



Universidad de Chile

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Ciencias de los Alimentos y Tecnología Química

Ingeniería en Alimentos

**PROFESOR PATROCINANTE**

**Andrea Bunger T.**

Departamento de Ciencia de los  
Alimentos y Tecnología Química  
Universidad de Chile

**DIRECTORES DE MEMORIA**

**Andrea Bunger T.**

Departamento de Ciencia de los  
Alimentos y Tecnología Química  
Universidad de Chile

**Franco Pedreschi P.**

Departamento de Ingeniería Química  
y de Bioprocesos  
Pontificia Universidad Católica de Chile

**María Salomé Mariotti C.**

Departamento de Ingeniería Química  
y de Bioprocesos  
Pontificia Universidad Católica de Chile

**EFFECTO DE LAS OLEORRESINAS DE CLAVO DE  
OLOR Y ORÉGANO SOBRE EL CONTENIDO DE  
FURANO Y PROPIEDADES SENSORIALES EN  
SOPAIPILLAS**

*Memoria para optar  
al título de Ingeniero en Alimentos*

**MANUELA COSTA BUNSTER**

**SANTIAGO – CHILE**

**2014**

LA PRESENTE MEMORIA ES PARTE DEL  
PROYECTO FONDECYT 1110510 TITULADO  
“Technologies for furan mitigation in highly  
consumed Chilean foods processed at high  
temperatures”

## AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a todas las personas que aportaron para que esta tesis se llevara a cabo. En primer lugar a mi Directora de Tesis y Profesora patrocinante, Andrea Bunger, por siempre estar dispuesta a ayudar y guiar en este proceso. Fue un agrado trabajar con usted, que destaca por su profesionalismo y compromiso. Al Profesor Franco Pedreschi por la oportunidad de participar en este proyecto y la confianza depositada en mí; y a Salomé Mariotti, por apoyar en todo momento y entregar sus valiosos conocimientos en el tema.

Dentro de este mismo equipo de profesionales, agradezco el aporte de Juan Pablo Gómez, quien apoyó notablemente en los estudios analíticos, y Federico Sastre por su amplio conocimiento y consejos en el área química.

Agradezco a mi compañera y amiga Alejandra Illanes por siempre estar dispuesta a discutir sobre mi investigación, contribuyendo con ideas claves y aportar para crear un gran ambiente de trabajo.

A todos los panelistas que realizaron la evaluación sensorial, con seriedad, puntualidad y compromiso.

No puedo dejar de agradecer a mi familia por su apoyo. A Mark por escuchar y ayudar a mantener mi motivación, aún en los periodos más difíciles. Gracias por creer en mí.

Además debo agradecer a Javiera Rubilar y Loreto Muñoz, por su ayuda en la determinación de antioxidantes, por facilitar el equipo y el laboratorio.

Finalmente expreso mis agradecimientos al Proyecto FONDECYT N° 1110510 por el financiamiento otorgado para la realización de esta memoria y a todas aquellas personas de la facultad de Ingeniería Química y Bioprocesos de la Universidad Católica de Chile, que me prestaron ayuda.

## INDICE

RESUMEN .....	x
“Effect of clove and oregano oleoresins over the furan formation and sensory properties of “ <i>sopaipillas</i> ” .....	xi
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes bibliográficos .....	2
2.1. Sopaipillas.....	2
2.2. Proceso de fritura.....	4
2.3. Furano.....	6
2.4. Aceites esenciales y oleorresinas antioxidantes .....	10
2.4.1. Oleorresina y aceite esencial de orégano.....	12
2.4.2. Oleorresina y aceite esencial de clavo de olor.....	13
3. Objetivos .....	15
3.1. Objetivo general .....	15
3.2. Objetivos específicos .....	15
4. Hipótesis de trabajo .....	16
5. Metodología .....	17
5.1. Elaboración de las sopaipillas .....	17
5.1.1. Diagrama de bloques.....	18
5.1.2. Descripción Diagrama de Bloques.....	19
5.2. Medición de la capacidad antioxidante de las oleorresinas.....	20
5.3. Termoestabilidad de los antioxidantes .....	21
5.4. Determinación de materia grasa .....	21
5.5. Cuantificación de Furano .....	22
5.6. Evaluación Sensorial.....	23
5.6.1. Selección de los jueces .....	23
5.6.2. Entrenamiento del panel.....	23
5.6.3. Validación del panel.....	24
5.7. Determinación de los límites del diseño .....	25

5.8. Diseño experimental.....	26
5.8.1. Evaluación del Producto.....	27
5.8.2. Análisis Estadístico.....	28
5.8.3. Método de optimización.....	29
6. Resultados y discusiones.....	30
6.1. Diseño experimental.....	30
6.2. Medición de la capacidad antioxidante de las oleorresinas.....	30
6.3. Termoestabilidad de los antioxidantes .....	32
6.4. Determinación de materia grasa .....	35
6.5. Entrenamiento del panel .....	36
6.6. Validación del panel .....	38
6.7. Optimización de los diseños experimentales para ambas oleorresinas .....	40
6.7.1. Oleorresina de orégano .....	40
6.7.2. Oleorresina de clavo de olor.....	42
7. Conclusiones.....	48
8. Bibliografía .....	50
9. Anexos .....	56
9.1. Anexo 1: Metodología para la medición de la capacidad antioxidante.....	56
9.2. Anexo 2: Tabla de valoración de calidad de sopaipillas con escala de Karlsruhe.....	57
9.3. Anexo 3: Hoja de respuesta para evaluación sensorial de muestras..	58
9.4. Anexo 4: Tiempo de fritura para cada punto del diseño experimental.	60
9.5. Anexo 5: Gráfico capacidad antioxidante del aceite de maravilla, oleorresina de orégano y oleorresina de clavo de olor.....	61
9.6. Anexo 6: Tabla de valoración de calidad de sopaipillas con escala de Karlsruhe.....	62
9.7. Anexo 7: Concentración de furano en muestras con oleorresina de orégano y de clavo de olor.....	63
9.8. Anexo 8: Optimización del contenido de furano para muestras con oleorresina de orégano. ....	64

9.9. Anexo 9: Optimización de la evaluación sensorial para muestras con oleorresina de orégano. ....	65
9.10. Anexo 10: Optimización del contenido de furano para muestras con oleorresina de clavo de olor. ....	67
9.11. Anexo 11: Optimización de la evaluación sensorial para muestras con oleorresina de clavo de olor. ....	68

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Información nutricional para una unidad de sopaipilla.....	2
Tabla 2: Composición nutricional de 100g de zapallo cocido.....	3
Tabla 3: Formulación base para la elaboración de sopaipillas.....	17
Tabla 4: Condiciones del cromatógrafo de gas –espectrómetro de masa.....	23
Tabla 5: Indicadores evaluados con la norma ISO 11132- 2012.....	25
Tabla 6: Matriz aleatorizada del diseño de experimentos.....	27
Tabla 7: Diseño experimental aleatorizado. ....	30
Tabla 8: Valores de EC <sub>50</sub> para aceite de maravilla puro alto oleico, oleorresina de clavo de olor y oleorresina de orégano.....	31
Tabla 9: Inhibición de radicales libres a las distintas temperaturas del diseño.	35
Tabla 10: Contenido de humedad y de aceite determinada mediante extracción Soxhlet para sopaipillas fritas a distintas temperaturas.....	35
Tabla 11: Resultados evaluación sopaipillas del mercado. ....	36
Tabla 12: Porcentaje de aciertos en promedio por juez para el ordenamiento de 5 diluciones de oleorresina.....	37
Tabla 13: Resultados del análisis de dos factores (muestras y jueces). ....	38
Tabla 14: Resultados del análisis ANOVA de tres factores (muestras, jueces y sesiones). ....	38
Tabla 15: Resultados para análisis ANOVA simple para cada juez. ....	39
Tabla 16: Resultados control de calidad para muestras con oleorresina de orégano. ....	40
Tabla 17: Resumen de la optimización de los atributos para las muestras con oleorresina de orégano.....	41
Tabla 18: Resultados control de calidad para muestras con oleorresina de clavo de olor. ....	42
Tabla 19: Resumen de la optimización de los atributos para las muestras con oleorresina de clavo de olor. ....	43
Tabla 20: Cuantificación de descriptores para el punto de mínima concentración de furano. ....	47
Tabla 21: Diseño experimental con el tiempo de fritura correspondiente a cada temperatura. ....	60

Tabla 22: Concentración de furano para el diseño experimental agregando oleorresina de orégano y de clavo de olor.....	63
--	----

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama esquemático de la transferencia simultanea de calor y masa (Bouchon, 2009). .....	5
Figura 2: Mecanismos para la formación de furano desde aminoácidos, carbohidratos, ácido ascórbico y ácidos grasos poliinsaturados. ....	7
Figura 3: Puntos del diseño central rotacional compuesto. ....	26
Figura 4: Referencias para intensidad de color presentada a los jueces. ....	28
Figura 5: Curva de calentamiento térmico freidora Súper Chacón F2-C, capacidad 18 L de aceite complementada con un sistema de control de temperatura Watlow, Serie SD. ....	32
Figura 6: Termoestabilidad de los antioxidantes en la mezcla de 10mL/L de oleoresina de orégano en aceite de maravilla alto oleico, según control (0 min, T = 30°C). ....	33
Figura 7: Termoestabilidad de los antioxidantes en la mezcla de 10mL/L de oleoresina de clavo de olor en aceite de maravilla alto oleico, según control (0 min., T = 30°C). ....	33
Figura 8: Superficie de respuesta intensidad de color. ....	41
Figura 9: Superficie de Respuesta para Furano. ....	43
Figura 10: Superficie de respuesta para Intensidad de color. ....	45
Figura 11: Superficie de respuesta para sabor a especia. ....	46
Figura 12: Superficie de respuesta para sabor residual a especia. ....	46
Figura 13: Capacidad antioxidante del aceite de maravilla. ....	61
Figura 14: Capacidad antioxidante de oleoresina de clavo de olor y de orégano. ....	61
Figura 15: Diagrama de Pareto para furano. ....	64
Figura 16: Diagrama de Pareto para intensidad de color. ....	65
Figura 17: Diagrama de Pareto para aceitosidad. ....	65
Figura 18: Diagrama de Pareto para aroma a especia. ....	66
Figura 19: Diagrama de Pareto para sabor a especia. ....	66
Figura 20: Diagrama de Pareto sabor residual a especia. ....	67
Figura 21: Diagrama de Pareto para Furano. ....	67
Figura 22: Diagrama de Pareto para intensidad de color. ....	68
Figura 23: Diagrama de Pareto para aceitosidad. ....	68

Figura 24: Diagrama de Pareto para aroma a especia.....	69
Figura 25: Diagrama de Pareto para sabor a especia.....	69
Figura 26: Diagrama de Pareto para sabor residual a especia. ....	70

## RESUMEN

El proceso de fritura no sólo entrega innumerables atributos sensoriales al producto final, sino también genera contaminantes a consecuencia de las altas temperaturas. Dentro de estos contaminantes se encuentra el furano, compuesto potencialmente cancerígeno en humanos.

El objetivo de este estudio fue disminuir la formación de furano en sopaipillas mediante la adición de oleorresinas antioxidantes de orégano y clavo de olor al aceite de fritura, sin afectar negativamente las características sensoriales del producto.

Se usó un diseño rotacional compuesto, cuyas variables experimentales fueron la temperatura de fritura (150 a 190°C) y la concentración de oleorresina agregada al aceite de fritura (0 a 10mL/L). En el ámbito sensorial, se evaluaron dos respuestas por separado: los atributos de calidad, contemplando color, aroma, sabor, textura y sabor residual y el perfil descriptivo del producto, contemplando intensidad de color, aceitosidad, aroma a especia, sabor a especia y sabor residual a especia. La concentración de furano, que también se utilizó como variable de respuesta, se determinó en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masa.

Paralelamente, se analizó la capacidad antioxidante de las oleorresinas y el efecto de la temperatura sobre la inhibición de radicales. La oleorresina de clavo de olor inhibió una mayor cantidad de radicales. Ambas oleorresinas disminuyeron su capacidad anti-radical con la temperatura.

Las sopaipillas, con ambas oleorresinas, presentaron grado de calidad 1, sin importar la concentración de oleorresina agregada.

Sólo fue posible optimizar el contenido de furano en las muestras con oleorresina de clavo de olor, obteniendo un mínimo a una temperatura de 153,1°C y una concentración de oleorresina de 8,75 mL/L. Los resultados para las muestras con oleorresina de orégano no se ajustan a un modelo, por lo que no pueden ser analizados. Sobre el perfil descriptivo, sólo se modeló la intensidad de color para muestras con oleorresina de orégano; mientras que para aquellas con oleorresina de clavo de olor, se modeló la intensidad de color, el sabor a especia y el sabor residual a especia. El resto de los atributos no se ajustan a un modelo.

Finalmente, se concluye que una muestra frita en una mezcla de aceite de maravilla con 8,57 mL/L de oleoresina de clavo de olor y a una temperatura de 153,1°C, contiene una mínima concentración de furano y conserva la calidad sensorial del producto.

#### **“Effect of clove and oregano oleoresins over the furan formation and sensory properties of “sopaipillas”**

Deep frying not only brings out sensory attributes to the final product, but also high temperatures generate contaminants. One of this contaminants is furan, a potential human carcinogen.

The aim of this study was to mitigate the formation of furan in sopaipillas by adding antioxidants oleoresins to the frying oil, without interfering with the sensory characteristics of the product.

Frying temperature (150 to 190°C) and oleoresin content in frying oil (0 to 10 mL/L) were used as experimental variables in a central composite rotational design. Two sensory responses were evaluated: quality attributes considering color, aroma, texture, flavor and residual flavor; and descriptive profile of the product contemplating color intensity, oiliness, spice aroma, spice flavor and spice residual flavor. Furan concentration was determined in a gas chromatograph mass spectrometer system.

Simultaneously, oleoresins antioxidant capacity was analyzed together with their thermal stability. Clove oleoresin demonstrated having the highest antioxidant capacity. Also, both oleoresins decrease their antioxidant capacity with temperature.

All samples showed first quality degree, regardless to the oleoresin concentration added.

Furan content was only possible to optimize for samples with clove oleoresin, finding a minimum concentration at 153.1°C with 8.75 mL/L. For descriptive profile, color intensity was the only attribute possible to model in oregano samples; meanwhile color intensity, spice flavor and spice residual flavor were possible to model in clove samples.

Finally, it can be concluded that a fried sample in a mixture of sunflower oil with 8.57 mL/L of clove oleoresin at 153.1°C, contains a minimum furan concentration and preserve products sensory qualities.

## 1. Introducción

Estudios realizados en el país en los últimos años, han destacado el elevado consumo de productos de alta densidad energética en niños y estudiantes. Se ha estimado que el aporte calórico proveniente del consumo de productos fritos y dulces, que han pasado a convertirse en parte de la alimentación habitual de los niños chilenos, puede superar el 40% de las necesidades energéticas diarias (Olivares, 2005). Dentro de los alimentos de consumo rápido, con alta carga energética, los de mayor popularidad son los hot dogs (56,5%), hamburguesas (21,5%), papas fritas (17,5%) y sopaipillas (2,5%) (Revista Médica de Chile, 2008).

Las sopaipillas consisten en una masa de harina de trigo, zapallo amarillo cocido y manteca. La masa es cortada en láminas circulares y luego se fríe en aceite a altas temperaturas. Se consideran como un producto de carácter artesanal, dado que a pesar de ser comercializadas de forma industrial, el mayor punto de venta son los carros ubicados en las principales calles de la ciudad.

El proceso de fritura otorga características sensoriales que hacen que el alimento resulte más atractivo para el consumidor. Sin embargo, durante la fritura el alimento es sometido a altas temperaturas lo cual dará lugar a reacciones químicas que generan distintos compuestos potencialmente dañinos para la salud, dentro de los cuales se encuentra el furano.

El furano es un compuesto tóxico que se forma a través de distintos mecanismos: la reacción de Maillard, degradación térmica de los azúcares, termo-oxidación del ácido ascórbico y termo-oxidación de ácidos grasos poliinsaturados.

Puesto que la generación de furano puede deberse a reacciones de oxidación, en el presente trabajo se busca disminuir la formación de furano en sopaipillas agregando una oleoresina con propiedades antioxidantes al aceite de fritura.

## 2. Antecedentes bibliográficos

### 2.1. Sopaipillas

“Sopaipilla” es el nombre que se le da en Chile, Argentina, Perú, México, suroeste de Estados Unidos y en el sur de España a un conjunto de alimentos de diversas clases, cuyo rasgo común es estar hechos con una masa de harina de trigo, frita en aceite o manteca. El origen de la palabra proviene del mozárabe "*sopaipa*", que significaba masa frita. De España, luego de la invasión árabe, fueron traídas a Chile, donde los araucanos la denominaron "*sopaipillar*" en honor a un ave (Etimologías de Chile, 2007).

Tabla 1: Información nutricional para una unidad de sopaipilla.

Información Nutricional	Sopaipilla (4 cm de diametro)
Energía	151 kJ /36 kcal
Proteínas (g)	0,54
Grasa total (g)	1,96
Grasa Saturada (g)	0,391
Grasa Poliinsaturada (g)	0,611
Grasa Monoinsaturada (g)	0,856
Colesterol (mg)	0
Carbohidratos (g)	4,03
Fibra (g)	0,1
Azúcar (g)	0,01
Sodio (mg)	88
Potasio (mg)	6

(Fuente: Fatsecret Chile, 2014)

El ingrediente que caracteriza a las sopaipillas en Chile, es el zapallo amarillo o calabaza. Éste otorga color a la masa, entrega un sabor característico y aporta algunas vitaminas, como el ácido ascórbico (Tabla 2). Sin embargo, en la mayoría de las sopaipillas fabricadas comercialmente se reemplaza el zapallo por colorantes artificiales, y se comercializan por lo general en supermercados, panaderías y puestos callejeros, siendo estos últimos característicos en barrios populares.

Tabla 2: Composición nutricional de 100g de zapallo cocido.

Componente	Contenido	Componente	Contenido
Agua (%)	89	Sodio (mg)	1
Carbohidratos (g)	8,8	Vitamina A (UI)	357
Proteína (g)	1	Tiamina (mg)	0,08
Lípidos (g)	0,5	Caroteno (mg)	0,32
Calcio (mg)	14,2	Riboflavina (mg)	0,02
Fósforo (mg)	20,1	Niacina (mg)	0,69
Fierro (mg)	0,34	Ácido ascórbico (mg)	9,8
Potasio (mg)	439	Valor energético (cal)	39,2

(Adaptado de Gebhardt y Matthews, 1988)

Por su sabor neutral, pueden ser consumidas dulces o saladas. Las dulces van untadas en salsa de chancaca y son llamadas “sopaipillas pasadas”. Las saladas suelen ser acompañadas con distintos aderezos. Son tradicionalmente preparadas y consumidas en invierno, al menos cuando su preparación es casera y no industrial. (Ahumada, 2011).

Para el desarrollo de este trabajo se toma como referencia el estudio realizado por Alejandra Ahumada Gaarn (2011), como memoria de título de Ingeniería en Alimentos, “Clasificación de Calidad Sensorial de Sopaipillas mediante Visión Computacional” que, al igual que el presente, forma parte del proyecto Fondecyt “Technologies for Furan Mitigation in Highly Consumed Chilean Foods Processed at high Temperatures”.

En el estudio nombrado con anterioridad, se determinó el óptimo sensorial para la calidad de las sopaipillas, tomando como variables sensoriales la cantidad de zapallo agregada a la masa y la temperatura de fritura. El tiempo de fritura, por su parte, se determinó ajustando la humedad a un  $23 \pm 2\%$  b.h. Dicha humedad se obtuvo mediante un estudio con sopaipillas del mercado.

Mediante el método de superficie de respuesta de la optimización múltiple, a través de evaluación sensorial con un panel entrenado, se observó que al aumentar la cantidad de zapallo, la deseabilidad general del producto también

aumentaba. La cantidad de zapallo que optimiza la deseabilidad se encontró en 99,7 g en 370 g de masa (27%) (Ahumada, 2011).

La temperatura de fritura óptima fue 170°C, de un rango entre 150 a 190°C. Esta es una temperatura intermedia, que asegura que el producto mantenga su color y olor típico; y no adquiera, una excesiva coloración, sabor crudo ni quemado. Al pasar esta temperatura, la deseabilidad disminuye considerablemente, hasta un valor mínimo a 190°C (Ahumada, 2011).

La optimización para ambos atributos, se alcanzó en el nivel máximo de zapallo agregado, 100 g en 370 g de masa (27,1%), lo cual hace suponer que, si se agregara mayor cantidad de zapallo, ésta seguiría aumentando. Sin embargo, el manejo de la masa limitó la cantidad de zapallo (Ahumada, 2011).

La fórmula optimizada de sopaipillas, contenía 99,7 g de zapallo en 370 g de masa (27%) y fue frita por 3 minutos a 170°C, tal como arrojó la optimización múltiple (Ahumada, 2011).

Estos datos son los que se utilizarán tanto en la elaboración de las sopaipillas, con las mismas proporciones para los ingredientes, como en las condiciones de fritura.

## 2.2. Proceso de fritura

La fritura por inmersión es uno de los procesos más antiguos y comunes para preparar alimentos. Los productos fritos son de alta importancia para la industria por su popularidad, debido al sabor y textura únicos que adquiere el alimento. Se puede definir como un proceso de cocción de alimentos donde se hunde el alimento en aceite comestible a una temperatura superior a la de ebullición del agua. La temperatura de fritura usualmente fluctúa entre los 130 y 190°C (Bouchon, 2009).

La fritura en profundidad es una operación compleja que involucra altas temperaturas, cambios microestructurales tanto en el centro como en la costra del alimento, y transferencia simultánea de masa y calor en direcciones opuestas (Figura 1). Las altas temperaturas del aceite provocan la evaporación del agua en la superficie del producto, generando burbujas. Debido a la

evaporación, el agua en las capas exteriores del alimento se mueve al aceite de los alrededores produciendo el secado en la superficie, induciendo la formación de la costra. Adicionalmente, el aceite es absorbido por el alimento, reemplazando parte del agua. Uno de los mayores propósitos de la fritura por inmersión es el sellado de la superficie del alimento al hundir el producto en el aceite, para que así mantenga retenido su sabor y jugosidad característica (Bouchon, 2009).

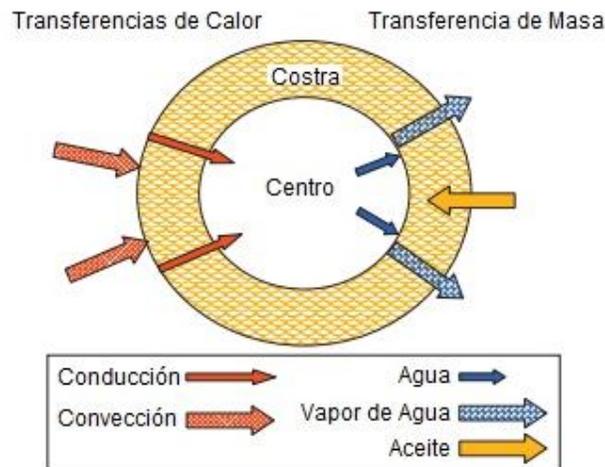


Figura 1: Diagrama esquemático de la transferencia simultánea de calor y masa (Bouchon, 2009).

Después que el agua de la superficie se evapora, el agua central empieza a escapar vigorosamente y el calor se transfiere por convección. Con el progreso de la fritura, el frente de evaporación se mueve hacia el interior y una capa de costra deshidratada se forma. Es importante destacar que la temperatura en la superficie del alimento sólo alcanza unos 10-15°C menos que la temperatura del aceite, debido a la resistencia que presenta la capa límite de aceite en contacto con el alimento. Por otra parte, la temperatura en el centro del alimento, donde todavía hay agua presente, se restringe a la temperatura de ebullición del agua. A medida que el proceso avanza, la velocidad en la que el agua escapa del alimento va disminuyendo, lo cual conlleva al término de la aparición de burbujas (Bouchon, 2009).

No sólo la transferencia de agua es importante en este proceso, sino también, la incorporación de aceite al alimento. La evaporación de agua deja espacios entre la matriz del alimento que son ocupados por el aceite del medio. Se ha demostrado que la cantidad de agua evaporada es directamente proporcional al aceite absorbido (Bouchon, 2009).

Los principales parámetros que influyen la pérdida de agua y la absorción de aceite son la temperatura y el tiempo de fritura. Aunque algunos estudios han encontrado que no existe relación entre la temperatura de fritura y la cantidad de aceite absorbida. Sin embargo, es masivamente aceptado que a mayor temperatura, menor será la absorción de aceite en la superficie ya que el proceso es más corto y la formación de la corteza actúa como una barrera física para la penetración de aceite (Dana y Saguy, 2006). Al contrario, una absorción en exceso puede resultar de la fritura a bajas temperaturas. La interrelación entre el tiempo y la temperatura es común en los procesos de fritura, por lo cual, a mayor temperatura, menor es el tiempo necesario para obtener un producto similar (Sahin y Sumnu, 2009).

### 2.3. Furano

El furano es un compuesto heterocíclico apolar, incoloro ( $C_4H_4O$ ) que tiene un bajo peso molecular, de 68, y una alta volatilidad con un punto de ebullición de  $31^{\circ}C$ . El furano y sus derivados son compuestos de origen natural encontrados en diferentes niveles dentro de una amplia gama de alimentos y bebidas procesados a altas temperaturas (Vranová y Ciesarová, 2009).

La FDA ha encontrado que muchos alimentos tratados con calor, contenidos en frascos o latas, contienen furano. Los niveles más altos se han encontrado en productos a base de verduras, especialmente zapallo y papas dulces. Sin embargo, niveles sustanciales de furano se han reportado en alimentos que han sido sometidos a un proceso a altas temperaturas, pero no dentro de recipientes cerrados, como por ejemplo papas fritas, galletas y pan tostado (Crews y Castle, 2007).

Crews y Castle (2006), estudiaron los distintos factores que afectan la formación de furano en alimentos sometidos a tratamientos térmicos,

incluyendo la temperatura de proceso. A mayor temperatura de proceso encontraron una mayor formación de furano. A partir los 170°C observan un aumento significativo en su aparición.

Los datos publicados indican varias fuentes de formación del furano: la degradación térmica / reacción de Maillard; azúcares reductores, solos o en la presencia de aminoácidos; la degradación térmica de ciertos aminoácidos; y la oxidación térmica de ácido ascórbico, ácidos grasos poliinsaturados y los carotenoides (Vranová y Ciesarová, 2009). La Figura 2, abrevia las distintas rutas de formación.

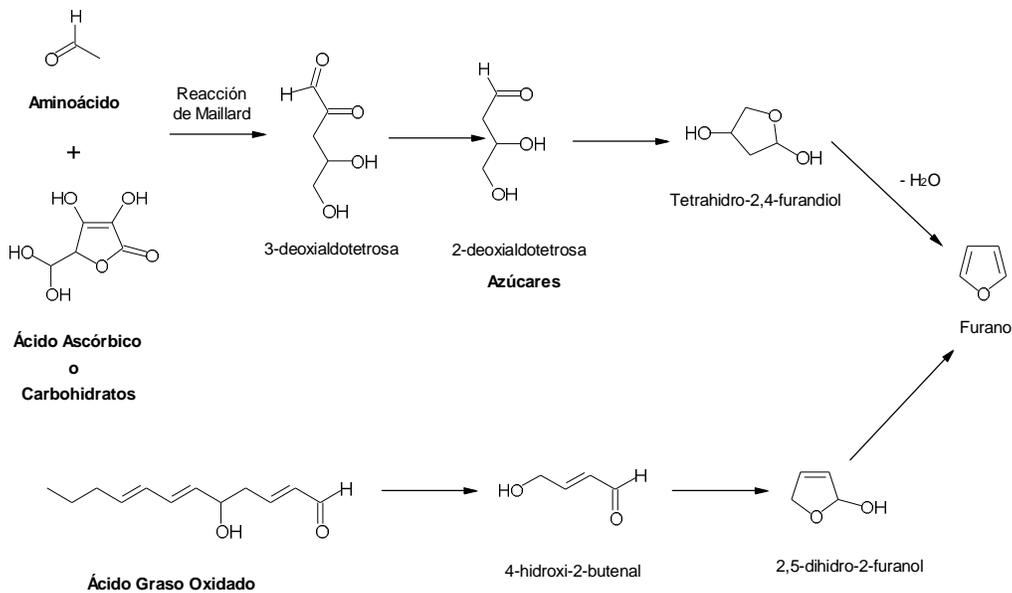


Figura 2: Mecanismos para la formación de furano desde aminoácidos, carbohidratos, ácido ascórbico y ácidos grasos poliinsaturados.

Adaptado de Boisrobert y cols. (2010), Mariotti y cols. (2012), Crews y Castle (2007).

Varios estudios que consideran la formación de furano han demostrado que el principal precursor, o el con mayor potencial para la formación de furano, es el ácido ascórbico, seguido por los ácidos grasos poliinsaturados y luego los azúcares (Locas y Yaylayan, 2004; Mark y cols., 2006). Estos resultados concuerdan con la relación directa, encontrada por Mariotti y cols. (2012), entre

el contenido de ácido ascórbico en una matriz a base de harina de trigo y la formación de furano.

Sin embargo, la cinética de la formación de furano es bastante sensible a los cambios en las condiciones de la reacción y las composiciones precursoras. Por lo tanto, no sólo la concentración de los precursores potenciales es importante, sino también la composición del sistema del alimento completo. En consecuencia, casi todos los componentes presentes en un producto alimenticio en particular pueden afectar directa o indirectamente la formación de furano durante el proceso térmico (Wenzl y cols., 2007).

Becalski y Seaman (2005) determinaron que el furano puede formarse a partir de la oxidación de ácidos grasos poliinsaturados a altas temperaturas, y que este proceso puede reducirse con la adición de antioxidantes. En definitiva, este resultado sugiere que la formación de furano está directamente relacionada con el proceso de auto-oxidación de radicales libres (Boisrobert y cols. 2010).

La especial atención en este compuesto se debe a los estudios de toxicología y carcinogénesis publicados por el Instituto Nacional de Salud de EE.UU., donde el furano muestra ser carcinógeno para ratas y ratones. Debido a su baja polaridad, puede pasar a través de las membranas biológicas y de varios órganos. Es por esto, que La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) de la OMS clasifica furano en 1995 como un posible carcinógeno para los humanos. De este modo, se llama la atención de los científicos para investigar la posible mitigación del compuesto (Vranová y Ciesarová, 2009).

La manera obvia de mitigar la formación de furano, sabiendo que se produce por el tratamiento con calor junto con los precursores, sería cambiar el régimen de tratamiento o disminuir la concentración de los precursores (Crews y Castle, 2007).

Disminuir el furano en alimentos es más desafiante que para otros contaminantes, por dos razones. Primero, el rango de variación de tiempo y temperatura del tratamiento es limitado porque el proceso de pasteurización y

esterilización están relacionados con la inocuidad microbiológica de los alimentos. Segundo, el furano tiene una amplia gama de precursores. Muchos de ellos, como el ácido ascórbico y los ácidos grasos poliinsaturados son deseables debido a sus características beneficiosas para la salud. Una tercera posible ruta de mitigación está relacionada con la volatilidad del furano. Sin embargo, de nuevo esto puede implicar limitaciones en la aplicación, dado que los productos en frascos y enlatados deben permanecer herméticamente sellados por razones microbiológicas (Crews y Castle, 2007). La mejor ruta según Crews y Castle (2007), sería involucrar intermediarios en los mecanismos de reacción.

Hasta hoy se ha demostrado sólo un escaso número de estrategias de mitigación para reducir eficazmente los niveles de furano en los alimentos. Esto debido a que la formación de estas moléculas generalmente se produce simultáneamente con la de color, sabor y textura de los alimentos calentados. Por lo tanto, es muy difícil mitigar su formación sin afectar la aceptabilidad sensorial de los alimentos. Por esta razón, el estudio de la mitigación aplicado a un alimento debe realizarse en forma paralela a un estudio sensorial del producto (Anese y Suman, 2013).

Por otra parte, desde una perspectiva de viabilidad industrial, la compatibilidad con el proceso existente, el cumplimiento normativo y costos sostenibles representan otros factores importantes que influyen en el éxito de cualquier estrategia de mitigación de furano (Anese y Suman, 2013).

Cabe destacar que la mayoría de los estudios disponibles en las publicaciones existentes utilizan sistemas modelos, mientras que la información sobre el efecto de ingredientes en el proceso de mitigación de furano, en los alimentos, es muy limitada. Por ende, intervenciones de mitigación llevadas a cabo a escala piloto e industrial representan tareas necesarias para desarrollar herramientas explotables industrialmente. La disponibilidad de las estrategias que reducen con éxito furanos permitirá promover el mercado de alimentos *bajos o libres en furanos*. Esto proporcionaría importantes oportunidades comerciales. A la luz de lo anterior, la seguridad alimentaria podría representar

un factor clave influyendo en las nuevas tendencias comerciales (Anese y Suman, 2013).

#### 2.4. Aceites esenciales y oleorresinas antioxidantes

Los aceites esenciales son compuestos formados por varias sustancias orgánicas volátiles, que pueden ser alcoholes, cetonas, éteres, aldehídos, y que se producen y almacenan en los canales secretores de las plantas. Normalmente son líquidos a temperatura ambiente y, por su volatilidad, son extraíbles por destilación en corriente de vapor de agua, aunque existen otros métodos. En general, son los responsables del olor de las plantas (Arraiza, 2009).

Los aceites esenciales se pueden clasificar en base a diferentes criterios: consistencia, origen y naturaleza química de los componentes mayoritarios. Dentro de la clasificación por su consistencia existen tres grupos: esencias, bálsamos y resinas. Las esencias fluidas son líquidos volátiles a temperatura ambiente. Los bálsamos son extractos naturales obtenidos de un arbusto o un árbol. Mientras que en el grupo de las resinas podemos encontrar, a su vez, una serie de posibles combinaciones o mezclas (Arraiza, 2009):

1. Resinas: son productos amorfos sólidos o semisólidos de naturaleza química compleja que segregan algunos tipos de plantas en su corteza si se practica una incisión profunda.
2. Oleorresinas: son mezclas homogéneas de resinas y aceites esenciales, que se obtienen de especias o hierbas culinarias por extracción con un solvente volátil no acuoso, de tipo orgánico y la posterior eliminación del solvente por evaporación a temperaturas moderadas y en vacío parcial.
3. Gomorresinas: son extractos naturales obtenidos de un árbol o planta. Están compuestos por mezclas de gomas y resinas.

Las oleorresinas son líquidos muy viscosos o sustancias semisólidas. Constituyen las verdaderas esencias de las especias en su forma más concentrada y contienen gran variedad de compuestos volátiles y no volátiles. Además son los sustitutos preferidos de las especias tradicionales en las industrias de alimentos (Ponce y col., 2008). Las oleorresinas reproducen las

condiciones de aroma, sabor y preservación de los condimentos naturales en su totalidad en forma concentrada, incluso los compuestos no volátiles a diferencia de los aceites esenciales (Arizio y Curioni, 2003)

Desde hace años se evidencia una clara tendencia a escala mundial, en la industria alimenticia, de reemplazar el uso de condimentos en su estado natural, por las oleorresinas, hecho derivado de las ventajas que se desprenden de estas últimas (Arizio y Curioni, 2003):

- Pueden almacenarse durante mucho tiempo en condiciones óptimas, sin pérdida de sabor ni deterioro.
- Requieren un menor espacio de almacenamiento.
- Difícil contaminación con impurezas garantizando una mejor higiene del producto.
- Menores costos de transporte y fletes.
- Permiten una mejor dosificación y dispersión en la masa alimenticia que los condimentos naturales.

Luego de que varios estudios comprobaran la capacidad antioxidante y la capacidad antimicrobiana de los aceites esenciales de distintas especies, ya no sólo se utilizan para otorgarle sabor a los distintos alimentos, sino también, como un componente activo en alimentos procesados.

Además, se han encontrado efectos secundarios en humanos, como el aumento del colesterol, hepatomegalia e inducción de cáncer hepático, entre otras, para los antioxidantes sintéticos de mayor uso en la industria de alimentos: butilhidroxianisol (BHA), y el butilhidroxitolueno (BHT). Lo cual conlleva a la búsqueda de nuevos antioxidantes naturales (Arango y cols., 2012).

La adición de aceites esenciales a diversos alimentos ha mostrado un aumento en la vida útil de los productos. Sin embargo, la aceptación del producto queda condicionada a la cantidad agregada, dado que los aromas fuertes provenientes de los aceites pueden ser impartidos a los productos alimenticios (Teixeira y cols., 2013).

En el estudio publicado por Teixeira y cols. (2013), donde se compara la actividad antioxidante de 17 aceites esenciales (semillas de apio, citronela, clavo de olor, orégano, perejil, estragón, tomillo, albahaca, semilla de zanahoria, cilantro, ajo, pomelo, limón, mejorana, cebolla, romero, salvia), disponibles en el mercado, se concluye que los aceites esenciales con mayor capacidad antioxidante son el aceite de clavo de olor y el aceite de orégano. Por lo tanto, basado en este estudio se decide utilizar los aceites nombrados para la reducción de furano.

#### 2.4.1. Oleorresina y aceite esencial de orégano

El género *Origanum* (Lamiaceae) se caracteriza por una gran diversidad morfológica y química. Cuarenta y nueve taxones divididos en 10 secciones pertenecen a este género, la mayoría de ellos tiene una distribución muy local alrededor del Mediterráneo. Los aceites esenciales de especies *Origanum* varían con respecto a la cantidad total producida por las plantas, así como en su composición cualitativa. Los aceites esenciales de orégano se caracterizan por una variedad de componentes que están implicados en los diferentes olores de las plantas (Loizzo y cols., 2009).

Tradicionalmente el orégano se ha consumido como una especia. Sin embargo, recientemente se ha mostrado un interés en otros usos potenciales, particularmente como un aceite esencial, demostrándose como un buen agente antimicrobiano y antioxidante. La mayoría de los estudios se han realizado en Orégano Europeo (*Origanum vulgare* L.), utilizando el aceite esencial, los volátiles o los extractos no volátiles. Informes relacionados han asociado el contenido de compuestos fenólicos con actividad antioxidante (Rocha y cols., 2007).

La composición en polifenoles del aceite esencial de orégano varía significativamente, dependiendo principalmente de la parte de la planta que sea destilada y de la especie o subespecie. El timol y el carvacrol son los compuestos principales. En *Origanum vulgare* L. se ha comprobado el alto contenido en compuestos polifenólicos, que proveen una efectiva protección en todas las fases de la oxidación lipídica (Amadio y cols., 2011).

Los polifenoles ayudan a la regeneración de los tocoferoles en su forma activa, inhibiendo varios tipos de enzimas oxidativas. La diversidad de mecanismos de acción convierte a los polifenoles en una atractiva fuente natural de antioxidantes y promotores profilácticos (Rocha y cols., 2009).

El aceite esencial de orégano puede ser utilizado de manera segura cuando se administra en las dosis recomendadas. Información del Codex Farmacéutico Británico 1934 permite una dosis de 170 a 1150 mg/día (Morgan, 2009).

En el estudio de Muñoz y cols. (2007) se determina que el carvacrol, compuesto mayoritario en el aceite de orégano común (~54%), presenta una capacidad antiradicalaria cercana al del antioxidante sintético BHT. Con estos resultados demuestran que el aceite de orégano es un potente antioxidante natural, el cual puede ser usado en alimentos como posible sustituto de los antioxidantes sintéticos, pudiendo atrapar radicales libres y prevenir la oxidación.

Indagando con mayor profundidad en el mecanismo de acción antioxidante del aceite, el estudio de Cervato y cols. (2000), demuestra que es efectivo en todas las fases del proceso de oxidación: neutralizando los radicales libres (anión superóxido, radical hidroxilo, etc.), bloqueando la catálisis de la oxidación por parte del hierro, y finalmente mediante la interrupción de la reacción en cadena lípido-radicales.

#### 2.4.2. Oleorresina y aceite esencial de clavo de olor

El aceite de clavo de olor se obtiene por destilación de las flores, los tallos y las hojas del árbol del clavo (*Syzygium aromaticum*). El aceite de clavo de olor se ha catalogado por la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos como una sustancia GRAS: "Generally Regarded As Safe", es decir, generalmente considerada como segura cuando se administra a niveles no superiores a 1.500 ppm en todas las categorías de alimentos. Además, la Organización Mundial de la Salud (OMS) junto al Comité de Expertos en Aditivos Alimentarios ha establecido la ingesta humana diaria aceptable de aceite de clavo en 2,5 mg/kg de peso corporal para los seres humanos (Gülçina y cols., 2012).

El estudio efectuado por Gülçina y cols. (2012), sobre la capacidad antioxidante del aceite de clavo de olor, concluye que dicho aceite puede ser utilizado para reducir al mínimo o prevenir la oxidación de lípidos en los alimentos y productos farmacéuticos, retardar la formación de productos de oxidación tóxicos, mantener la calidad nutricional y la prolongación de la vida útil de los alimentos y productos farmacéuticos.

En otro estudio realizado por Jirovetz y cols. (2006), se determinó que en las mismas condiciones el aceite esencial de clavo de olor tiene mayor capacidad captadora de radicales libres que los antioxidantes sintéticos BHA y BHT. Además, demuestra una capacidad inhibitoria de radicales hidroxilo y de peroxidación lipídica.

Eugenol (4-alil-2-metoxifenol), el principal componente del aceite de clavo de olor (90-95%), ha demostrado tener una capacidad captadora de radicales libres, por lo que se considera un antioxidante natural. El aceite esencial ha mostrado, además, un efecto inhibitorio de radicales peróxidos y hasta incluso actúa como quelador de hierro pro-oxidante (Jirovetz y cols., 2006).

### 3. Objetivos

#### 3.1. Objetivo general

Disminuir la cantidad de furano generado en el proceso de elaboración de la sopaipilla incorporando oleorresinas de clavo de olor y orégano al aceite de fritura, sin afectar negativamente las características sensoriales del producto.

#### 3.2. Objetivos específicos

- Determinar la capacidad antioxidante de las oleorresinas y su estabilidad térmica.
- Determinar la cantidad de aceite que absorben las sopaipillas mediante extracción Soxhlet.
- Definir un rango de concentraciones para cada uno de las oleorresinas a través de pruebas preliminares.
- Seleccionar y entrenar un panel sensorial para la evaluación de las muestras de sopaipillas fritas con adición de oleorresinas.
- Determinar la concentración óptima de oleorresina en el aceite de fritura considerando como variables respuesta la calidad sensorial y la cantidad de furano.

#### 4. Hipótesis de trabajo

Es posible disminuir la cantidad de furano generada en la elaboración de sopaipillas mediante la adición de oleoresina antioxidante sin afectar negativamente las características sensoriales del producto.

## 5. Metodología

### 5.1. Elaboración de las sopaipillas

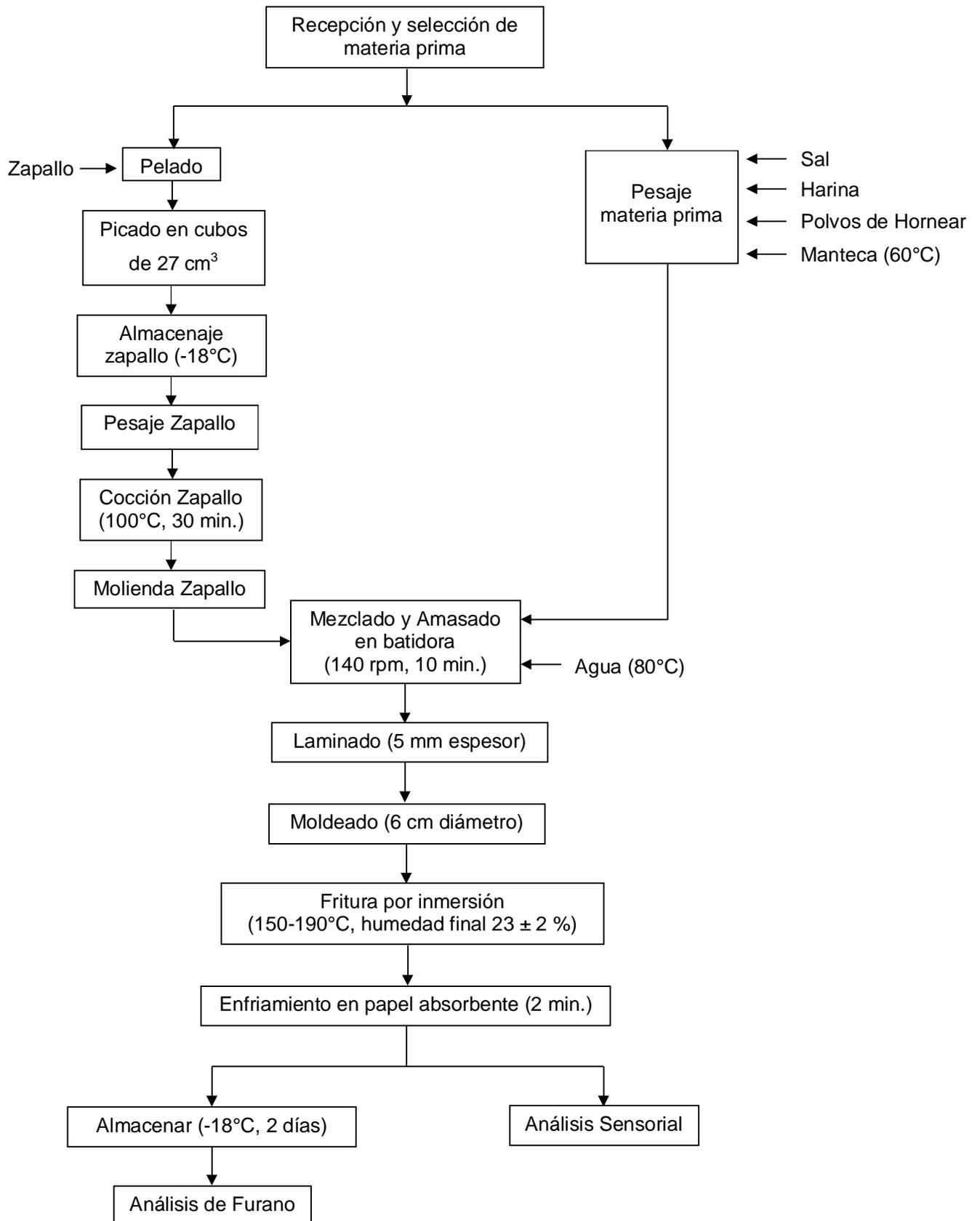
De acuerdo con la optimización realizada en el estudio de Alejandra Ahumada (2011), se elaborarán las sopaipillas con la formulación que se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3: Formulación base para la elaboración de sopaipillas.

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Marca</b>
Harina	1 Kg	Selecta- Molino San Cristóbal
Manteca	100 g	Crucina Panadera- Watts
Zapallo	300 g	Ancovi
Agua	½ L	
Sal	25 g	Lobos- Punta de Lobos S.A.
Polvo de Hornear	30 g	Royal- Krafts foods

(Fuente: Ahumada, 2011)

### 5.1.1. Diagrama de bloques



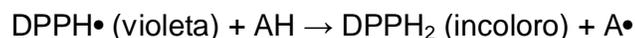
### 5.1.2. Descripción Diagrama de Bloques

- Recepción de materias primas: se recibieron las materias primas y se almacenaron en un lugar fresco y limpio. La manteca se mantuvo en un refrigerador (FTC 90E VELP Scientifica, Italia) a 4°C.
- Pelado, picado y almacenamiento de zapallo: una vez recibido el zapallo, se peló, se picó en cubos de aproximadamente 27 cm<sup>3</sup> e inmediatamente se almacenó, dentro de una bolsa hermética, en un congelador (Freezer GSV34V43 Bosch, Alemania) a -18°C.
- Pesaje y cocción del zapallo: se pesaron los 300g de zapallo y luego se coció por 30 min en agua a 100°C dentro de una olla pequeña, con la ayuda de un agitador magnético (IKA modelo RTC basic 3380000, Suecia). La relación zapallo agua es de ~ 300g/L.
- Molienda del zapallo: se estiló y se molió de forma manual hasta obtener un puré.
- Pesaje materias primas: Se pesó en una balanza granataria (AND, modelo 4100, Japón) la sal, harina, los polvos de hornear y la manteca. Esta última, se llevó a la estufa (Binder, serie FED-53, Alemania) a 60°C por aproximadamente 20 minutos, o hasta que esté completamente derretida.
- Mezclado, amasado y adición de agua: se mezclaron en el bowl de la batidora eléctrica (Kitchen Aid, Capacidad 4,3 L, 250 W, Italia.) todos los ingredientes pesados. Finalmente se agregaron 500 mL de agua a 80 °C. Posteriormente, se amasaron los ingredientes con el accesorio batidor gancho por 10 minutos, 5 minutos a velocidad media (80 rpm), y 5 minutos a velocidad alta (140 rpm), formando una masa suave y elástica.
- Laminado y moldeo: La masa se laminó con la ayuda del cilindro electrónico (Malta, Modelo 1001, motor ¼ HP, Brasil) a un espesor de 5mm y se moldeó en círculos, con un molde metálico de 6 cm de diámetro. Para corroborar el espesor de la masa se pesó cada sopaipilla considerando aceptable un peso perteneciente al rango de 15 a 16 g. En seguida se perforaron en varias partes con un tenedor.

- Fritura por inmersión: se llenó la freidora eléctrica (Súper Chacón F2-C, capacidad 18 L de aceite complementada con un sistema de control de temperatura Watlow, Serie SD, Chile) con 4L de aceite 100% maravilla alto oleico (Camilo Ferrón Chile S.A.), con lo que la relación sopaipilla/aceite es de ~ 24 g/L. Se calentó a la temperatura arrojada por el diseño. Se colocaron 6 sopaipillas en una rejilla, distribuidas al interior de un sistema de rejilla-canastillo, de tal manera de asegurar que se mantengan sumergidas y en posición horizontal durante todo el proceso. El tiempo de fritura se define asegurando que todas las muestras alcancen una humedad de  $23 \pm 2\%$  b.h.
- Enfriamiento: Cuando terminó el tiempo de fritura, las sopaipillas se dejaron enfriar por 2 minutos en la rejilla y 2 minutos más sobre papel absorbente.
- Análisis de furano: las sopaipillas que se utilizaron para el análisis de furano se almacenaron previamente por dos días en un congelador a  $-18^{\circ}\text{C}$ .

## 5.2. Medición de la capacidad antioxidante de las oleorresinas

Se determinó la actividad captadora de radicales libres de acuerdo al método descrito por Sokmen y cols. (2004), Baydar (2007), Kim y Thomas (2007), con algunas modificaciones (Anexo 1). Este método permite determinar la actividad captadora de radicales libres de una muestra debido al cambio de color violeta a incoloro que se produce en el radical DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) al ser captado por un antioxidante.



Se midió el cambio de color en un espectrofotómetro, a una longitud de onda de 517 nm (Shimadzu, UVmini-1240, Japón).

Una vez obtenida la absorbancia de toda una batería de soluciones a distintas concentraciones de muestra (Anexo 1), incluyendo el control, se determinó el porcentaje de inhibición mediante la siguiente fórmula:

$$I\% = 100 \times \left( 1 - \frac{abs_{muestra}}{abs_{control}} \right)$$

Donde  $abs_{muestra}$  es el promedio de las absorbancias que arrojó el equipo para cada concentración y  $abs_{control}$  corresponde al promedio de la absorbancia que arrojó el equipo para la muestra control.

Utilizando los porcentajes obtenidos para cada concentración se realizó una regresión lineal obteniéndose una ecuación de la forma:

$$I\% = m C + n$$

Donde I% es el porcentaje de inhibición para dicha concentración, m y n son los coeficientes determinados en la regresión y C es la concentración de la muestra.

Finalmente, se utilizó la ecuación anterior para determinar el factor  $EC_{50}$  (cantidad de antioxidante necesario para disminuir en un 50% la cantidad inicial del radical DPPH), al reemplazar el I% por 50%.

Es importante destacar que las concentraciones medidas para cada muestra no son escogidas al azar. En el estudio realizado por Buenger y cols. (2006), indican que para obtener resultados satisfactorios, la mayor concentración testeada debe entregar un valor máximo de actividad captadora de radicales  $\leq 70\%$ .

### 5.3. Termoestabilidad de los antioxidantes

En primer lugar se estudió la curva de calentamiento térmico de la freidora que se usó para elaborar las sopapillas. De este gráfico, se definieron puntos aleatorios de tiempo versus temperatura para estudiar la termoestabilidad. Luego, se calentó una mezcla de 10mL/L de oleoresina en aceite de maravilla y se extrajo muestras de 5 mL en cada uno de los puntos definidos. Para cada muestra se determinó la capacidad antioxidante con DPPH, siguiendo el método descrito con anterioridad. Finalmente, se construyó un gráfico de capacidad antioxidante versus tiempo de calentamiento.

### 5.4. Determinación de materia grasa

Se pesaron 5 g de muestra en una balanza analítica (A&D, Serie GR-200, Japón) sobre un papel filtro. El papel filtro se dobló y se selló procurando que la

muestra quede contenida en su interior, sin fuga. A parte, se pesó el balón que luego acumulará el aceite extraído y las perlas de ebullición. A continuación, se llevó la muestra a la cámara de extracción, se montó el sistema y se llenó el frasco de ebullición con 250 mL de éter de petróleo. Una vez transcurridas las 6 horas en que el sistema recircula, se extrajo el frasco de ebullición con el aceite y la muestra seca. El frasco se llevó a un rotavapor (Heidolph Hei-VAP Advantage, Alemania) conectado a un sistema de vacío (Vacuumbrand, MZ 2C NT+ AK+ CK, Alemania) por aproximadamente 12 minutos, o hasta que el aceite quede exento de solvente. Inmediatamente, se llevó la muestra por 3 horas a la estufa (Binder, serie FED-53, Alemania). Ambos, la muestra seca y el frasco con aceite y perlas de ebullición, una vez que alcanzaron temperatura ambiente en el desecador, se pesaron en la balanza analítica. Este análisis se realizó a las cinco combinaciones distintas de temperatura de fritura que arrojó el diseño experimental.

#### 5.5. Cuantificación de Furano

Se determinó el contenido de furano de acuerdo a la adaptación del método descrito por la FDA de Zoller y cols. (2007). Al momento de ser analizadas se homogeneizó cada muestra con la ayuda de una procesadora de alimentos (Philips Hr1617/ 650W). Luego, se pesaron 0,75 g de muestra en siete viales headspace codificados. Se diluyó la muestra en 5,5 mL de solución salina (NaCl) 5M. Se adicionó 40  $\mu$ L de solución de trabajo de estándar interno furano d-4 (1.5  $\mu$ g/mL) a cada vial. Para construir la curva de calibración a los últimos 4 viales se agregó furano de la siguiente manera: dos viales con la mitad de la concentración esperada de furano en la muestra, un vial con la concentración de furano esperada en la muestra y un vial con el doble de la concentración esperada de furano en la muestra. Los análisis se realizaron en un cromatógrafo de gas - espectrómetro de masas (GC-MS) (Agilent 6890N GC con Agilent MSD 5973 N, USA) equipado con un inyector automático (CTC PAL ALS Agilent GC sampler 80). Las especificaciones y condiciones del equipo se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Condiciones del cromatógrafo de gas –espectrómetro de masa.

Columna	HP-Plot Q, 15 m, 0.32 mm ID, 20 micras	Rampa de temperatura horno	50°C por 1min, 10°C/min a 160°C
Temperatura de incubación	60°C	Flujo columna	1,7 mL/min helio (flujo constante)
Tiempo de incubación	1200s	Tiempo de tiraje GC	1260 s
Temperatura jeringa	70°C	Temperatura de la fuente	230°C
Velocidad de agitación	500 rpm	Volumen de inyección	1 mL

Para determinar la cantidad de furano en la matriz alimentaria se obtuvo el área bajo el peak de respuesta de furano (m/z 68) y furano d-4 (m/z 72), entregados por el equipo, y se calculó la relación que existe entre ellas. Posteriormente, se graficó la relación Área Furano/ Área Estándar Interno versus la cantidad agregada de furano en ng. Al calcular la pendiente y el intercepto de la curva lineal con el eje Y permite calcular el punto donde Y = 0. Éste último se dividió por el peso de la muestra en gramos y se obtuvo la concentración de furano en la matriz.

## 5.6. Evaluación Sensorial

### 5.6.1. Selección de los jueces

Se seleccionaron participantes que hayan tenido un entrenamiento previo para formar parte del panel sensorial. En su totalidad, los participantes pertenecieron al alumnado de la Universidad de Chile, habiendo aprobado la asignatura de Evaluación Sensorial impartida por la misma. En primer lugar, se realizó una breve entrevista para estar al tanto de la relación que tienen los jueces con el alimento (conocimiento, gustos, etc.), y también, para conocer su disponibilidad para realizar las actividades.

### 5.6.2. Entrenamiento del panel

Como primera actividad para el entrenamiento de los jueces del panel sensorial, se evaluaron tres sopaipillas del mercado; de un carro móvil ubicado

en la calle Santos Dumont, otro carro ubicado en las afueras de la estación de metro Cal y canto y una última obtenida en el mesón de comida preparada del supermercado Jumbo. Dichas muestras fueron evaluadas con la ayuda de la escala de Karlsruhe extraída de la tesis de pregrado de Alejandra Ahumada (2011) (Anexo 2) logrando así, la familiarización de los panelistas con las características típicas de una sopaipilla. A los resultados se les efectuó un ANOVA utilizando como factores jueces y muestras. De esta manera se obtiene una visión general del desempeño del panel.

Posteriormente, se realizó una evaluación de aromas para que los panelistas se familiaricen con las oleorresinas utilizadas en el estudio. Esta sesión consistió en presentarles dos sets de 5 tubos de ensayo, cada uno con mezclas de aceite de maravilla con oleorresina a cinco distintas concentraciones: 0, 5, 10, 15, 20 mL/L. Los panelistas debieron ordenar de forma creciente en concentración los tubos y plasmar los códigos en la hoja de respuesta. Por lo general, en este tipo de entrenamiento se requiere que los panelistas tengan un mínimo de aciertos del 50%, pero en este caso, al ser la primera actividad que los jueces tuvieron con estos aromas, se exigió un 40 % de aciertos para ser seleccionados.

### 5.6.3. Validación del panel

Se realizó una validación del panel sensorial considerando la metodología descrita en la norma ISO 11132- 2012, donde se recomienda utilizar un pequeño set de muestras, para las cuales existan atributos que se sabe presentan diferencias. Estos atributos luego son usados como atributos claves para evaluar el desempeño del panel y de los jueces. Los indicadores evaluados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Indicadores evaluados con la norma ISO 11132- 2012.

Evaluación de desempeño	Indicadores de desempeño	Requisito
General del panel	Discriminación	$p_{\text{muestras}} \leq 0,05$
	Homogeneidad	$p_{\text{interacción muestras- jueces}} \geq 0,05$
	Reproducibilidad	$p_{\text{sesiones}} \geq 0,05$ , $p_{\text{interacción muestras-sesiones}} \geq 0,05$ , $p_{\text{interacción jueces-sesiones}} \geq 0,05$
Por cada juez	Discriminación	$p_{\text{atributos claves}} \leq 0,05$

Las dos muestras evaluadas, fritas en aceite de maravilla y en una mezcla de oleorresina de clavo de olor y aceite de maravilla a una concentración de 10 mL/L fueron evaluadas en triplicado, sin que los panelistas supieran que evaluaban las mismas muestras. Debieron evaluar mediante un perfil descriptivo, el color, aroma, sabor, aceitosidad y sabor residual (Anexo 3), al posicionar las muestras en una escala lineal no estructurada de 10 cm.

#### 5.7. Determinación de los límites del diseño

Para definir el límite superior de concentración de oleorresinas que se agregó al aceite de maravilla, se realizaron muestras a distintas concentraciones. Como referencia, se comenzó a evaluar cercano al rango de concentraciones (0,25 - 0,5%) agregadas por Özcan y Aíslan (2011), quienes estudiaron el efecto antioxidante de los aceites esenciales de romero, clavo de olor y canela en aceites de avellana y amapola. Estas muestras fueron evaluadas de forma preliminar por integrantes del laboratorio considerando su aceptación para la elección de la región experimental. El límite superior se estableció en la máxima concentración, para la cual, la sopaipilla continúa siendo aceptable, mientras que el límite inferior se definió en el mínimo efecto antioxidante, 0 mL/L de oleorresina en aceite de maravilla. Por otro lado, se utilizaron los mismos límites, para la temperatura de fritura, que fueron establecidos en la tesis de pregrado de Alejandra Ahumada (2011), 150°C-190°C.

### 5.8. Diseño experimental

Se usó un diseño rotacional central compuesto ( $2^2$ +estrella) con tres puntos centrales, con concentración de oleorresina y temperatura de fritura como factores de diseño. Las variables de respuesta (Y) corresponden a las variables sensoriales evaluadas con el perfil descriptivo para sopaipillas, es decir, color en la superficie, aroma a especia, sabor a especia, aceitosidad y sabor residual a especia. Los límites inferiores, superiores y el punto central del diseño fueron codificados como  $-\sqrt{2}$ ,  $\sqrt{2}$  y 0, respectivamente, tal como se muestra en la Figura 3.

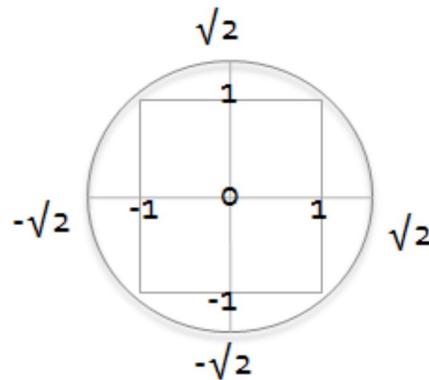


Figura 3: Puntos del diseño central rotacional compuesto.

Finalmente, los puntos fueron codificados y el programa arrojó la siguiente matriz aleatorizada.

Tabla 6: Matriz aleatorizada del diseño de experimentos.

Experimento	$X_1$	$X_2$
1	0	0
2	-1	-1
3	-1	1
4	$-\sqrt{2}$	0
5	0	$-\sqrt{2}$
6	$\sqrt{2}$	0
7	1	-1
8	0	$\sqrt{2}$
9	0	0
10	0	0
11	1	1

Se definió el tiempo de fritura para cada punto del diseño experimental ajustando la humedad de las muestras a un valor de  $23 \pm 2\%$  b.h.

#### 5.8.1. Evaluación del Producto

Las muestras, inmediatamente después de que se prepararon en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Católica de Chile, se trasladaron en bolsas herméticas al Laboratorio de Evaluación Sensorial de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile. En este lugar, se calentaron en un horno eléctrico de convección (Maxim Company OV-300L, USA) por 3 minutos a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , para en seguida ser evaluadas por los jueces.

Se pidió a los jueces calificar las muestras en una escala lineal no estructurada de 10 cm, considerando los atributos de color en la superficie, aroma a especia, sabor a especia, aceitosidad y sabor residual. Para el atributo intensidad de color en la superficie los jueces pudieron comparar sus muestras con un set de fotos que se les entregó, para así, homogeneizar sus respuestas (Figura 4).



+ Grados presentados según tabla de calidad Karlsruhe.

Figura 4: Referencias para intensidad de color presentada a los jueces.

Además, se requirió que evaluaran la calidad de las sopaipillas según una tabla Karlsruhe, construida en conjunto con los jueces, modificando aquella extraída de la tesis de pregrado de Alejandra Ahumada (Anexo 6).

### 5.8.2. Análisis Estadístico

Se realizó un análisis ANOVA en el software Statgraphics Centurion XVI (Statistical Graphics Corporation, U.S.A.) de dos factores (muestras y jueces) a cada uno de los atributos evaluados por el panel, para evaluar la consistencia del panel como grupo y elegir los atributos susceptibles de optimización. Para esto, se considera que entre los jueces no debe hallarse diferencias significativas ( $p > 0,05$ ) y entre las muestras deben hallarse diferencias significativas ( $p \leq 0,05$ ). En el caso de encontrar diferencias entre jueces, se realizó el test Tukey, para eliminar de todo el diseño experimental al o los jueces que producían diferencias.

### 5.8.3. Método de optimización

Cada atributo que presentó diferencias entre muestras y no entre jueces, se optimizó de forma individual, mediante el programa Statgraphics Centurion XVI (Statistical Graphics Corporation, U.S.A.). Se eliminaron los factores no significativos del modelo, mediante el uso del gráfico de Pareto, en donde se muestran los efectos en orden decreciente de importancia. Una vez eliminados los factores, se llegó a la ecuación final. Para un buen ajuste del modelo, se tomará como indicador el coeficiente estadístico  $R^2$  ajustado por grados de libertad, con un valor mínimo de 0,6. Los criterios de optimización fueron: la minimización del sabor a especia, aroma a especia, sabor residual y aceitosidad; y para el color en la superficie el punto central de color intermedio con valor 5,0 en la escala de 10 puntos.

## 6. Resultados y discusiones

### 6.1. Diseño experimental

Integrantes del laboratorio evaluaron de forma preliminar sopaipillas fritas a distintas concentraciones de oleorresina. Se determinó que la concentración mayor, a la cual el producto continuó siendo aceptable, fue de 10mL/L de oleorresina en aceite de maravilla. De esta forma, junto con el mínimo establecido en 0mL/L y los límites de temperatura extraídos de la tesis de pregrado de Alejandra Ahumada, se determinó el diseño rotacional central compuesto arrojado por el programa Statgraphics Centurion XVI (Statistical Graphics Corporation, U.S.A.), que se muestra a continuación.

Tabla 7: Diseño experimental aleatorizado.

Experimento	Concentración de Oleorresina (mL/L)	Temperatura de Fritura (°C)
1	5	170
2	1	156
3	1	184
4	0	170
5	5	150
6	10	170
7	9	156
8	5	190
9	5	170
10	5	170
11	9	184

Una vez especificado el diseño se determinó el tiempo de fritura para cada temperatura manteniendo la humedad del producto constante (Anexo 4).

### 6.2. Medición de la capacidad antioxidante de las oleorresinas

La primera evaluación de capacidad antioxidante se realizó al aceite de maravilla puro para, así, determinar la influencia que éste puede tener en la

medición de la inhibición de radicales a la mezcla de aceite y oleorresina. Luego, se determinó la capacidad captadora de radicales libres de las oleorresinas puras.

Tabla 8: Valores de EC<sub>50</sub> para aceite de maravilla puro alto oleico, oleorresina de clavo de olor y oleorresina de orégano.

	Aceite de Maravilla	Clavo de Olor	Orégano
EC <sub>50</sub> (mg/L)	23.168,3	679,8	1.078,3
EC <sub>50</sub> (mL/L)	25,18	0,70	1,15

Como se puede apreciar en la Tabla 8, efectivamente el aceite de maravilla presentó una inhibición de radicales, atribuido al TBHQ (butil hidroquinona terciaria) antioxidante listado en la etiqueta de ingredientes. Por lo tanto, se debió considerar que parte del efecto antioxidante en las mezclas se le atribuyen al aceite de maravilla.

Al comparar los tres valores en la Tabla 8 de EC<sub>50</sub>, se puede apreciar que la influencia que tendrá el aceite de maravilla en la capacidad antioxidante de la mezcla será baja, ya que la inhibición de las oleorresinas es 25 veces mayor que la del aceite de maravilla.

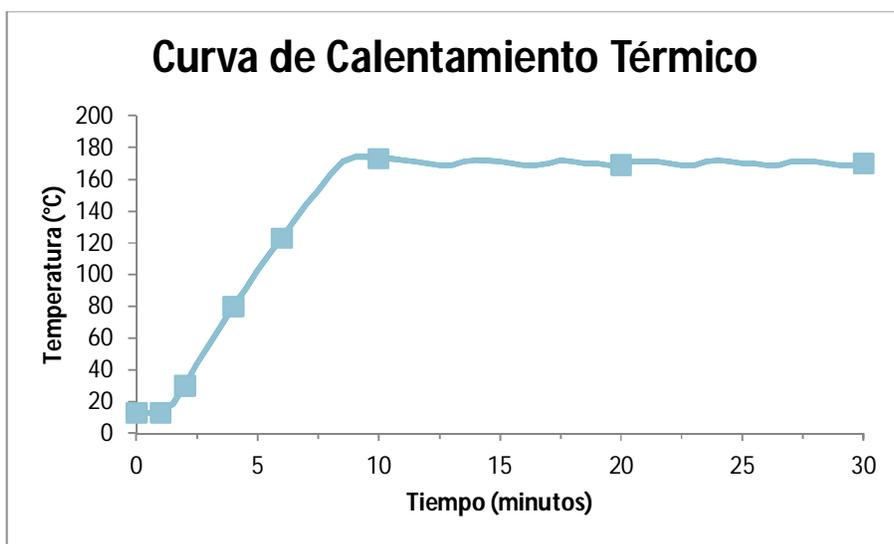
Posteriormente, con la misma Tabla 8, se logró corroborar que la oleorresina de clavo de olor tiene una mayor capacidad de inhibición de radicales libres que la oleorresina de orégano, concordando con el estudio realizado por Teixeira y cols. (2013). En ese mismo estudio se determinó el valor de EC<sub>50</sub> del aceite esencial de clavo de olor y del orégano obteniendo 40 y 50 mg/L, respectivamente. Como se puede notar, los valores encontrados por Teixeira y cols. (2013) son considerablemente menores a los desarrollados en este estudio, es decir, es necesaria una concentración mucho menor para inhibir la misma cantidad de radicales. Esto se debe, a que en dicho estudio, los análisis se desarrollaron sobre aceites esenciales que corresponden a un extracto de mayor pureza que las oleorresinas.

Los valores de EC<sub>50</sub> para la oleorresina de clavo de olor y de orégano son 0,7 y 1,15 mL/L, respectivamente. Esto quiere decir, que la cantidad necesaria de oleorresina para inhibir el 50% de los radicales libres para ambas muestras

es cercano a 1mL/L, que corresponde a la menor concentración agregada al aceite de fritura de las muestras. Por lo tanto, con la menor concentración (1mL/L de oleorresina en aceite de maravilla) se logrará inhibir aproximadamente la mitad de los radicales libres en el aceite. Sin embargo, se debe considerar la cantidad de aceite de fritura que se incorpora en la muestra para conocer la capacidad inhibitoria real que podrá ejercer el antioxidante en la matriz alimentaria. Igualmente, se debe considerar la estabilidad de los antioxidantes a la temperatura de fritura, o sea al momento de penetrar en la matriz.

### 6.3. Termoestabilidad de los antioxidantes

En primer lugar se desarrolló la curva de calentamiento térmico de la freidora donde se elaboran las sopaipillas. A partir de la curva se seleccionaron puntos aleatorios para extraer muestra de aceite y estudiar la termoestabilidad de los antioxidantes. Los puntos seleccionados se muestran en la Figura 5.



■ Puntos seleccionados para la extracción de muestra y el posterior análisis de antioxidantes.

Figura 5: Curva de calentamiento térmico freidora Súper Chacón F2-C, capacidad 18 L de aceite complementada con un sistema de control de temperatura Watlow, Serie SD.

A continuación, la mezcla de 10 mL/L de oleorresina de orégano en aceite de maravilla, y de 10 mL/L de oleorresina de clavo de olor en aceite de

maravilla se calentaron de la misma manera. A las muestras que se extrajeron, se les midió la capacidad antioxidante para relacionarlas con la temperatura. Con este estudio, se obtuvieron los datos de los gráficos siguientes.

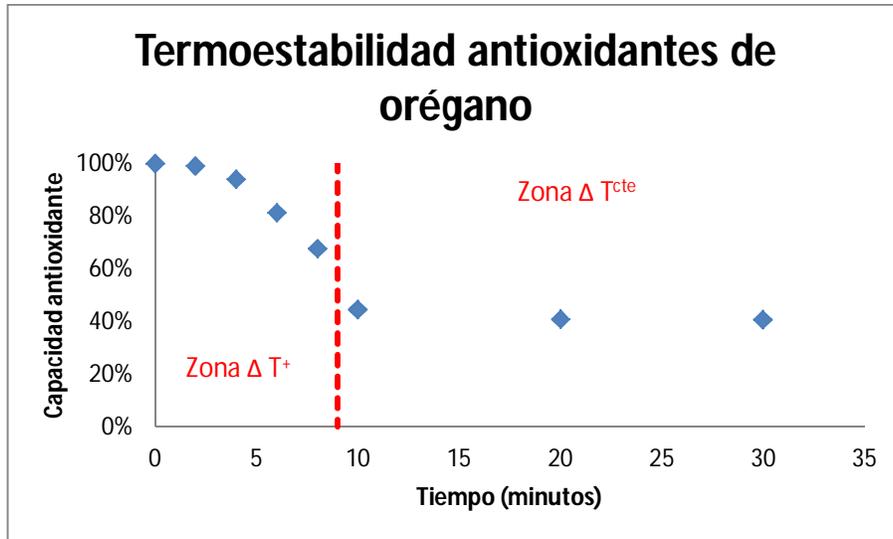


Figura 6: Termoeestabilidad de los antioxidantes en la mezcla de 10mL/L de oleorresina de orégano en aceite de maravilla alto oleico, según control (0 min, T = 30°C).

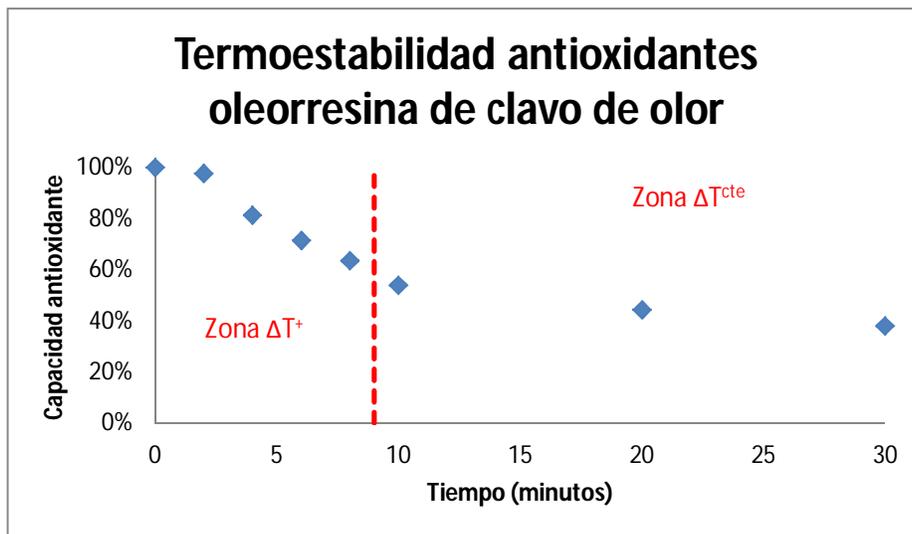


Figura 7: Termoeestabilidad de los antioxidantes en la mezcla de 10mL/L de oleorresina de clavo de olor en aceite de maravilla alto oleico, según control (0 min., T = 30°C).

En ambos gráficos de termoestabilidad es posible observar una disminución en la capacidad para inhibir los radicales libres de las oleorresinas, a medida que aumenta la temperatura del aceite. Entre los 2 y 10 minutos de calentamiento la capacidad antioxidante disminuye a razón aproximada de 0,05% por minuto, que corresponde al rango de temperatura entre los 30 y 170°C. Al llegar a la temperatura establecida en el sistema de control de temperatura (170°C), los antioxidantes comienzan a estabilizarse y continúa la disminución de su capacidad con una pendiente considerablemente menor o incluso nula. De este modo, se puede comprender que habrá una disminución en la capacidad antioxidante de las oleorresinas en el aceite al calentarlo. Por lo tanto, la inhibición de los radicales, lo cual teóricamente logrará la disminución del furano, será menor que la proporción de la oleorresina pura agregada la aceite de fritura. No obstante, una vez que haya alcanzado la temperatura establecida, la disminución de su capacidad antioxidante será prácticamente nula.

Siempre se observa una diferencia importante entre la capacidad antioxidante del clavo de olor y el orégano, pero ambos presentan la misma tendencia con el cambio de temperatura. La leve diferencia entre las curvas de los gráficos, la forma en que disminuyen, puede deberse a la naturaleza de los componentes de las oleorresinas y sus temperaturas de evaporación. (Teixeira, 2013)

Era de esperarse que la capacidad antioxidante disminuyera con la temperatura debido a la gran cantidad de compuestos aromáticos que contienen ambas sustancias (Teixeira, 2013), que son altamente volátiles, inestables, sensibles al oxígeno, la luz y el calor durante el procesamiento (Woranucha y Yoksan, 2013) (Kamimura y cols. 2014). Lo relevante es que la capacidad captadora de radicales que continúa presentando el antioxidante sea considerable para realizar algún efecto en la matriz.

Analizando los resultados, pero esta vez considerando la temperatura, se determinó teóricamente el porcentaje de inhibición de radicales libres bajo las diferentes condiciones de fritura, asumiendo un comportamiento similar y

extrapolando la razón de decaimiento en la actividad antioxidante, como se aprecia en la Tabla 9.

Tabla 9: Inhibición de radicales libres a las distintas temperaturas del diseño.

Temperatura (°C)	Porcentaje de Inhibición
150	67%
156	65%
170	62%
184	58%
190	57%

+ Respecto al control de 10mL/L de oleoresina de clavo de olor en aceite de maravilla a temperatura ambiente (T=30°C, 100% de inhibición).

De esta manera, se observa que la inhibición de radicales, por parte de las oleoresinas antioxidantes, disminuye a medida que aumenta la temperatura de fritura a la cual se someten las muestras.

#### 6.4. Determinación de materia grasa

Se determinó la materia grasa en las sopaipillas fritas a las distintas temperaturas del diseño.

Tabla 10: Contenido de humedad y de aceite determinada mediante extracción Soxhlet para sopaipillas fritas a distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	Humedad		Aceite	
	b.h.	b.s.	b.h.	b.s.
150	25,19%	33,68%	31,10%	60,35%
156	24,27%	32,04%	31,11%	59,64%
170	24,74%	32,88%	28,48%	52,92%
184	24,60%	32,63%	24,68%	43,46%
190	23,71%	31,08%	24,57%	42,70%

La Tabla 10 muestra que el contenido de humedad en la muestra está ajustada a 23±2% b.h, y que ésta disminuye a medida que aumenta la

temperatura de fritura. El aceite encontrado en las sopaipillas, también disminuye a medida que aumenta la temperatura de fritura.

### 6.5. Entrenamiento del panel

La primera actividad que se realizó con el panel sensorial fue la evaluación de calidad a tres sopaipillas del mercado. Las muestras fueron evaluadas según la tabla Karlsruhe extraída de la tesis de pregrado de Alejandra Ahumada (Anexo 2). De esta actividad se obtuvieron los resultados que aparecen en la Tabla 11.

Tabla 11: Resultados evaluación sopaipillas del mercado.

Atributo	Santos Dumont	Supermercado Jumbo	Estación Cal y Canto	p-valor	
				Jueces	Muestras
Color	7,7 ± 0,6 <sup>a</sup>	5,3 ± 1,6 <sup>b</sup>	7,8 ± 0,9 <sup>a</sup>	0,0016	0,0000
Apariencia	7,6 ± 1,2 <sup>a</sup>	6,5 ± 1,9 <sup>a</sup>	7,0 ± 1,5 <sup>a</sup>	0,0155	0,1207
Aroma	7,5 ± 0,8 <sup>a</sup>	5,6 ± 1,3 <sup>b</sup>	7,2 ± 1,1 <sup>a</sup>	0,1848	0,0006
Sabor	7,3 ± 1,2 <sup>a</sup>	5,2 ± 1,2 <sup>b</sup>	6,9 ± 1,2 <sup>a</sup>	0,0048	0,0000
Textura	7,5 ± 1,4 <sup>a</sup>	5,1 ± 1,0 <sup>b</sup>	7,4 ± 1,4 <sup>a</sup>	0,0070	0,0000

+ Escala de 9 puntos donde, 1-3= Deterioro Indeseable, 4-6= Deterioro Tolerable, 7-9= Características Típicas (Anexo 2).

+ Superíndices distintos en una misma fila indican diferencias significativas.

+ Rojo indica diferencias significativas ( $p \leq 0,05$ ).

En la Tabla 11 se logra apreciar que ambas sopaipillas compradas en carros móviles son percibidas por los jueces como productos típicos, clasificando su calidad con grado 1. Por el contrario, la sopaipilla adquirida en la cadena de supermercados Jumbo se clasificó con grado 2 en todos sus atributos, correspondiente a un deterioro tolerable.

Por otra parte, se observa que los jueces constituyen un panel heterogéneo, ya que, hubo diferencias significativas entre ellos para los atributos de color, sabor, apariencia y textura. Para el aroma, los jueces lograron evaluar de manera uniforme las muestras sin presentar diferencias significativas. Por lo tanto, fue necesario continuar entrenando a los jueces para obtener homogeneidad en el panel.

En cuanto a las muestras, éstas presentaron diferencias significativas ( $p \leq 0,05$ ) en los atributos apariencia, color, sabor y textura. Con esto, se demostró que las muestras evaluadas son diferentes entre sí, lo que favorece el entrenamiento permitiendo que los jueces noten las distintas cualidades que puede presentar el producto.

Luego, como segunda actividad, se realizó una evaluación de aromas con las oleorresinas que posteriormente serán agregadas al aceite de fritura. Los jueces debieron ordenar las muestras según el aroma, en orden creciente de intensidad. En la Tabla 12 se observan los resultados obtenidos en esta actividad expresado como el promedio de aciertos para las 5 diluciones de ambas oleorresinas.

Tabla 12: Porcentaje de aciertos en promedio por juez para el ordenamiento de 5 diluciones de oleorresina.

Jueces	Oleorresinas		% Aciertos totales
	Clavo de Olor	Orégano	
1	60%	60%	60%
2	40%	60%	50%
3	20%	60%	40%
4	100%	20%	60%
5	40%	40%	40%
6	100%	40%	70%
7	20%	60%	40%
8	0%	40%	20%
9	20%	60%	40%
10	60%	60%	60%
11	60%	40%	50%

+ Rojo: Indica la insuficiencia de aciertos, según criterio (%aciertos totales  $\geq$  40).

Todos los jueces, exceptuando el número 8, ordenaron las muestras con un porcentaje de aciertos igual o mayor al 40%. Por esta razón, se decidió eliminar a dicho juez del panel. El panel definitivo quedó constituido por 10 jueces.

## 6.6. Validación del panel

La validación del panel se llevó a cabo considerando la metodología descrita en la norma ISO 11132-2012. Los atributos claves, donde se sabe existen diferencias entre las muestras, fueron el aroma a especia, sabor a especia y sabor residual a especia. Con estos tres atributos se evaluó el desempeño general del panel y el desempeño de cada juez por separado.

Tabla 13: Resultados del análisis de dos factores (muestras y jueces).

	p-valor	
	Muestras	Interacción Muestra-Jueces
Aroma a especia	0,0000	0,5952
Sabor a especia	0,0000	0,1336
Sabor Residual	0,0000	0,1275
Criterio	$p \leq 0,05$	$p \geq 0,05$

+ Rojo: indica diferencias significativas ( $p \leq 0,05$ ).

De acuerdo al análisis de resultados, el panel consiguió discriminar entre muestras, lo que indica que los atributos claves fueron bien escogidos y los panelistas lograron detectar las diferencias. Asimismo, muestra que el panel es homogéneo, dado que la interacción entre muestras y jueces para los tres atributos claves no fue significativa a un nivel de confianza de 0,05.

Tabla 14: Resultados del análisis ANOVA de tres factores (muestras, jueces y sesiones).

	p-valor		
	Sesiones	Interacción Muestra-Sesión	Interacción Jueces-Sesión
Aroma a especia	0,1821	0,1525	0,5479
Sabor a especia	0,0767	0,1007	0,4366
S. Residual a especia	0,1922	0,2317	0,2741
Criterio	$p \geq 0,05$	$p \geq 0,05$	$p \geq 0,05$

De la Tabla 14, se puede concluir que el panel consiguió reproducir sus resultados en las distintas sesiones. Esto debido a que tanto el factor entre

sesiones, como la interacción entre muestras y sesiones, y entre jueces y sesiones, no fueron significativos con un nivel del 95,0% de confianza.

Tabla 15: Resultados para análisis ANOVA simple para cada juez.

Jueces	p-valor entre muestras		
	Aroma a especia	Sabor a especia	S. Residual a especia
1	0,0001	0,0008	0,0000
2	0,0689	0,0003	0,0002
3	0,0000	0,0000	0,0010
4	0,0000	0,0001	0,0020
5	0,0819	0,0000	0,0000
6	0,0110	0,0002	0,0017
7	0,0263	0,0002	0,0190
8	0,0000	0,0001	0,0001
9	0,0000	0,0004	0,0000
10	0,0002	0,0003	0,0002
Criterio	$p \leq 0,05$	$p \leq 0,05$	$p \leq 0,05$

\* Rojo: indica diferencias significativas ( $p \leq 0,05$ ).

En la Tabla 15 se observa que la mayor parte de los jueces presentaron diferencias significativas para los tres atributos. Los únicos dos jueces que no lograron discriminar el aroma a especia entre las muestras fueron el 1 y 5. Todos los jueces discriminan de manera correcta las diferencias entre las muestras en el ámbito de sabor y sabor residual a especia.

Luego de analizar estos resultados se decidió realizar una reunión con los jueces para identificar el problema que existió en la evaluación del aroma. Los jueces informaron que el olor de las muestras era muy fuerte, por lo que continuaba en sus dedos luego de evaluar, contaminando la evaluación siguiente. Por consiguiente, se les facilitó paños húmedos para limpiar sus dedos luego de evaluar cada muestra.

Una vez finalizado el entrenamiento y la validación de los jueces, se procedió a evaluar las muestras del diseño.

## 6.7. Optimización de los diseños experimentales para ambas oleorresinas

### 6.7.1. Oleorresina de orégano

#### 6.7.1.1. Atributos de calidad

Los resultados para la evaluación de calidad de las distintas muestras del diseño se revelan en la Tabla 16.

Tabla 16: Resultados control de calidad para muestras con oleorresina de orégano.

Experimento (mL/L - °C)	Color	Aroma	Sabor	Textura	S. Residual	Promedio	Grado de Calidad
5-170	8,5	8,2	8,4	8,1	8,4	8,3	1
1-156	7,1	8,1	7,9	8,3	8,1	7,9	1
1-184	8,5	8,5	8,4	8,7	8,5	8,5	1
0-170	8,1	8,4	8,6	8,4	8,6	8,4	1
5-150	7,8	8,4	8,5	8,2	7,9	8,2	1
10-170	7,9	8,2	8,0	8,0	8,1	8,0	1
9-156	8,0	8,3	8,1	8,1	8,2	8,1	1
5-190	7,7	8,2	8,3	8,1	8,3	8,1	1
5-170	8,1	8,5	8,4	8,0	8,4	8,3	1
5-170	8,0	8,4	8,5	8,3	8,4	8,3	1
9-184	7,6	8,4	8,4	8,0	8,3	8,1	1

+ Escala de 9 puntos donde, Grado 3: 1-3= Deterioro Indeseable, Grado 2: 4-6= Deterioro Tolerable, Grado 1: 7-9= Características Típicas.

Como se logra apreciar, todas las muestras del diseño fueron evaluadas con grado de calidad 1, que corresponde a características típicas del producto. Esto quiere decir que la concentración de oleorresina no alteró de forma significativa las características de las sopaipillas.

#### 6.7.1.2. Optimización a través del perfil descriptivo

Un resumen de la optimización, de cada atributo correspondiente a las muestras fritas en una mezcla de aceite de maravilla con oleorresina de orégano, se muestra en la Tabla 17.

Tabla 17: Resumen de la optimización de los atributos para las muestras con oleoresina de orégano.

Atributo	R <sup>2</sup> ajustada	Factores Significativos	Óptimo (C-T)	Criterio de Optimización
Concentración de Furano	0,0%	Eliminado	Eliminado	Minimizar
Intensidad de Color*	71,4%	T	5,1mL/L -166°C	Mantener en 5,0
Aceitosidad*	36,0%	Eliminado	Eliminado	Minimizar
Aroma a especia*	47,5%	Eliminado	Eliminado	Minimizar
Sabor a especia*	39,2%	Eliminado	Eliminado	Minimizar
Sabor residual a especia*	25,6%	Eliminado	Eliminado	Minimizar

+ C = Concentración de oleoresina

+ T = Temperatura de fritura

\*Descriptores medidos en escala no estructurada de 10 cm

No fue posible optimizar el contenido de furano para las muestras (Anexo 8). En cuanto a la evaluación sensorial sólo fue posible optimizar la intensidad de color (Figura 8) (Anexo 9). Es posible que la ausencia de diferencias entre muestras se deba a la menor intensidad que presenta el orégano en términos de sabor, sabor residual y aroma, en comparación con el clavo de olor.

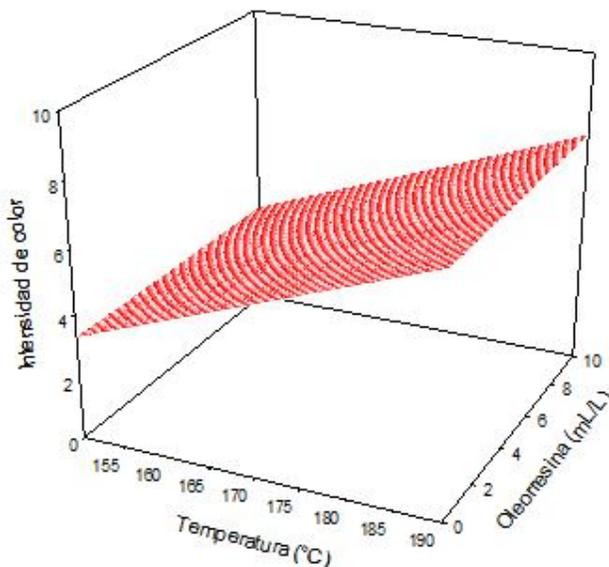


Figura 8: Superficie de respuesta intensidad de color.

## 6.7.2. Oleorresina de clavo de olor

### 6.7.2.1. Atributos de calidad

Tabla 18: Resultados control de calidad para muestras con oleorresina de clavo de olor.

Experimento (mL/L-°C)	Color	Aroma	Sabor	Textura	S. Residual	Promedio	Grado de Calidad
5-170	8,3	8,3	8,4	8,5	8,5	8,4	1
1-156	7,9	8,6	8,7	8,7	8,5	8,5	1
1-184	8,2	8,1	8,3	8,4	8,6	8,3	1
0-170	8,3	8,1	8,4	7,9	8,4	8,2	1
5-150	7,9	8,3	7,8	8,3	8,4	8,1	1
10-170	7,3	8,1	8,3	8,2	8,7	8,1	1
9-156	8,5	8,2	8,1	8,1	8,0	8,2	1
5-190	7,6	8,2	8,5	7,8	8,4	8,1	1
5-170	8,2	8,6	8,4	8,0	8,6	8,4	1
5-170	8,2	8,3	8,5	8,1	8,7	8,4	1
9-184	7,5	8,1	8,4	8,2	8,6	8,2	1

+ Escala de 9 puntos donde, Grado 3: 1-3= Deterioro Indeseable, Grado 2: 4-6= Deterioro Tolerable, Grado 1: 7-9= Características Típicas.

Al igual que las sopaipillas fritas con oleorresina de orégano, todas las muestras fritas con oleorresina de clavo de olor, fueron evaluadas con grado de calidad 1, que corresponde a características típicas del producto. El aporte de la oleorresina de clavo de olor, a pesar de ser más fuerte que la de orégano, no produjo cambios significativos en la calidad de las sopaipillas.

### 6.7.2.2. Optimización a través del perfil descriptivo

Un resumen de la optimización de cada atributo correspondiente a las muestras fritas en una mezcla de aceite de maravilla con oleorresina de clavo de olor se muestra en la Tabla 19.

Tabla 19: Resumen de la optimización de los atributos para las muestras con oleoresina de clavo de olor.

Atributo	R <sup>2</sup> ajustada	Factores Significativos	Óptimo (C-T)	Criterio de Optimización
Concentración de Furano	72,5%	C y T	8,6 mL/L - 153,1°C	Minimizar
Intensidad de Color*	87,3%	C y T	5,5mL/L - 160,5°C	Mantener en 5,0
Aceitosidad*	0,0%	Eliminado	Eliminado	Minimizar
Aroma a especia*	42,8%	Eliminado	Eliminado	Minimizar
Sabor a especia*	64,0%	C y T	0mL/L - 190°C	Minimizar
Sabor residual a especia*	91,5%	C, T y C • T	0mL/L - 190°C	Minimizar

+ C = Concentración de oleoresina

+ T = Temperatura de fritura

\* Descriptores medidos en escala no estructurada de 10 cm.

- Concentración de furano

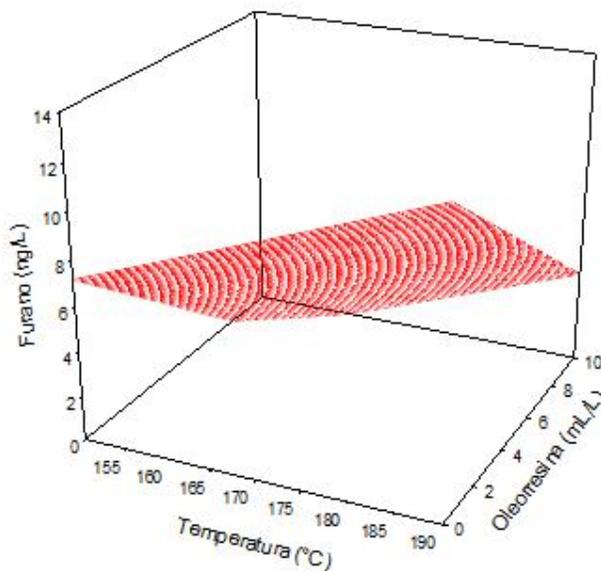


Figura 9: Superficie de Respuesta para Furano.

Como se observa en la Tabla 19 y en la Figura 9, tanto la temperatura como la concentración de oleoresina, se relacionan con la concentración de furano. A medida que aumenta la temperatura, mayor es la concentración de furano en la muestra, alcanzando su valor óptimo a la temperatura de 153,1 °C. Por el contrario, a mayor concentración de oleoresina, menor es la

concentración de furano en la muestra, con el valor óptimo encontrado a una concentración de 8,57 mL de oleorresina por litro de aceite en la fritura (Anexo 11).

El contenido de furano en todas las muestras fue bajo, incluso en las elaboradas en condiciones opuestas al óptimo (alta temperatura y baja oleorresina). La concentración más alta encontrada fue de 13,02 ng/g (Anexo 8). Dicho valor es bajo en comparación con la cantidad de furano encontrado en otros productos estudiados por Mariotti y cols. (2013), como, por ejemplo, los snacks salados con 256 ng/g y las galletas de soda tipo crackers en 91 ng/g. La razón por la cual la cantidad de furano es menor puede radicar en la composición de la matriz. Las sopaipillas, a diferencia de muchos otros alimentos que contienen furano, como por ejemplo las papas fritas, presentan una proporción área-volumen pequeña. Debido a que la mayor concentración de furano se encuentra en la corteza, alcanzando mayores temperaturas, la proporción de corteza en la muestra homogeneizada es baja. Sin embargo, se debe considerar que las muestras comerciales pueden presentar una concentración más elevada del compuesto y sus derivados, puesto que no se elaboran en condiciones óptimas de proceso. El proceso de sopaipillas comerciales fritas en aceite reutilizado, debido al efecto permanente de las altas temperaturas en los ácidos grasos poliinsaturados, puede producir un contenido bastante mayor de furano.

- Intensidad de color

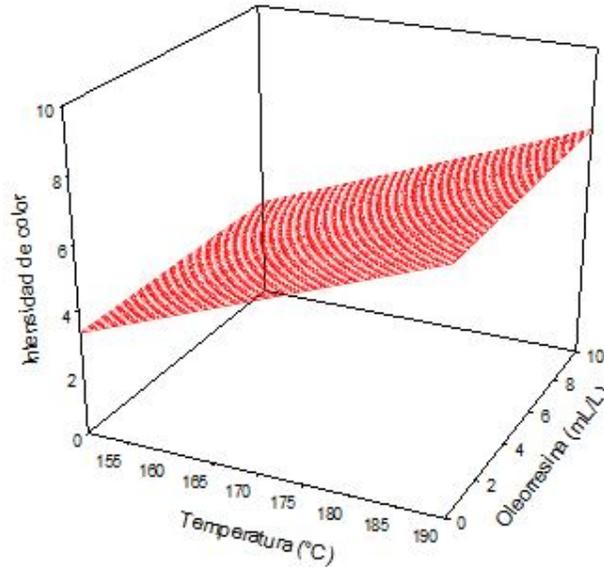


Figura 10: Superficie de respuesta para Intensidad de color.

Como se observa en la Figura 10, la variable temperatura tiene mayor influencia que la concentración de oleoresina en la intensidad de color de la muestra. Al aumentar la temperatura aumenta la intensidad del color, encontrando el valor óptimo (intensidad media) a los 160,5°C. Con mayor concentración de oleoresina también aumenta la intensidad del color, con una concentración óptima de 5,5 mL/L.

- Aceitosidad y aroma a especia

No fue posible ajustar las respuestas para aceitosidad y aroma a especia a un modelo, puesto que, eliminando las variables no significativas, no se logra obtener un valor de  $R^2$  mayor a 0,6. (Anexo 12).

- Sabor a especia y sabor residual a especia

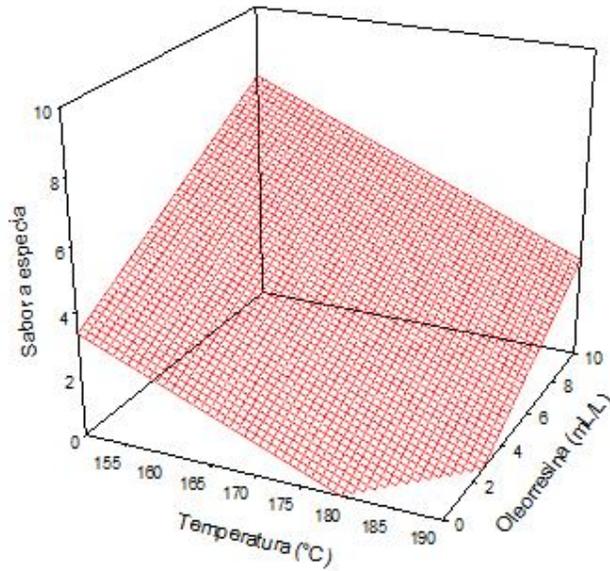


Figura 11: Superficie de respuesta para sabor a especia.

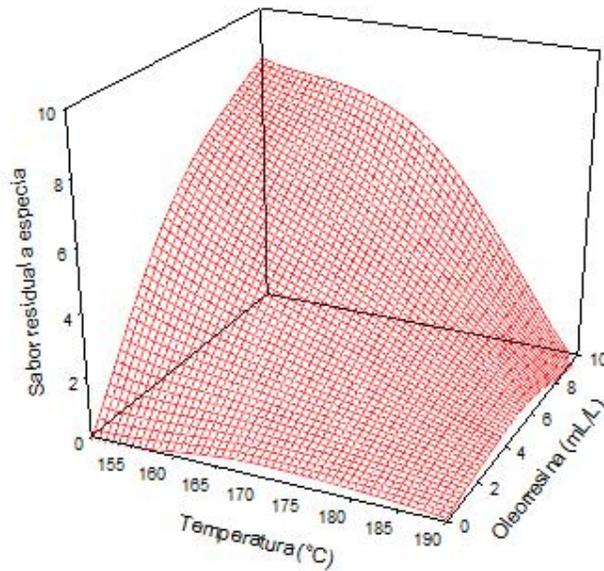


Figura 12: Superficie de respuesta para sabor residual a especia.

Ambas variables tienen un efecto significativo en el sabor y sabor residual a especia (Figura 11) (Figura 12). Con el aumento de la temperatura, disminuye el sabor y el sabor residual a especia. Este resultado tiene sentido, ya que a

mayor temperatura de fritura los compuestos aromáticos volátiles de la oleorresina emigran de la muestra. Por otra parte, indudablemente a mayor concentración de oleorresina mayor es el sabor y sabor residual a especia en la muestra. Conociendo estas dos tendencias se obtiene un punto óptimo, para ambos atributos, a una temperatura de 190°C y una concentración de oleorresina de 0mL/L (Anexo 12).

### 6.7.3. Optimización de múltiples respuestas

Incorporando todos los resultados a una mismo análisis se logra concluir que, si bien los aspectos sensoriales del producto cambian al agregar oleorresinas en el aceite de fritura, la calidad sensorial no se ve afectada. Por esta razón, la combinación óptima de concentración de oleorresina agregada y temperatura de fritura se centra en el menor nivel de furano en la muestra. Se reemplazó los valores del óptimo para minimizar furano en las ecuaciones sensoriales y así cuantificar la intensidad de color, el sabor y sabor residual a especia que tiene dicha muestra.

Tabla 20: Cuantificación de descriptores para el punto de mínima concentración de furano.

Ecuación	Puntaje sensorial en mínimo de furano (escala lineal de 10 cm)
Intensidad de Color = $-12,4644 + 0,104924 \cdot T$	3,6
Sabor a especia = $20,0882 - 0,111995 \cdot T + 0,444737 \cdot C$	6,8
Sabor residual a especia = $1,05749 - 0,00438312 \cdot T + 4,48941 \cdot C - 0,0232143 \cdot T \cdot C$	8,4

+ C = Concentración de oleorresina

+ T = Temperatura de fritura

Una sopaipilla frita a 153,1°C en una mezcla de aceite de maravilla con 8,6 mL/L de oleorresina de clavo de olor tendrá una concentración mínima de furano, una intensidad de color baja a intermedia, un sabor a especia medio-alto y un sabor residual a especia alto.

## 7. Conclusiones

- Se determinó la capacidad antioxidante de la oleorresina de orégano y de clavo de olor, estableciendo que la oleorresina de clavo de olor presenta una mayor capacidad de captar radicales. Se midió la termoestabilidad de ambas oleorresinas observándose una disminución en la capacidad antioxidante a medida que aumenta la temperatura.
- Se determinó la cantidad de aceite que absorben las sopaipillas con distintas combinaciones de tiempo y temperatura de fritura. Mientras aumenta la temperatura, menor es la absorción de aceite por parte del alimento.
- El panel compuesto por 10 jueces fue capaz de evaluar la calidad sensorial de las sopaipillas, sin encontrar diferencias entre las distintas muestras. Además, logró describir las características de las muestras mediante un perfil descriptivo.
- El diseño rotacional compuesto permitió obtener distintas condiciones de proceso para las sopaipillas (11 corridas), cuyas variables experimentales fueron temperatura de fritura (150 a 190°C) y concentración de oleorresina agregada al aceite de fritura (0 a 10 mL/L).
- Con una evaluación sensorial de calidad se determinó que todas las muestras, para ambas oleorresinas, presentan características típicas del producto sin importar la concentración de oleorresina agregada.
- Sólo fue posible optimizar el contenido de furano para la oleorresina de clavo de olor, con un mínimo en condiciones de 8,57 mL/L a 153,1 °C.
- Para la oleorresina de orégano sólo fue posible optimizar el atributo sensorial intensidad de color. Para la oleorresina de clavo de olor fue posible optimizar intensidad de color, sabor a especia y sabor residual a especia.

- Se consideró como óptimo general una muestra frita en una mezcla de aceite de maravilla con 8,57 mL/L de oleorresina y a una temperatura de 153,1°C, obteniendo una muestra con la mínima concentración de furano y que conserva la calidad sensorial del producto.

## 8. Bibliografía

AHUMADA A. 2011. "Clasificación de calidad sensorial de sopaipillas mediante visión computacional." Memoria de Ingeniero en Alimentos. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.

AMADIO C., MEDINA R., DEDIOL C., ZIMMERMANN M.E., MIRALLES S. 2011. "Aceite Esencial de Orégano: un Potencial Aditivo Alimentario." Revista FCA UNCUYO. Tomo 43. N° 1: 237-245. Mendoza, Argentina.

ANESE M., SUMAN M. 2013. "Mitigation strategies of furan and 5-hydroxymethylfurfural in food." Food Research International. Vol. 51: 257–264.

ANÓNIMO. 2007. "Etimologías de Sopaipillas." [En línea] <<http://etimologias.dechile.net/?sopaipilla> > [Consulta: 02 mayo 2013]

ARANGO O., PANTOJA D., SANTACRUZ L., HURTADO A. 2012. "Actividad Antioxidante del Aceite Esencial de Orégano (*Lippia origanoides* H.B.K) del Alto Patria." Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial. Vol. 10, N° 2: 79 – 86. Nariño, Colombia.

ARIZIO, O., CURIONI, A. 2003. Estudio Agroalimentario. Componente A: Fortalezas y debilidades del sector agroalimentario. Instituto Interamericano de Cooperación para la agricultura (IICA). Pág. 33. Argentina.

ARRAIZA, M. P. 2009. OCW: Open Course Ware. Uso Industrial de Plantas Aromáticas y Medicinales. Tema 7: Aceites esenciales. Universidad Politécnica de Madrid. Pág. 66. Madrid, España.

BAYDAR N., OZKAN G., SAGDIC O. 2004. "Total phenolic contents and antibacterial activities of grape (*Vitis vinifera* L.) extracts." Food Control. Vol. 15 (5): 335-339.

BECALSKI A., SEAMAN, S. 2005. "Furan precursors in food: A model study and development of a simple head space method for determination of furan." Journal of AOAC International, 88: 102-106.

BOISROBERT, C., STJEPANOVIC, A., OH, S., HUUB,L. 2010 "Ensuring Global Food Safety, Chapter 23: Processing Issues: Acrylamide, Furan and Trans Fatty Acids." 23, 395-400.

BOUCHON P. 2009. "Understanding Oil Absorption During Frying" Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Pontificia Universidad Católica de Chile. Vol. 57: 209-234. Santiago, Chile.

CERVATO, G., CARABELLI, M., GERVASIO, S., CITTERA, A., CAZZOLA, R., CESTARO, B. 2000. Antioxidant properties of oregano (*ohganum vulgare*) leaf extracts. Journal of Food Biochemistry. N°24. Pág. 453-465. Milán, Italia.

CREWS C., CASTLE L. 2006. "Some factors affecting the formation of furan in heated foods". Food Additives & Contaminants 23:3, 219-227.

CREWS C., CASTLE L. 2007. "A review of the occurrence, formation and analysis of furan in heat-processed foods." Food Science & Technology 18: 365-372.

DANA, D., SAGUY, S. 2006. "Review: Mechanism of oil uptake during deep-fat frying and the surfactant effect-theory and myth." Advances in Colloid and Interface Science. Vol. 128-130: 267-272. Rehovot, Israel.

DERRINGER, G., AND SUICH, R. "Simultaneous Optimization of Several Response Variables," Journal of Quality Technology, 12, (4): 214-219.1980.

ESTADOS UNIDOS PROGRAMA NACIONAL DE TOXICOLOGÍA. 1993. "Furan- IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans" Vol. 63: 393-407.

FATSECRET CHILE. [En línea] <<http://www.fatsecret.cl/calorías-nutrición/genérico/sopaipilla>> [Consulta: 10 mayo 2014]

GEBHARDT, S.E., R.H. MATTHEWS. 1988. Nutritive value of foods. USDA-HNIS, Home and Garden Bull. 72, U.S. Govern. Printing Office, Washington, DC, U.S.A., 72p.

GÜLÇINA I., ELMASTAS M., ABOUL-ENEIN H. Y. 2012. "Antioxidant activity of clove oil – A powerful antioxidant source." Arabian Journal of Chemistry. Vol. 5: 489–499.

JIROVETZ L., BUCHBAUER G., STOILOVA I., STOYANOVA A., KRASTANOV A., SCHMIDT E. 2006. "Chemical composition and antioxidant properties of clove leaf essential oil." Journal Agriculture Food Chemistry. 54(17):6303-6307.

KAMIMURA J. A., SANTOS E. H., HILL L. E., GOMES C. L. 2014. "Antimicrobial and antioxidant activities of carvacrol microencapsulated in hydroxypropyl-beta-cyclodextrin." LWT - Food Science and Technology. Vol.57(2): 701-709.

KIM K. W., THOMAS R. L. 2007. "Antioxidative activity of chitosans with varying molecular weights." Food Chemistry. Vol. 101 (1): 308-313.

LOCAS C. P., YALAYAN, V.A. 2004. "Origin and mechanistic pathways of formation of the parent furan- A food toxicant." Journal of Agricultural and Food Chemistry. 42, 6930-6836.

LOIZZO M., MENICHINI F., CONFORTI F., TUNDIS R., BONESI M., SAAB A., STATTI G., DE CINDIO B., HOUGHTON P., MENICHINI F.,

GIUSEPPE N. 2009. "Chemical analysis, antioxidant, antiinflammatory and anticholinesterase activities of *Origanum ehrenbergii* Boiss and *Origanum syriacum* L. essential oils." Food Chemistry, 117: 174–180.

MARIOTTI M., TOLEDO C., HEVIA K., GOMEZ J.P., FROMBERG A., GRANBY K., ROSOWSKI J., CASTILLO O., PEDRESCHI F. 2013." Are Chileans exposed to dietary furan?" Food Additives & Contaminants: Part A. [En línea].  
<http://dx.doi.org/10.1080/19440049.2013.815807> [Consulta: 22 Julio 2014].

MARIOTTI M., GRANBY K., FROMBERG A., RISUM J., AGOSIN R., PEDRESCHI F. 2012. "Furan Occurrence in Starchy Food Model Systems Processed at High Temperatures: Effect of Ascorbic Acid and Heating Conditions" Journal of Agricultural and Food Chemistry. Vol. 60: 10162-10169.

MARK, J., POLLIEN, P., LINDINGER, C. 2006. "Quantitation of furan and methylfuran formed un different precursor systems by proton transfer reaction mass spectrometry." Journal of Agricultural and Food Chemistry. Vol. 54: 2786-2793.

MORGAN M. 2009. "Essential oils & Herbs: Treatment of Intestinal Dybiosis." Mediherb. [En línea] < <http://www.mediherb.com.au/> > [Consulta: 04 mayo 2013].

MUÑOZ A., CASTAÑEDA M., BLANCO K., CARDENAS C., REYES J., KOUZNETSOV V., STASHENKO E. 2000. Composición y capacidad antioxidante de especies aromáticas y medicinales con alto contenido de timol y carvacrol. Scientia et Technica XIII. N° 33. Pág. 125-128.

NTP (National Toxicology Program). 1993. "Toxicology and carcinogenesis studies of furan (CAS No. 110-00-9) in F344/N rats and B6C3F1 mice (gavage studies)." NTP Technical Report No. 402. U.S. Department of

Health and Human Services, Public Health Service, National Institutes of Health, Research Triangle Park, NC.

NORMA ISO 11132. 2012. "Sensory analysis — Methodology — Guidelines for monitoring the performance of a quantitative sensory panel."

OLIVARES S., ZACARÍAS I., LERA L., LEYTON B., DURÁN R., VIO F. & MORÓN C. 2005. "Estado nutricional y consumo de alimentos seleccionados en escolares de la Región Metropolitana: línea base para un proyecto de promoción del consumo de pescado." *Revista Chilena de Nutrición*, Vol. 32, N°2.

ÖZCAN M. M., ARSLAN D. 2011. "Antioxidant effect of essential oils of rosemary, clove and cinnamon on hazelnut and poppy oils." *Departamento de Ingeniería de Alimentos, Facultad de Agronomía, Universidad de Selcuk. Food Chemistry*, Vol. 129: 171-174. Konya, Turquía.

PONCE, A., ROURA, S., DEL VALLE, C. y MOREIRA, M. 2008. Antimicrobial and antioxidant activities of edible coatings enriched with natural plant extracts: in vitro and in vivo Studies. *Postharvest Biology and Technology*. 49. 294-300.

RECETAS CHILENAS. 2004. "Las Sopaipillas." [En línea] <<http://www.recetaschilenas.com/>> [Consulta: 08 mayo 2013].

ROCHA N.E., GALLEGOS J.A., GONZÁLEZ R.F., RAMOS M., RODRÍGUEZ M.E., REYNOSO R., ROCHA A., ROQUE M.R. 2007. "Antioxidant effect of oregano (*Lippia berlandieri* v. Shauer) essential oil and mother liquors." *Food Chemistry*. Vol. 102: 330–335.

SAHIN S., SUMNU S.G. 2009. "Advances in Deep-Fat Frying of Foods." Taylor & Francis Group. Pág. 45-46. Boca Raton, Estados Unidos.

SOKMEN A., GULLUCE M., AKPULAT H., DAFERERA D., TEPE B., POLISSIOU M., SAHIN F. 2004. "The in vitro antimicrobial and antioxidant activities of the essential oils and methanol extracts of endemic *Thymus spathulifolius*." *Food Control*. Vol. 15 (8): 627- 634.

TEIXEIRA B., MARQUES A., RAMOS C., NENG N.R., NOGUEIRA J., SARAIVA J.A., NUNES M.L. 2013. "Chemical composition and antibacterial and antioxidant properties of commercial essential oils." *Industrial Crops and Products*. Vol. 43: 587–595.

VRANOVÁ J., CIESAROVÁ Z. 2009. "Furan in food- a review." *Czech J. Food Science*. Vol. 27. N°1:1-10. Bratislava, República Eslovaca.

WENZL T., LACHENMEIER D. W., GÖKMEN V. 2007. "Analysis of heat-induced contaminants (acrylamide, chloropropanols and furan) in carbohydrate-rich food." *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Vol. 389: 119–137.

WORANUCHA S., YOKSANA R. 2013. "Eugenol-loaded chitosan nanoparticles: I. Thermal stability improvement of eugenol through encapsulation." *Carbohydrate Polymers*. Vol. 96 (2): 578–585.

ZOLLER O., SAGER F., REINHARD H. 2007. "Furan in food: Headspace method and product survey." *Food additives and contaminants*. 24: 91-107.

## 9. Anexos

### 9.1. Anexo 1: Metodología para la medición de la capacidad antioxidante.

Se preparó una solución de DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) 40 mg/L en acetato de etilo, cuidando que el recipiente este cubierto de papel aluminio. Para cada muestra se realizó una batería de distintas concentraciones en acetato de etilo. Para el caso de las oleorresinas se testearon las soluciones a 100, 250, 500, 750 y 1000 mg/L, en el caso del aceite de maravilla 12, 16, 20, 24 mil mg/L, y para las mezclas 5, 10, 15, 20, 25 mil mg/L. Dichas concentraciones se seleccionaron considerando el rango lineal de la curva de inhibición. La solución reacción se preparó mezclando en un tubo de ensayo, 1 mL de solución de muestra con 2 mL de la solución de DPPH. Además de las soluciones de muestra a distintas concentraciones, se mezcló 1 mL de acetato de etilo con 2 mL de solución de DPPH, que corresponde al control. Luego se agitaron los tubos, se taparon con papel film y se dejaron a temperatura ambiente en un lugar exento de luz por 30 minutos. Transcurrido el tiempo, se midió la absorbancia en un espectrofotómetro (Shimadzu, UVmini-1240, Japón) a una longitud de onda de 517nm. Todas las mediciones se realizaron en triplicado.

9.2. Anexo 2: Tabla de valoración de calidad de sopaipillas con escala de Karlsruhe.

Características	Calidad Grado 1: Características Típicas			Calidad Grado 2: Deterioro Tolerable			Calidad Grado 3: Deterioro Indeseable		
	Excelente 9	Muy Buena 8	Buena 7	Satisfactoria 6	Regular 5	Suficiente 4	Defectuosa 3	Mala 2	Muy Mala 1
<b>Color</b>	Extremadamente natural, típico, específico, tostado homogéneo. Color miga natural, muy típico, naranja.	Muy natural, típico, algunas unidades con diferencias leves de color, algo tostadas o pálidas. Color miga natural, algo menos naranja.	Natural, típico, algo pálido u oscuro, algunas unidades con coloración algo desuniforme. Color miga naranja algo pálido.	Ligeramente alterado, pálido o tostado disperejo, Dorado algo artificial. Color miga naranja pálido o algo amarillo.	Alterado, muy pálido o muy tostada, unidades desuniformes entre ellas. Dorado Artificial. Color miga muy pálido o amarillo, atípico	Posee algunas manchas blancas. Muy oscuras o muy pálidas. Desequilibrado. Color miga muy pálido o muy oscura,	Muy desuniforme, atípico, con zonas quemadas o crudas. Color miga artificial, aun aceptable.	Superficie intensamente teñida. Totalmente atípico, muy oscuro Color miga muy artificial, muy atípica, alterada.	Color totalmente alterado. Inaceptable. Color miga totalmente alterada, atípica, inaceptable.
<b>Apariencia / Forma</b>	Bien lograda, perfecta. Superficie uniforme y lisa, Completamente bien conservada, simétrica, no dañada. Aceitosidad típica, moderada, no exudada.	Muy bien conservada, algunas unidades con bordes levemente modificados, superficie regular. Aceitosidad levemente aumentada, algo de exudación.	Bien conservada, algunas unidades algo modificadas. Superficie ligeramente regular. Algo aceitosas y exudadas.	Aún conservada, algunas unidades ligeramente modificadas, algunas grietas suaves, algo infladas o manchadas. Algunas unidades exudadas y aceitosas	Algo alterada, algo hundida, asimétrica. Algunas unidades con grietas más profundas, manchadas o infladas. Muy exudadas o muy aceitosas.	Muy hundida o agrietada. Muchas unidades dañadas, manchadas o infladas. Aceitosidad excesiva, alterada, aun aceptable	Muy alterada, Intensamente hundida, Muy atrofiadas, manchadas. Pérdida de forma. Exudación y aceitosidad excesiva, atípica.	Totalmente alterada, arrugada. Deforme. Aceitosidad muy atípica, excesiva o disminuida, muy alterada.	Completamente alterada. Aceitosidad y exudación inaceptable.
<b>Aroma</b>	Específico del producto, característico. Excepcionalmente e pronunciado, muy equilibrado.	Típico, suave, específico, armónico, Equilibrado, natural.	Específico, natural, algo suave o intenso, aún equilibrado.	Levemente perjudicado, Ligeramente plano, no redondeado, algo artificial.	Algo perjudicado, desequilibrado, plano. Leve olor a fritura, tostado.	Algo, atípico, perfumado, olor a humo, tostado o a fritura.	Claramente alterado, atípico, dañado. Completamente disminuido, algo rancio. Intenso a fritura o tostado.	Muy alterado, dañado, rancio, Nada típico.	Extraño, putrefacto, Francamente deteriorado.
<b>Sabor</b>	Muy específico del producto, armónico excepcionalmente e pronunciado. Muy equilibrado, típico y natural.	Específico completo, equilibrado, bastante natural.	Aún específico, natural equilibrado y típico. Algo suave o intenso.	Levemente perjudicado, plano, no redondeado, algo artificial. Levemente bajo o sobre el sabor típico.	Aceptable, poco armónico, algo desequilibrado, Artificial, graso, atípico.	Aún aceptable, muy aromatizado, tostado, graso, Amargo o insípido, Deficiente, algo rancio, añejo.	Alterado. Completamente disminuido, rancio, crudo, añejo, quemado, muy aceitoso.	Muy alterado, nada típico. Muy rancio, crudo, añejo, quemado.	Completamente alterado. Extraño, desagradable, putrefacto. Francamente deteriorado.
<b>Textura</b>	Excepcionalmente e buena, específica, típica, firme, grasitud equilibrada.	Muy buena, típica, firme, esponjosidad adecuada.	Buena, típica en general. Algo grasosa al tacto. Levemente blanda o dura.	Levemente alterada. Algo blanda o dura, grasosa al tacto y al degustar, algo seca. Algo aceitosas	Algo alterada, algo des uniforme, blanda o dura. Seca, aceitosas, añeja.	Alterada, des uniforme muy blandas o muy duras. Muy seca, muy grasosa, muy aceitosas.	Claramente alterada, modificada. Muy des uniforme extremadamente e blanda o dura. Atípica, añeja.	Extremadamente e alterada. Muy modificada, grasosa, seca, añeja, aceitosas. Nada típica.	Completamente alterada, deteriorada, grasitud excesiva.

9.3. Anexo 3: Hoja de respuesta para evaluación sensorial de muestras.

**Hoja de Respuesta**

**Test de Karlsruhe y Perfil Descriptivo para Sopaipillas**

Nombre:.....

Fecha:.....

Evalúe las dos muestras que se le presentarán con nota del 1 al 9 considerando los atributos descritos en la tabla Karlsruhe que se le facilitará.

Atributo/ Muestra	Muestra A	Muestra B
Color		
Apariencia/Forma		
Aroma		
Sabor		
Textura		

Comentarios:.....  
.....  
.....

A continuación, evalúe los productos cuidadosamente y marque con una línea vertical la intensidad percibida de cada atributo en la línea correspondiente.

**APARIENCIA**

Intensidad de color superficie:



**AROMA**

Aroma a especia:



## **SABOR**

Sabor a especia:

|-----|  
Ausente Muy intenso

## **TEXTURA**

Aceitosidad: Evaluar al tacto (presionar con índice) y en la boca

|-----|  
Nada aceitoso Muy aceitoso

## **SABOR RESIDUAL (después de tragar)**

Sabor residual a especia:

|-----|  
Ausente Muy intenso

**¡MUCHAS GRACIAS!**



9.4. Anexo 4: Tiempo de fritura para cada punto del diseño experimental.

Tabla 21: Diseño experimental con el tiempo de fritura correspondiente a cada temperatura.

Experimento	Concentración de Oleoresina (mL/L)	Temperatura de Fritura (°C)	Tiempo de Fritura (min)
1	5	170	3
2	1	156	3,3
3	1	184	2
4	0	170	3
5	5	150	3,5
6	10	170	3
7	9	156	3,3
8	5	190	1,5
9	5	170	3
10	5	170	3
11	9	184	2

9.5. Anexo 5: Gráfico capacidad antioxidante del aceite de maravilla, oleorresina de orégano y oleorresina de clavo de olor.

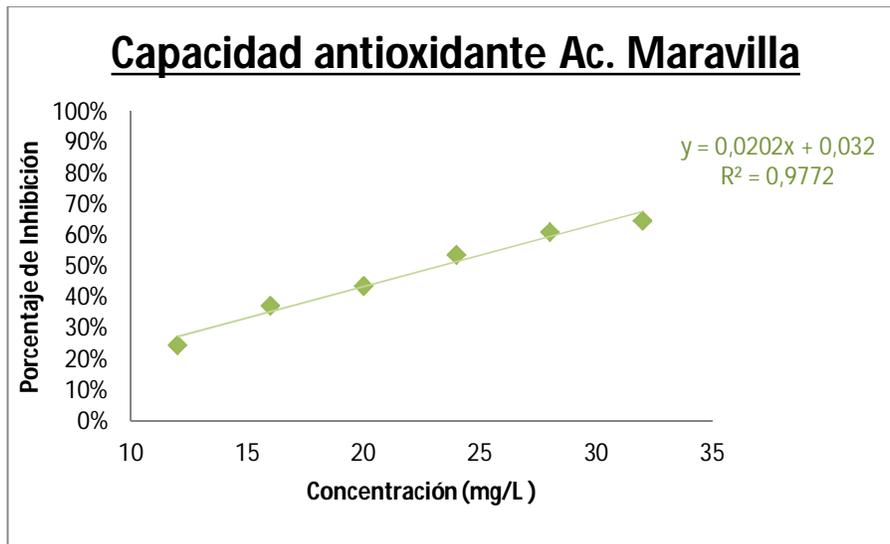


Figura 13: Capacidad antioxidante del aceite de maravilla.

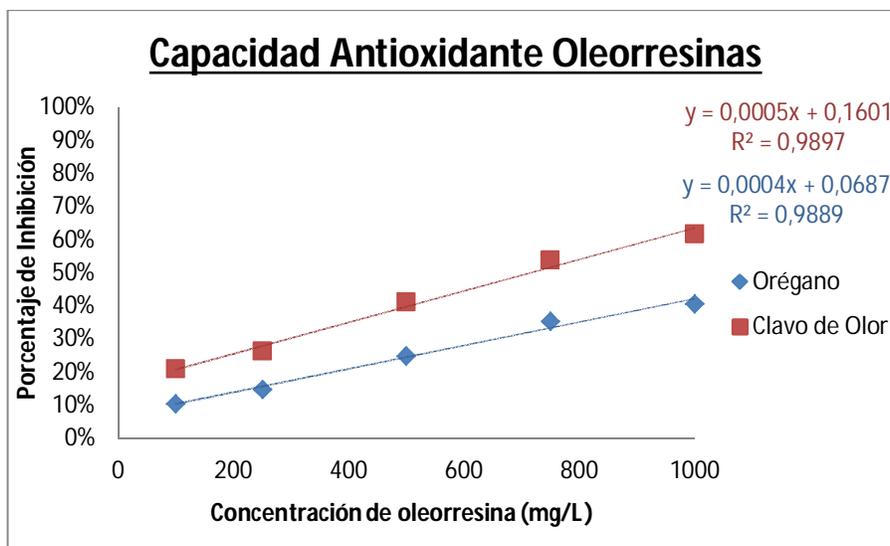


Figura 14: Capacidad antioxidante de oleorresina de clavo de olor y de orégano.

9.6. Anexo 6: Tabla de valoración de calidad de sopaipillas con escala de Karlsruhe.

Características	Calidad Grado 1: Características Típicas			Calidad Grado 2: Deterioro Tolerable			Calidad Grado 3: Deterioro Indeseable		
	Excelente 9	Muy Buena 8	Buena 7	Satisfactoria 6	Regular 5	Suficiente 4	Defectuosa 3	Mala 2	Muy Mala 1
<b>Color</b>	Muy típico, específico. Color amarillo proveniente del zapallo y un tostado justo. Perfecta.	Muy natural, típico, falta algo de tostado o algo muy tostadas. Casi perfecta.	Natural, típico, algo pálido u oscuro.	Ligeramente alterado, pálido o tostado.	Alterado, pálido o tostado.	Muy oscuras o muy pálidas. Desequilibrado.	Muy desequilibrado, atípico, quemada o no tostada.	Totalmente atípico, muy oscuro o demasiado pálida, color a masa cruda.	Color totalmente alterado. Inaceptable. Extremadamente Atípica.
<b>Aroma</b>	Muy característico a especia /sopaipilla, intensidad adecuada. Muy armónico en su conjunto. Muy equilibrado.	Característico a especia/sopaipilla, intensidad levemente suave o intenso. Armónico en su conjunto. Equilibrado.	Aún característico a especia/sopaipilla, intensidad algo suave o intenso. Aún armónico en su conjunto. Aún equilibrado.	Levemente perjudicado, Ligeramente plano o intenso. Algo desequilibrado, algo artificial.	Perjudicado, Plano o intenso. Desequilibrado, artificial.	Perjudicado, Ausente o muy intenso. Muy desequilibrado, muy artificial.	Claramente alterado, atípico, dañado. Completamente disminuido, intensidad excesiva.	Muy alterado, dañado. Nada típico.	Extraño, Francamente deteriorado.
<b>Sabor</b>	Muy característico a especia /sopaipilla, intensidad adecuada. Muy armónico en su conjunto. Muy equilibrado.	Característico a especia/sopaipilla, intensidad levemente suave o intenso. Armónico en su conjunto. Equilibrado.	Aún característico a especia/sopaipilla, intensidad algo suave o intenso. Aún armónico en su conjunto. Aún equilibrado.	Levemente perjudicado, Ligeramente plano o intenso. Algo desequilibrado, algo artificial.	Perjudicado, Plano o intenso. Desequilibrado, artificial.	Perjudicado, Ausente o muy intenso. Muy desequilibrado, muy artificial.	Claramente alterado, atípico, dañado. Completamente disminuido, intensidad excesiva.	Muy alterado, dañado. Nada típico.	Extraño, Francamente deteriorado.
<b>Textura</b> (en la boca)	Muy típica, firmeza muy adecuada. Aceitosidad muy equilibrada.	Típica, firmeza adecuada. Aceitosidad equilibrada.	Aún típica. Levemente aceitosa. Levemente blanda o dura.	Levemente alterada. Algo blanda o dura. Algo aceitosa o algo seca.	Algo alterada, blanda o dura. Seca o aceitosa. Algo añeja.	Alterada. Muy blanda o muy dura. Muy seca, muy aceitosa. Añeja.	Claramente alterada, Extremadamente blanda o dura. Atípica, muy añeja.	Extremadamente alterada. grasosa, seca, añeja, aceitosa. Nada típica.	Completamente alterada, deteriorada.
<b>Sabor residual</b> (sensaciones después de tragar)	Muy característico a especia /sopaipilla, intensidad adecuada. Aceitosidad muy equilibrada.	Característico a especia/sopaipilla, intensidad levemente suave o intenso. Aceitosidad equilibrada.	Aún característico a especia/sopaipilla, intensidad algo suave o intenso. Levemente aceitoso.	Levemente perjudicado, Ligeramente plano o intenso. Algo aceitoso o algo seco.	Perjudicado, Plano o intenso. Seco o aceitoso.	Perjudicado, Ausente o muy intenso. Muy desequilibrado, muy artificial. Muy seco, muy aceitoso.	Claramente alterado, atípico, dañado.	Muy alterado, dañado. Nada típico.	Extraño, Francamente deteriorado.

9.7. Anexo 7: Concentración de furano en muestras con oleorresina de orégano y de clavo de olor.

Tabla 22: Concentración de furano para el diseño experimental agregando oleorresina de orégano y de clavo de olor.

Experimento	Concentración de Oleorresina (mL/L)	Temperatura de Fritura (°C)	Concentración de Furano (ng/g*)	
			Orégano	Clavo de olor
1	5	170	5,47	9,41
2	1	156	2,95	2,45
3	1	184	1,00	4,16
4	0	170	2,60	5,87
5	5	150	5,65	0,92
6	10	170	3,00	10,35
7	9	156	5,15	1,82
8	5	190	1,95	6,14
9	5	170	0,00	13,02
10	5	170	0,00	6,28
11	9	184	1,80	1,5

\* Resultados relativos a base húmeda.

9.8. Anexo 8: Optimización del contenido de furano para muestras con oleorresina de orégano.

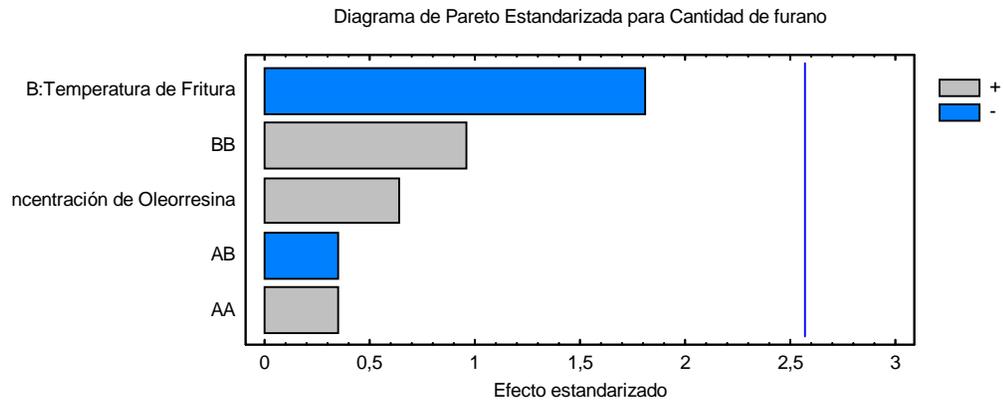


Figura 15: Diagrama de Pareto para furano.

9.9. Anexo 9: Optimización de la evaluación sensorial para muestras con oleorresina de orégano.

- Intensidad de color

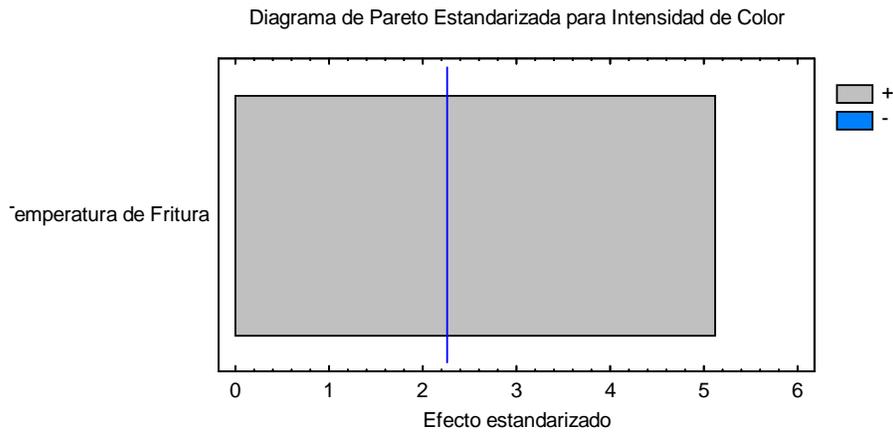


Figura 16: Diagrama de Pareto para intensidad de color.

- Aceitosidad

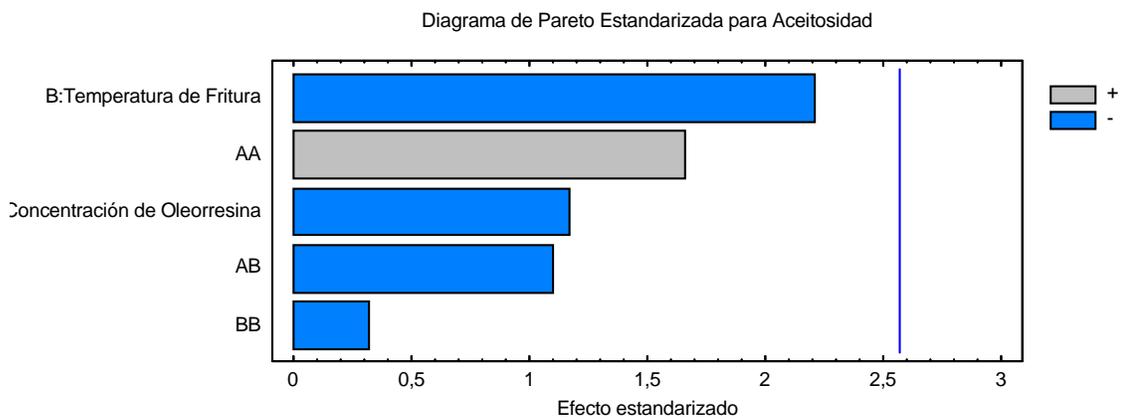


Figura 17: Diagrama de Pareto para aceitosidad.

- Aroma a especia

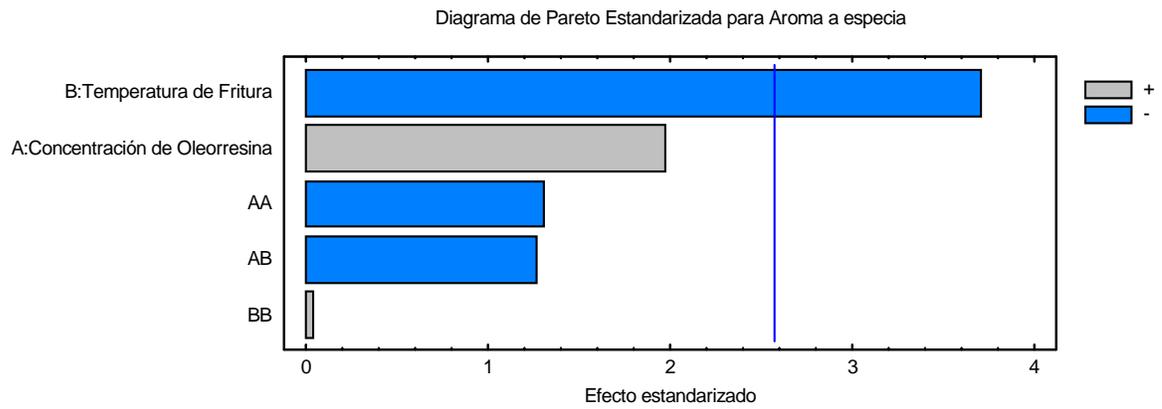


Figura 18: Diagrama de Pareto para aroma a especia.

- Sabor a especia

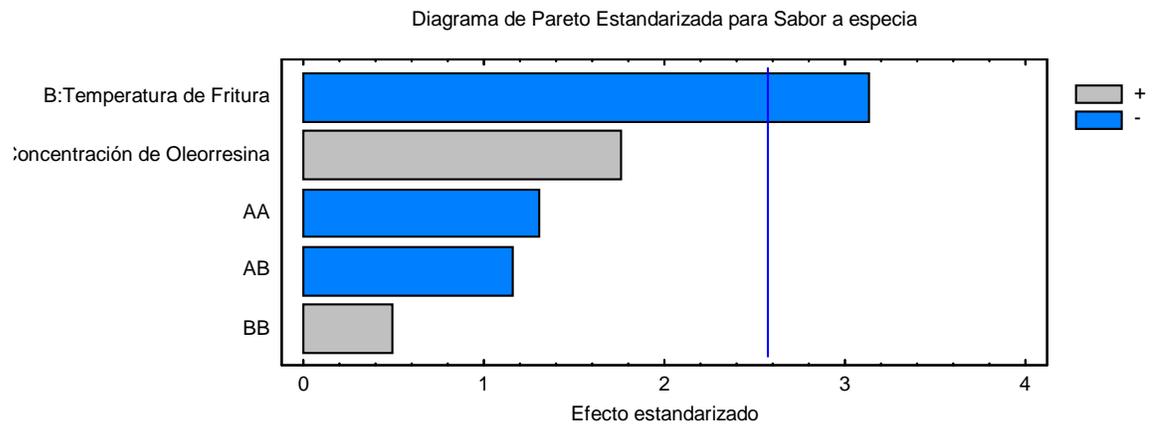


Figura 19: Diagrama de Pareto para sabor a especia.

- Sabor residual a especia

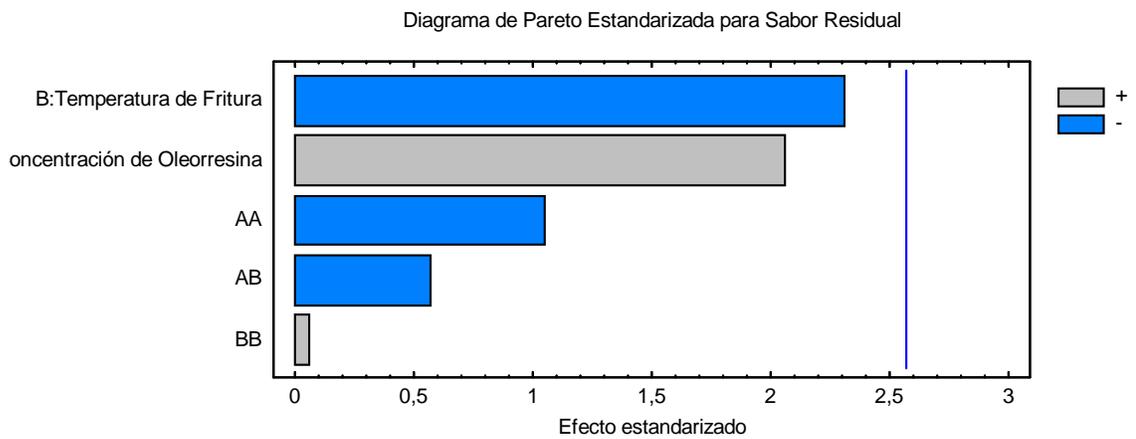


Figura 20: Diagrama de Pareto sabor residual a especia.

9.10. Anexo 10: Optimización del contenido de furano para muestras con oleorresina de clavo de olor.

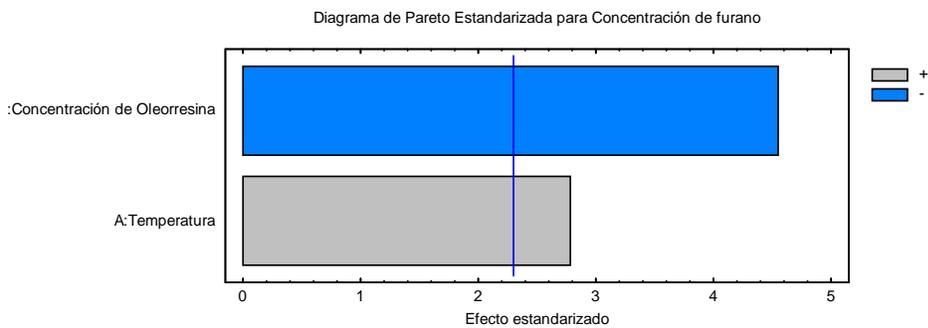


Figura 21: Diagrama de Pareto para Furano.

9.11. Anexo 11: Optimización de la evaluación sensorial para muestras con oleorresina de clavo de olor.

- Intensidad de color

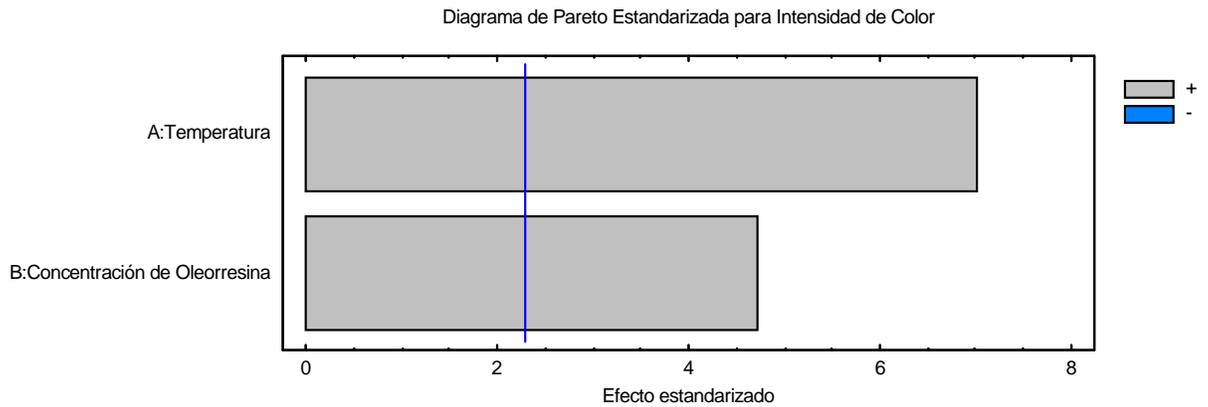


Figura 22: Diagrama de Pareto para intensidad de color.

- Aceitosidad

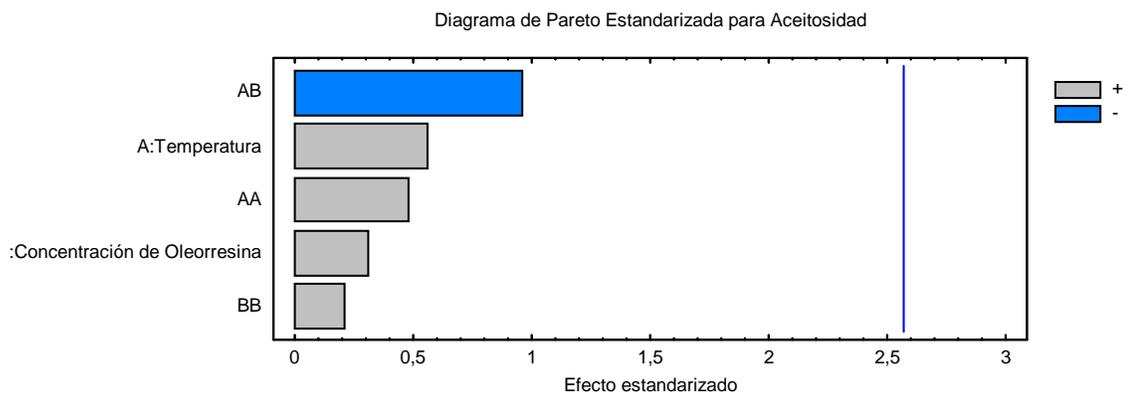


Figura 23: Diagrama de Pareto para aceitosidad.

- Aroma a especia

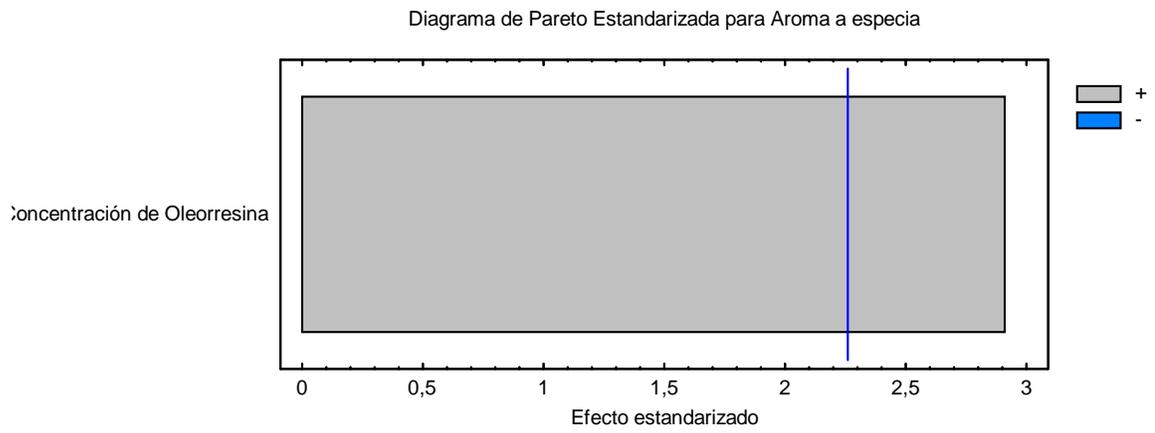


Figura 24: Diagrama de Pareto para aroma a especia.

- Sabor a especia

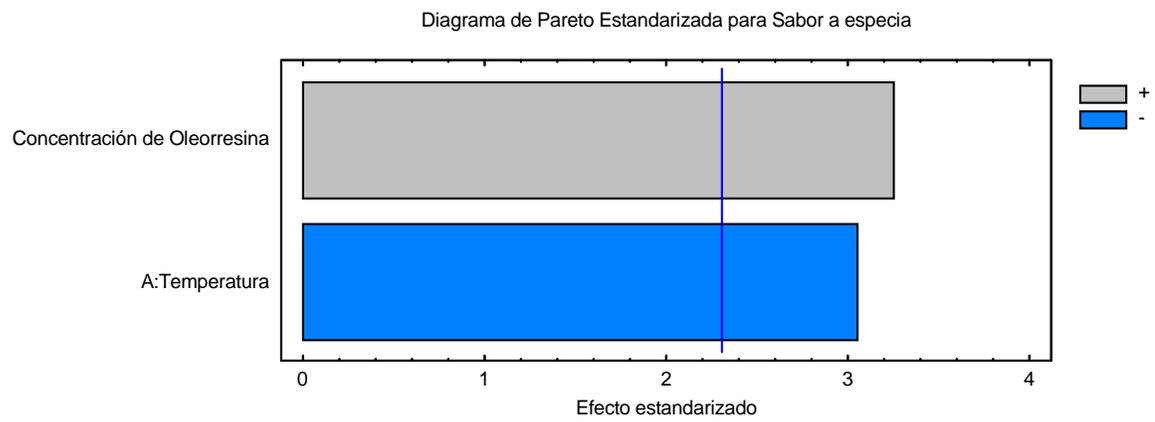


Figura 25: Diagrama de Pareto para sabor a especia.

- Sabor residual a especia

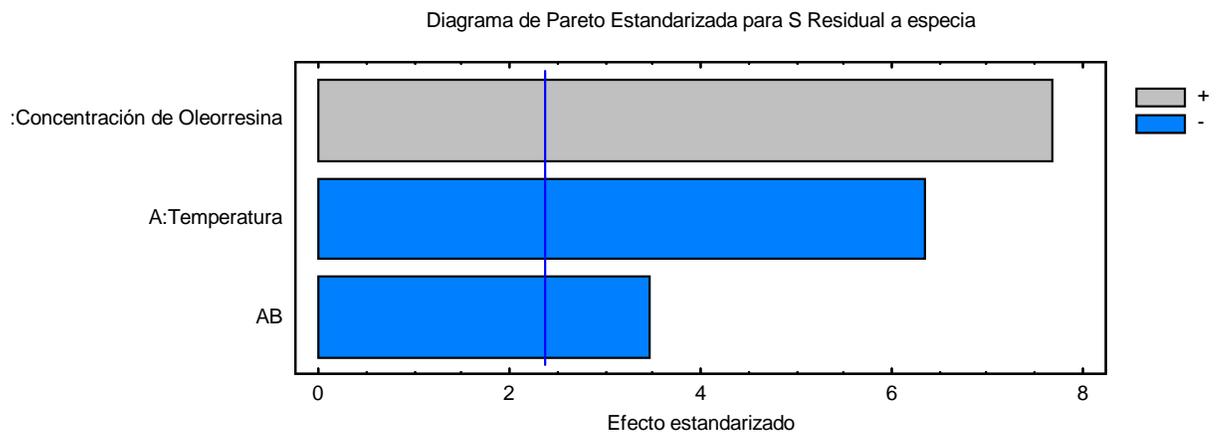


Figura 26: Diagrama de Pareto para sabor residual a especia.