cromaticidad) Aceite con oleorresina		
	180 °C	200 °C	220 °C	180 °C	200 °C	220 °C
0	0.27 ± 0.05 ^{a,A}	0.25 ± 0.11 ^{a,A}	0.34 ± 0.11 ^{a,A}	0.43	0.43	0.45
60	0.68 ± 0.02 ^{a,AB}	0.82 ± 0.12 ^{a,B}	0.90 ± 0.12 ^{a,B}	0.48	0.42	0.41
120	0.90 ± 0.09 ^{a,B}	1.14 ± 0.27 ^{ab,B}	1.50 ± 0.44 ^{b,C}	0.47	0.43	0.4
Tiempo (min)	Y (Triestímulo) Aceite con oleorresina			y (Coordenada de cromaticidad) Aceite con oleorresina		
	180 °C	200 °C	220 °C	180 °C	200 °C	220 °C
0	0.20 ± 0.06 ^{a,A}	0.18 ± 0.11 ^{a,A}	0.25 ± 0.11 ^{a,A}	0.31	0.32	0.33
60	0.53 ± 0.02 ^{a,AB}	0.77 ± 0.12 ^{a,B}	0.83 ± 0.13 ^{a,B}	0.37	0.39	0.38
120	0.78 ± 0.13 ^{a,B}	1.05 ± 0.26 ^{ab,B}	1.41 ± 0.45 ^{b,C}	0.41	0.4	0.38
Tiempo (min)	Z (Triestímulo) Aceite con oleorresina			z (Coordenada de cromaticidad) Aceite con oleorresina		
	180 °C	200 °C	220 °C	180 °C	200 °C	220 °C
0	0.16 ± 0.13 ^{a,A}	0.14 ± 0.17 ^{a,A}	0.16 ± 0.11 ^{a,A}	0.25	0.23	0.21
60	0.21 ± 0.09 ^{a,A}	0.37 ± 0.09 ^{a,A}	0.45 ± 0.11 ^{a,AB}	0.14	0.18	0.2
120	0.20 ± 0.07 ^{a,A}	0.43 ± 0.17 ^{ab,A}	0.76 ± 0.40 ^{b,B}	0.1	0.16	0.2

*Las filas con letras minúsculas iguales y columnas con letras mayúsculas iguales indican que no hay diferencias significativas ($P > 0.05$). Los datos representan el promedio de 3 réplicas o mediciones \pm desviación estándar.