

Estudio de un caso real sobre los cambios fisicoquímicos del aceite de palma crudo (*Elaeis guineensis*) durante la fritura de akara, albóndigas de pasta de alubia tradicionales, en Brasil*

A Real Case Study on the Physicochemical Changes in Crude Palm Oil (*Elaeis guineensis*) During the Deep-frying of Akara, Traditional Cowpea-paste Balls, in Brazil

CITACIÓN: Feitosa, S., Boffo, E. F., Batista, C. S. C., Velasco, J., Silva, C. S., Bonfim, R. & Almeida, D. T. Estudio de un caso real sobre los cambios fisicoquímicos del aceite de palma crudo (*Elaeis guineensis*) durante la fritura de akara, albóndigas de pasta de alubia tradicionales, en Brasil (Traductor Arenas, C.). *Palmas*, 41(1) 110-123.

PALABRAS CLAVE: akara, aceite de palma crudo, fritura, Fri-check, RMN, Testo.

KEYWORDS: Akara, crude palm oil, deep-frying, Fri-check, NMR, Testo.

* Traducido del original *A Real Case Study on the Physicochemical Changes in Crude Palm Oil (Elaeis guineensis) During the Deep-frying of Akara, Traditional Cowpea-paste Balls, in Brazil*. *Grasas Aceites* 70 (2), e305. doi: 10.3989/gya.0703182

©2019 CSIC. Este es un artículo de acceso abierto, es distribuido bajo los términos de Licencia con la Atribución 4.0 Internacional de Creative Commons (CC BY 4.0).

FEITOSA, S.

Facultad de Nutrición, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

BOFFO, E. F.

Departamento de Química Orgánica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

BATISTA, C. S. C.

Departamento de Química Orgánica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

VELASCO, J.

Instituto de la Grasa, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

SILVA, C. S.

Facultad de Nutrición, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

BONFIM, R.

Facultad de Nutrición, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

ALMEIDA, D. T.

Facultad de Nutrición, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
delia@ufba.br

Resumen

El objetivo de este estudio fue evaluar los cambios fisicoquímicos del aceite de palma crudo durante un caso real de fritura de akara, pasta de alubia con forma redondeada cocinada y vendida en la calle en Brasil. Akara fue preparada de acuerdo con las prácticas tradicionales. Se aplicó fritura discontinua en cinco días consecutivos, fritando cinco horas al día. La formación

de compuestos polares se evaluó mediante el método oficial IUPAC y a través de pruebas rápidas basadas en medidas de propiedades físicas, Testo 270 y Fri-check. Además, se aplicó espectroscopía ¹H-RMN para evaluar cambios fisicoquímicos. Los resultados mostraron que después de 15 horas de fritura el contenido de los compuestos polares totales (CPT) excedía el límite del 25 % establecido en la mayoría de las recomendaciones y regulaciones sobre aceites calentados. Este nivel fue alcanzado rápidamente debido al alto contenido de compuestos hidrolíticos detectados en el aceite fresco y al uso inapropiado de mezclas de aceite fresco y usado, utilizadas para la reposición de aceite. Las dos pruebas rápidas presentaron valores significativamente más bajos de CPT que el método oficial, probablemente debido a la elevada hidrólisis del aceite fresco. Por el contrario, los resultados de ¹H-RMN exhibieron cambios en la composición de ácidos grasos que fueron similares a los proporcionados por el análisis común de cromatografía de gases (CG). Se recomienda el uso de aceites de palma crudos de mejor calidad inicial y reposición únicamente con aceite fresco para mejorar la calidad de *akara*.

Abstract

The objective of this study was to evaluate the physicochemical changes in crude palm oil during a real case of deep-frying of *akara*, cowpea-paste balls, fried and sold in the streets of Brazil. Discontinuous frying over five consecutive days, using 5-h frying a day, was performed according to traditional practices. The formation of polar compounds was evaluated by the IUPAC official method and by quick tests based on measures of physical properties, Testo 270 and Fri-check. In addition, ¹H-NMR spectroscopy was applied to evaluate physicochemical changes. The results showed that after 15-h frying the total content of polar compounds (TPC) exceeded the limit of 25 % established in most of the recommendations and regulations on heated oils. Such a level was reached quickly due to the high content of hydrolytic compounds present in the fresh oil and to the inappropriate use of blends of fresh and used oil in the oil replenishment. The two quick tests presented significantly lower values for TPC than the official method, probably due to the elevated hydrolysis of the fresh oil. In contrast, ¹H-NMR results exhibited changes in the fatty acid composition which were similar to those provided by the common GC analysis. The use of crude palm oils of better initial quality and replenishment with fresh oil only are recommended to improve the quality of the oil absorbed by *akara*.

Introducción

Los aceites de palma se derivan del fruto de la palma (*Elaeis guineensis*) con una relación equilibrada de ácidos grasos saturados e insaturados: 40 % de ácido oleico (ácido graso monoinsaturado); 10 % de ácido linoleico (ácido graso poliinsaturado); 45 % de ácido palmítico y 5 % de ácido esteárico (ácidos grasos saturados). Es una fuente rica en fitonutrientes como tocotrienoles, tocoferoles, carotenoides, fitoesteroles, escualeno y coenzima Q10, todos los cuales presentan propiedades nutricionales y contribuyen a aportar la estabilidad oxidativa (Baharin *et al.*, 2011; Almeida *et al.*, 2013).

Varios estudios realizados a lo largo de más de 50 años han evaluado las propiedades fisicoquímicas y el rendimiento de fritura de aceite de palma (AP) refinado, blanqueado y desodorizado (Machado *et al.*, 2008; Koushki *et al.*, 2015; Aniolowska y Kita, 2016). Este es uno de los aceites más producidos y consumidos en el mundo. Es utilizado en más de 150 países (USDA, 2018). Sin embargo, los estudios sobre el aceite de palma crudo (APC), especialmente los relacionados con los cambios fisicoquímicos durante la fritura, son escasos (Felzenszwalb *et al.*, 2014; Almeida *et al.*, 2015; 2017; Correia *et al.*, 2017).

El APC ha sido utilizado en la región de Bahía durante siglos, después de que esclavos lo llevaron de

África a Brasil en el siglo XVI. Este APC es parte de la recreación de una sofisticada y extensa gastronomía bahiana y es, sin duda, uno de los principales aportes a la cocina brasileña, indispensable en varios platos típicos de este país (Almeida *et al.*, 2013).

Considerado como uno de los tesoros nacionales irremplazables de Brasil, *akara* es una pasta de alubia que se hace en dicha nación. Mujeres vestidas en trajes regionales, llamadas *bainas de acarajé* las preparan y venden en las calles. En su elaboración, las alubias (*Vigna unguiculata* L. Walp) son partidas, decortadas y maceradas en una pasta. Luego, se sazonan con cebolla rayada y sal, se les da forma de bola con una cuchara de madera y se fritan en APC (Rogério *et al.*, 2014; Feitosa *et al.*, 2015). El *akara* es rico en proteínas, una fuente de micronutrientes esenciales y una comida callejera barata y accesible a las personas económicamente desfavorecidas que a menudo la comen como plato principal (Feitosa *et al.*, 2015). Es preparado en las calles sin control de calidad. El momento de reemplazar la grasa se basa en la experiencia de la persona que lo cocina, que se basa en cambios fisicoquímicos observables, incluyendo cambios en el color, olor, gusto o sabor y liberación de humo.

La fritura profunda es un método de cocción que se caracteriza por el uso de altas temperaturas las cuales ocasionan procesos de degradación en el aceite debido a reacciones de polimerización, oxidación e hidrólisis. Estos llevan a cambios en las propiedades físicas, químicas y nutricionales del aceite. La formación de compuestos tóxicos y la reducción de los antioxidantes naturales compromete la esencia nutricional y los beneficios para la salud del aceite de fritura (Faladae *et al.*, 2017). En la mayoría de los países con regulaciones o recomendaciones sobre los aceites comestibles calentados a temperaturas de fritura, el nivel de degradación está limitado al 25 % (w/w) de compuestos polares totales (CPT) (Firestone, 2007), llamados así debido a su mayor polaridad en comparación con los triacilglicérols no alterados. En Bahía, se suele obtener APC de frutos que se han deteriorado debido a técnicas de cosecha y tratamientos agrícolas inapropiados (Almeida *et al.*, 2013). Cuando el fruto sufre daños, las lipasas endógenas y exógenas de origen microbiano entran en contacto con el aceite y catalizan la degradación hidrolítica (Sambanthamurthi *et al.*, 2000).

Considerando la relevancia del *akara* en Brasil y algunos estudios de fritura respecto a su APC, el objetivo de esta investigación fue evaluar los cambios fisicoquímicos de este durante la fritura del *akara* para conocer la calidad del aceite que se incorpora a la comida. Se realizó un estudio de seguimiento durante la fritura discontinua de la preparación del *akara*. Se evaluó la formación de compuestos polares siguiendo el método oficial IUPAC, y con pruebas rápidas basadas en la medición de propiedades físicas, Testo 270 y Fri-check. Adicionalmente, se aplicó una espectroscopia H-RMN para evaluar los cambios fisicoquímicos. Se evaluaron las pruebas rápidas y el método de espectroscopia para determinar su utilidad.

Materiales y métodos

Muestras de aceite

El *akara* fue preparado por una *baiana de acarajé* siguiendo las prácticas tradicionales (Rogério *et al.*, 2014). Se adquirió un volumen de 30 L de APC (una mezcla de fases líquidas y sólidas) obtenido mediante extracción industrial en la ciudad de Nazaré (Brasil) y acondicionado en latas de aluminio en el Mercado de San Joaquín, en la ciudad de Salvador (Brasil). El aceite fue homogeneizado por completo a 45 °C. Se filtró un volumen de 20 mL de aceite fresco en un filtro de fibra de vidrio, se protegió con nitrógeno y se almacenó en una botella de ámbar a -20 °C hasta el momento del análisis (Jorge y Gonçalves, 1998).

La preparación siempre se hizo al aire libre. El tiempo total de fritura fue de 5 h por día, y este proceso se realizó durante 5 días consecutivos. La fritura comenzó con 5 L de APC, calentados en una sartén esmaltada (10 L de capacidad; 46 y 26 cm de diámetro externo e interno, respectivamente; 13 cm de altura) durante 12 minutos con presencia de cebolla blanca (~60 g). Cinco unidades de masa cruda (bolas uniformes de 95 g cada una) fueron añadidas sucesivamente y fritadas en el APC (475 g/L de aceite). La temperatura varió de 143 a 188 °C al comienzo (día 1) y de 159 a 178 °C al final (día 5). El aceite fue decantado al acabar el día, filtrado caliente y almacenado a temperatura ambiente en una sartén esmaltada con tapa hasta el siguiente día. Se repitió el mismo procedimiento durante los cuatro días siguientes. El tiempo total de fritura fue de 25 h.

La reposición del aceite se realizó según las prácticas de la *baiana*. Se añadió aceite fresco en los días 1 y 2, mientras que en los días siguientes se utilizaron mezclas de aceite fresco y usado (Tabla 1).

Determinaciones analíticas

Carotenoides totales

Se analizó el contenido total de carotenoides mediante una espectrofotometría, según Rodríguez-Amaya y Kimura (2004). El análisis se realizó en triplicado.

Valor de peróxido (VP)

Se analizaron los peróxidos en triplicado siguiendo el método AOCS Cd 8b-90 (AOCS, 2003).

Índice de estabilidad oxidativa (OSI)

Se realizó el OSI para las muestras de aceite en triplicado con un dispositivo Rancimat, utilizando un modelo 743 (Metrohm CH-9101, Herisau, Suiza). Se pesaron tres gramos de aceite en el recipiente de reacción y se tomaron las medidas a 120 °C con un caudal de aire de 20 L/h (Läubli y Bruttel, 1986).

Compuestos polares totales

Método estándar. El contenido de CPT se determinó mediante una cromatografía de adsorción según Dobarganes *et al.* (2000) con ligeras modificaciones. Se fraccionó una solución de 0,5 g/mL en el solvente de elución en una columna de vidrio (150 mm de largo, 10 mm i.d.) llena con gel de sílice (tamaño de partícula 0,063-0,200 mm y malla de 70-230). El sílice se preparó utilizando 5 g en 10 mL del solvente de elución. El contenido de agua del gel de sílice se ajustó previamente al 5 %. El solvente de elución consistió en petróleo ligero (b.p. 40-60 °C) y dietiléter 94:6 (v/v). Se obtuvo una primera fracción, consistente en compuestos no polares, con 60 mL del solvente de elución. Posteriormente, esta fracción fue elucidada con 50 mL de dietiléter. El solvente fue evaporado en un evaporador rotativo y luego con una corriente de nitrógeno. El contenido total de compuestos polares se determinó gravimétricamente.

Testo 270. Las muestras se analizaron insertando el sensor Testo en el aceite caliente (45 °C). Las mediciones se tomaron después de 30 s. El sensor fue calibrado antes de los análisis.

Fri-check. Las mediciones Fri-check se realizaron a 52 °C siguiendo el procedimiento descrito por Osawa *et al.* (2012).

Composición de los compuestos polares

Las fracciones polares obtenidas con el método estándar fueron analizadas mediante una cromatografía de exclusión por tamaño de alto rendimiento (HPSEC) con detección del índice refractivo para determinar los polímeros de triacilglicerol (TGP), los dímeros de triacilglicerol (TGD), monómeros oxidados de triacilglicerol (oxTGM), diacilgliceroles (DG) y ácidos grasos libres (FFA), es decir, grupos de compuestos con diferente peso molecular según Dobarganes *et al.* (2000). Las fracciones polares se disolvieron en tetrahidrofurano a una concentración de 10 mg/mL y fueron analizadas mediante HPSEC. El cromatógrafo HPSEC estaba equipado con un inyector Rheodyne 7725i con un bucle de muestras de 10- μ L, una bomba HPLC Knauer 120 (Knauer, Berlín, Alemania) y un detector de índice refractivo Merck L-7490 (Merck, Darmstadt, Alemania). Se utilizaron dos columnas Å Ultrastyrigel 100 y 500 (25 cm x 0,77 cm d. i.) lleno de copolímeros de estireno-divinilbenceno porosos y altamente reticulados (5 μ m) (Agilent Technologies, Palo Alto, CA). Tetrahidrofurano a 1 mL/min fue la fase móvil.

Composición de ácidos grasos

La composición de ácidos grasos se determinó según el método del Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2005) para transformar las cadenas de ácido graso en ésteres metílicos de ácido graso (FAME) seguido de cromatografía de gas-líquido. Se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu, modelo 17A (Shimadzu gas, Japón), equipado con un inyector fraccionado/sin fracción, una columna capilar CP-Sil 88 (100 m x 0,25 mm d. i., 0,25 μ m de grosor de película) (CP 7420 Varian, EE. UU.) y un detector de ionización de llama (FID). Los análisis se obtuvieron utilizando un volumen de inyección de un μ L, una división de 1/40, He

Tabla 1. Volumen inicial y final (L) de aceite en la sartén y reabastecimiento durante la fritura discontinua de *akara*

		Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Aceite inicial		5	4 ^a	3,5 ^b	3,5 ^d	4 ^f
Reabastecimiento	Aceite fresco	2	3	1,5	-	-
	Aceite usado	-	-	1,3 ^c	1,5 ^c 0,7 ^c	2,3 ^e
Aceite final		4 ^a	5,6 ^b	4,8 ^d	4 ^f	5,2

^a aceite usado el día 1; ^b aceite usado el día 2; ^c mezcla de 3 L de aceite fresco con 2,1 L de aceite b; ^d aceite usado el día 3; ^e mezcla de 1 L de aceite fresco con 1,3 L de aceite d; ^f aceite usado el día 4. Según las prácticas de la *baiana*, el aceite se añadía cuando el volumen bajaba.

como gas portador a 1 mL·min⁻¹ y aplicando el siguiente programa de temperatura: la temperatura del horno se mantuvo a 45 °C durante 2 min, luego se aumentó a 165 °C a 20 °C min⁻¹ y se mantuvo durante 15 min, y luego se volvió a aumentar a 220 °C a 4 °C·min⁻¹ y se mantuvo durante 35 min. El inyector y el detector se establecieron a 250° C. Los análisis se realizaron en triplicado.

La cantidad absoluta de ácidos grasos individuales se calculó considerando que los ácidos grasos saturados no sufren cambios sustanciales durante la fritura comparados con los insaturados. Por lo tanto, las cantidades de estos últimos fueron corregidas asumiendo que la suma total de ácidos grasos saturados fue constante durante la fritura (Dobarganes y Pérez-Camino, 1988).

Adquisición espectral 1H-RMN

Las muestras de APC que se mantuvieron congeladas a -20 °C fueron descongeladas inicialmente a temperatura ambiente en la oscuridad y posteriormente vortexadas durante 30 s. Las muestras fueron preparadas en triplicado disolviendo 30 mg del APC en 600 µL de CDCl₃ (99,8 %) que contiene 1 % de TMS. El solvente fue de Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (EE. UU.). Todos los experimentos de RMN se registraron a 300 K utilizando un espectrómetro Varian Inova 500 operando a 11,7 T, equipado con una sonda de detección directa de 5-mm y observando ¹H a 500 MHz.

Se adquirieron los espectros 1H-RMN utilizando un ancho espectral de 5.998 Hz; 65.536 puntos de datos; ancho de pulso de 10,1 µs (90 °); retraso en la

relajación de 3,0 s; tiempo de adquisición de 10,9 s y 64 escaneos. El retraso en la relajación se determinó mediante mediciones de T₁ con la ayuda de la recuperación de la inversión de la secuencia de pulsos y cambiando los valores de *t* de 0,1 a 10 s. Los espectros se procesaron utilizando 32.768 puntos de datos y aplicando una ampliación de la línea exponencial de 0,3 Hz para mejorar la sensibilidad antes de la transformación de Fourier. Los espectros se escalonaron con precisión y se ajustaron a la línea de base. Para evaluar la reproducibilidad de las mediciones ¹H-RMN, se analizaron tres réplicas de cada muestra. La corrección de fases para cada espectro se realizó manualmente y la corrección de línea de base se aplicó a todo el rango espectral. Los cambios químicos en ¹H-RMN se refirieron a la señal TMS (a 0,00 ppm) utilizando el *software* ACD/NMR Processor (Academic Edition, v. 12,01, Advanced Chemistry Development Inc.).

También se calculó la cantidad absoluta de ácidos grasos individuales considerando que los ácidos grasos saturados no sufren cambios sustanciales durante la fritura, en comparación con los ácidos grasos insaturados (Dobarganes y Pérez-Camino, 1988).

Análisis estadísticos

Los análisis estadísticos se hicieron con SPSS 24. Todas las determinaciones analíticas se hicieron en triplicado. Se aplicó un análisis de regresión para evaluar las relaciones entre los parámetros de degradación química y física. El ajuste del modelo se juzgó por el coeficiente de determinación (*R*²). La correlación lineal se evaluó mediante la correlación de Spearman (*r*).

Se aplicó un ANOVA de un factor muestra por muestra para evaluar las diferencias entre el método estándar de compuestos polares, el Testo y las pruebas Fri-check. Las diferencias entre las medias se determinaron utilizando la prueba de Tukey. Para evaluar los cambios fisicoquímicos en el aceite durante el tiempo de fritura se aplicó un Modelo Lineal General (GLM) con mediciones repetidas. Las diferencias entre los pares de medias se determinaron mediante la prueba de Bonferroni. La significancia se estableció en $p < 0,05$.

Resultados y discusión

Caracterización del aceite fresco

Los resultados obtenidos para el aceite fresco se muestran en la Tabla 2. La composición de ácidos grasos y los niveles de carotenoides fueron típicos para el aceite de palma de *Elaeis guineensis*, que presenta una proporción de ácidos grasos saturados e insaturados de casi 50:50 % y un contenido de carotenoides de casi 600 mg/kg de aceite. Los contenidos de ácidos grasos individuales y carotenoides totales estaban dentro de los rangos encontrados en el *Codex Alimentarius* (2017) y los reportados anteriormente por los aceites de palma crudos de Brasil (Almeida *et al.*, 2013). El VP también corresponde con los valores normales para aceites crudos según el *Codex Alimentarius* (2017), que recomienda un máximo de 15 meq O_2 /kg de aceite. Los niveles de los compuestos polares fueron relativamente altos, pero comunes para el aceite de palma crudo (Almeida *et al.*, 2013).

Cambios fisicoquímicos en el aceite durante la fritura

Compuestos polares. El contenido total de compuestos polares (CPT) ha sido ampliamente utilizado para evaluar la calidad de los aceites de fritura. Corresponden a los productos formados durante las principales reacciones que tienen lugar durante la fritura. El CPT está compuesto de triacilglicerol polimerizados, triacilglicerol oxidados, diacilglicerol y ácidos grasos libres, es decir, compuestos formados mediante degradación térmica, oxidativa e hidrolítica, respectivamente (Dobarganes *et al.*, 2002).

Los cambios en los contenidos de CPT observados durante la fritura se muestran en la Tabla 3.

El contenido de CPT aumentó linealmente con el tiempo de fritura ($R^2 = 0,96$), según se observa en varios estudios sobre este tema (Olivero-David *et al.*, 2017). Sin embargo, no se encontró un incremento significativo entre el primer y segundo día de fritura, es decir, entre los aceites utilizados durante 5 y 10 h, respectivamente. Este hecho puede atribuirse a la adición de aceite fresco. Esta adición no solo causa un efecto de dilución en los productos de la degradación, sino también proporciona protección debido a la reposición de antioxidantes (Romero *et al.*, 1998). Después de 15 h de fritura, el APC excedió el límite del 25 % establecido en la mayoría de las recomendaciones y regulaciones de varios países (Firestone, 2007). Este hecho fue concomitante con la adición de una mezcla de aceite fresco y usado a partir del tercer día del estudio, lo cual enfatiza la importancia de reabastecer con aceite fresco.

En comparación con el método estándar, las dos pruebas rápidas, Testo 270 y Fri-check, proporcionaron niveles menores de CPT, entre 9,5 y 22,2 % y entre 5,2 y 16,7 %, respectivamente. Estas diferencias considerables con el método estándar pueden estar relacionadas con los niveles inusualmente altos de productos de hidrólisis que se encuentran en este tipo de aceite. Es bien sabido que la polimerización y la oxidación son las reacciones predominantes bajo condiciones de fritura. También ocurre hidrólisis, pero a un nivel mucho más inferior (Sebedio *et al.*, 1996). La calibración de las pruebas rápidas, incluyendo aquellas basadas en propiedades físicas, se suele realizar utilizando aceites vegetales refinados comunes que suelen obtenerse de las semillas oleaginosas. Los niveles de productos de la hidrólisis en estos aceites son mínimos en comparación con los que se encuentran en el aceite de palma y más específicamente en los aceites crudos, como el utilizado en el presente estudio. Como resultado, se calibran las pruebas rápidas para medir los cambios causados por los compuestos más abundantes que se forman durante la fritura, es decir, polímeros y triacilglicerol oxidados. A modo de ejemplo, el aporte de los productos de la hidrólisis a la viscosidad del aceite debería ser mucho menor que el producido por los compuestos de la polimerización, lo cual explicaría los bajos valores proporcionados por la prueba Fri-check.

Tabla 2. Caracterización fisicoquímica del aceite de palma crudo (APC) fresco

Composición de ácidos grasos (%)	CODEX	APC
C10:0	nd	nd
C12:0	nd-0,5	0,21 ± 0,03
C14:0	0,5-2,0	0,75 ± 0,07
C16:0	39,3-47,5	39,19 ± 0,00
C18:0	3,5-6,0	5,48 ± 0,07
C18:1	36,0-44,0	43,3 ± 3,7
C18:2	9,0-12,0	10,62 ± 0,00
C20:0	nd-1,0	0,07 ± 0,10
C18:13	nd-0,5	nd
Saturados		45,7 ± 0,1
Insaturados		54,3 ± 3,7
Carotenoides (mg/kg)		584,9 ± 5,0
VP (meq/kg)		4,8 ± 0,1
CPT (%)		15,2 ± 0,1
TGP (%)		nd
TGD (%)		nd
oxTGM (%)		1,3 ± 0,1
DG (%)		8,7 ± 1,2
AGL* (%)		5,2 ± 0,5
OSI ₁₂₀		4,8 ± 0,0

nd: no detectado; VP: valor de peróxido; CPT: total de compuestos polares; TGP: polímeros de triacilglicerol; TGD: dímeros de triacilglicerol; oxTGM: monómeros de triacilglicerol oxidados; DG: diacilgliceroles; AGL*: ácidos grasos libres y componentes polares menores; OSI₁₂₀: índice de estabilidad oxidativa a 120 °C. Los resultados expresan el valor medio ± la desviación estándar (n=3).

Tabla 3. Contenidos de los compuestos polares totales (CPT) determinados por el método estándar y estimado mediante Testo 270 y Fri-check en el APC durante la fritura

Tiempo de fritura (h)	CPT (%)	Testo 270 (%)	Fri-check (%)
0	14,0 ± 0,1 c	9,5 ± 0,5 b	5,2 ± 0,7 a
5	20,2 ± 1,5 c	11,5 ± 0,0 b	6,5 ± 0,6 a
10	20,1 ± 0,6 c	14,7 ± 0,7 b	7,0 ± 0,3 a
15	24,7 ± 0,2 c	17,5 ± 0,0 b	6,2 ± 0,6 a
20	27,5 ± 0,3 c	19,5 ± 0,5 b	7,9 ± 0,4 a
25	29,8 ± 0,7 c	22,2 ± 0,3 b	16,7 ± 1,4 a

Los resultados expresan el valor medio ± la desviación estándar (n = 3). Se aplicó ANOVA de un factor para la comparación de medias. Las diferencias se determinaron aplicando la prueba de Tukey. Las letras para cada muestra denotan diferencias significativas ($p < 0,05$).

A pesar de las diferencias en los niveles de CPT proporcionadas por las pruebas Testo y Fri-check, ambas pruebas mostraron fuertes correlaciones lineales con el método estándar ($r = 0,860$ para Testo 270 y $r = 0,947$ para Fri-check). Este hecho indica que las dos pruebas respondieron bien a los cambios fisicoquímicos que ocurren en el aceite durante la fritura. En un estudio anterior, Testo 270 también mostró una correlación lineal con el método estándar, pero la correlación presentada por Fri-check fue pobre (Almeida *et al.*, 2017). La principal diferencia entre el estudio anterior y este es que, en ese momento, se evaluaron una gran variedad de aceites de palma crudos para fritura (recolectados en cada punto de venta de *akara*), con diferentes contenidos de sólidos. Por lo tanto, puede ser que la baja correlación estuviera ligada con la heterogeneidad de las muestras analizadas.

La formación de los compuestos polares fue analizada mediante HPSEC en muestras seleccionadas y los resultados se observan en la Tabla 4. Si bien no se encontró ninguna diferencia significativa para el contenido de CPT entre los aceites utilizados para la fritura de 5 y 10 h, la proporción de componentes fue ligeramente diferente. Según lo esperado, los niveles de los compuestos de polimerización y oxidación fueron un poco mayores para la muestra de 10 h. De acuerdo con otros estudios, no se encontraron diferencias significativas para los compuestos de hidrólisis, es decir, DG y AGL, como consecuencia de la fritura (Sebedio *et al.*, 1996; Olivero-David *et al.*, 2017). Considerando que los niveles de los productos de la hidrólisis fueron altos en el aceite fresco, el límite de 25 % de CPT se alcanzó cuando las degra-

daciones térmicas y oxidativas no fueron elevadas, en comparación con los aceites refinados obtenidos de semillas oleaginosas. Este hecho es de interés desde el punto de vista nutricional porque los DG y los AGL son los mismos compuestos producidos en la digestión de grasas y, por lo tanto, no afectan el valor nutricional de los aceites.

Composición de ácidos grasos. Según lo esperado, la composición de ácidos grasos determinada por la cromatografía de gases (CG) (Tabla 5) mostró pérdidas considerables de ácidos grasos insaturados durante la fritura. Se detectaron pérdidas significativas incluso a las 5 h de fritura. Al final del estudio, las pérdidas de ácidos oleicos y linoleico fueron del 13 % y el 26 %, respectivamente. Mientras que las pérdidas relativas fueron mayores para el ácido graso poliinsaturado, el ácido oleico mostró una mayor reducción en las cantidades absolutas (5,6 g/100 g de aceite). Este hecho puede atribuirse al contenido mucho más alto de ácido oleico y, especialmente, a las interacciones entre las reacciones termooxidativas de los ácidos oleico y linoleico (Morales *et al.*, 2012).

Carotenoides. Una caída constante en los carotenoides ocurrió simultáneamente con la formación de compuestos de la degradación. Al final del estudio, el nivel de carotenoides estaba prácticamente agotado, cayendo de $584,9 (\pm 5,0) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a $21,5 (\pm 1,2) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, lo cual coincide con un informe previo (Correia *et al.*, 2017). Por lo tanto, debido a las pérdidas en estos componentes con propiedades antioxidantes, el aceite quedó parcialmente desprotegido después de 25 h de fritura.

Tabla 4. Formación de compuestos polares en el APC durante la fritura

Tiempo de fritura (h)	Total (%)	TGP (%)	TGD (%)	oxTGM (%)	DG (%)	AGL* (%)
0	15,2 ± 0,1 a	-	-	1,3 ± 0,1 a	8,7 ± 1,2 ab	5,2 ± 0,5 ab
5	20,2 ± 1,5 b	1,8 ± 0,2 a	0,7 ± 0,1 a	3,2 ± 0,2 b	8,7 ± 0,6 ab	5,7 ± 0,4 b
10	20,1 ± 0,6 b	2,3 ± 0,2 b	0,8 ± 0,0 a	4,6 ± 0,2 c	7,6 ± 0,3 a	4,7 ± 0,2 a
25	29,8 ± 0,7 c	6,1 ± 0,1 c	2,0 ± 0,1 b	6,4 ± 0,2 d	10,0 ± 0,3 b	5,3 ± 0,3 ab

Para las abreviaturas, véase la Tabla 1. Los resultados expresan el valor medio ± la desviación estándar ($n=3$). Se aplicó GLM con mediciones repetidas para comparar medias ($n = 3$). Las diferencias se determinaron aplicando la prueba de Bonferroni. Las letras para un grupo determinado de compuestos, denotan diferencias significativas ($p < 0,05$).

Tabla 5. Cambios en la composición de ácidos grasos* de APC durante la fritura

	0 h	5 h	10 h	15 h	20 h	25 h
Ácidos grasos						
C12:0	0,21 ± 0,03	0,21 ± 0,00	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,00	0,20 ± 0,00	0,20 ± 0,00
C14:0	0,75 ± 0,07	0,73 ± 0,00	0,73 ± 0,04	0,73 ± 0,00	0,72 ± 0,01	0,73 ± 0,00
C16:0	39,19 ± 0,00	39,35 ± 0,25	39,35 ± 2,20	39,38 ± 0,04	39,38 ± 0,43	39,37 ± 0,02
C18:0	5,48 ± 0,07	5,28 ± 0,02	5,30 ± 0,29	5,31 ± 0,00	5,33 ± 0,05	5,35 ± 0,01
C18:1	43,27 ± 3,70 a	39,09 ± 0,19 ab	39,09 ± 2,36 ab	38,40 ± 0,02 ab	38,11 ± 0,39 b	37,68 ± 0,06 b
C18:2t	-	0,51 ± 0,00	0,51 ± 0,03	0,51 ± 0,00	0,50 ± 0,00	0,49 ± 0,00
C18:2	10,62 ± 0,00 a	9,57 ± 0,04 b	9,22 ± 0,52 bc	8,79 ± 0,00 cd	8,36 ± 0,08 de	7,88 ± 0,01 e
C20:0	0,07 ± 0,10	0,13 ± 0,00	0,13 ± 0,01	0,08 ± 0,07	0,06 ± 0,06	0,06 ± 0,05
Saturados	45,70 ± 0,14	45,70 ± 0,52	45,70 ± 1,60	45,70 ± 0,32	45,70 ± 0,73	45,70 ± 0,27
Insaturados	53,89 ± 3,70 a	49,17 ± 0,19 ab	48,82 ± 2,42 b	47,70 ± 0,02 b	46,97 ± 0,40 b	46,05 ± 0,06 b

*Datos corregidos considerando que los ácidos grasos saturados permanecieron sin cambios durante la fritura. Los resultados expresan el valor medio ± la desviación estándar (n = 3). Se aplicó GLM con mediciones repetidas para comparar medias (n = 3). Las diferencias se determinaron aplicando la prueba de Bonferroni. Las letras diferentes para un grupo determinado de compuestos denotan diferencias significativas (p < 0,05).

Índice de estabilidad oxidativa. El índice de estabilidad oxidativa (OSI), determinado por la prueba Rancimat, es una medición ampliamente utilizada de la resistencia de los aceites a la oxidación bajo condiciones aceleradas, es decir, alta temperatura y disponibilidad de oxígeno. El OSI no proporciona información sobre el desempeño en fritura de los aceites exactamente debido a las diferentes condiciones y mecanismos de reacción involucrados en la prueba. No obstante, es una medida útil para evaluar varios aceites en un corto tiempo y para establecer un orden relativo de estabilidad oxidativa. A menos que el oxígeno no sea un factor limitante, el orden de estabilidad proporcionado por la prueba debería ser prácticamente el mismo que el obtenido a temperatura ambiente o moderada. Por lo tanto, el OSI puede utilizarse para conocer el comportamiento oxidativo de los aceites o alimentos que contienen grasa durante el almacenamiento (Velasco y Dobarganes, 2002). Adicionalmente, es una medida indirecta del equilibrio de antioxidantes/prooxidantes. De hecho, puede definirse como el tiempo necesario para agotar los antioxidantes por completo en las condiciones de prueba, es decir, cuando el aceite queda desprotegido y la oxidación se acelera. Según lo esperado, el OSI del aceite en este estudio bajó progresivamente durante la fritura como consecuencia de la acumulación de compuestos termooxidantes, los cuales aceleraron el proceso de degradación del aceite y de la pérdida gradual en los antioxidantes mencionada anteriormente (Figura 1). El OSI se redujo en 62,5 % al final del estudio de fritura.

Mediciones espectroscópicas de ¹H-RMN. La espectroscopia ¹H-RMN puede aplicarse para cuantificar las cadenas de ácidos grasos de triacilgliceroles y así estimar la composición de ácidos grasos (Barison *et al.*, 2010). La Figura 2 muestra los espectros obtenidos en el presente estudio. Las señales A y B corresponden al enlace de hidrógenos a β carbonilo carbono y a enlaces de hidrógeno a carbonos de metileno ubicados entre dos enlaces dobles (linoleato), respectivamente. Por lo tanto, las señales A y B se utilizan para determinar los ácidos grasos saturados y poliinsaturados, respectivamente. Además de la composición de ácidos grasos, el espectro ¹H-RMN también proporciona información sobre los productos de la degradación. Por ejemplo, los 1,2-diacilgliceroles se pueden estimar mediante los hidrógenos en las posiciones *sn*-3 y *sn*-2, proporcionados por las señales C y D, respectivamente. También es posible determinar los aldehídos del núcleo mediante la señal E, que corresponde al hidrógeno de los grupos formilo.

Figura 1. Cambios en el índice de estabilidad oxidativa (OSI) del aceite de palma crudo durante la fritura. Los resultados expresan el valor medio y las barras de error indican la desviación estándar (n = 3). Se aplicó GLM con mediciones repetidas para comparar medias (n = 3). Las diferencias se determinaron aplicando la prueba de Bonferroni. Las diferentes letras para un grupo determinado de compuestos denotan diferencias significativas ($p < 0,05$)

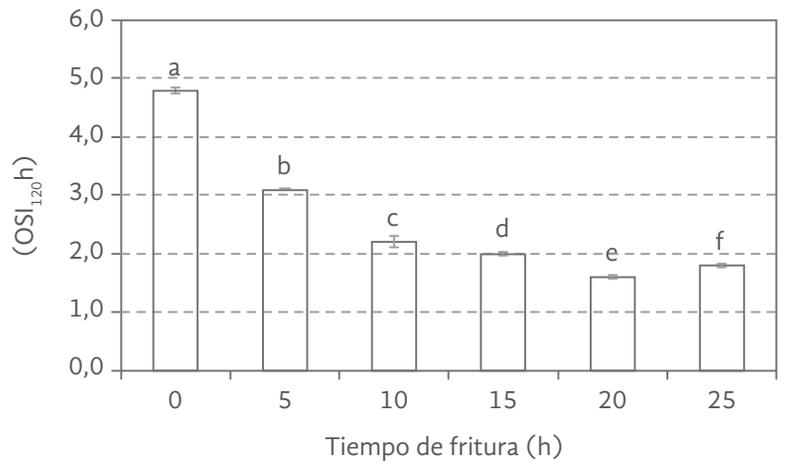


Figura 2. Espectro de ¹H-RMN del aceite de fritura utilizado. A: enlace de hidrógenos con β carbonilo carbono; B: enlace de hidrógenos a carbonos de metileno ubicados entre dos enlaces dobles (linoleato); C: CH₂OH (sn-3) de 1,2-diacilgliceroles; D: CHOCOR (sn-1) de 1,2-diacilgliceroles; E: n-aldehído formado durante el calentamiento

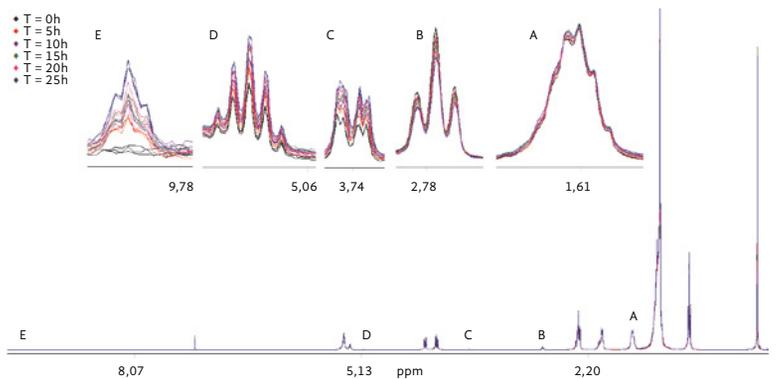


Tabla 6. Cambios en la composición de ácidos grasos* medidos mediante ¹H-RMN en el APC durante la fritura

	0 h	5 h	10 h	15 h	20 h	25 h
C18:1	40,51 ± 0,32 a	39,60 ± 0,43 b	39,00 ± 0,32 c	38,72 ± 0,18 de	38,30 ± 0,45 de	38,13 ± 0,37 f
C18:2	9,18 ± 0,50 a	8,48 ± 0,38 bc	8,24 ± 0,81 bc	7,50 ± 0,63 de	7,39 ± 0,57 de	6,80 ± 0,63 f
C18:3	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Saturados	50,31 ± 0,33	50,31 ± 0,61	50,31 ± 0,24	50,31 ± 0,49	50,31 ± 0,30	50,31 ± 0,43
Insaturados	49,69 ± 0,72 a	48,09 ± 0,62 b	47,24 ± 0,91 c	46,22 ± 0,71 d	45,69 ± 0,91 e	44,93 ± 0,53 f

* Datos corregidos considerando que los ácidos grasos saturados permanecieron sin cambios durante la fritura. Los resultados expresan el valor medio ± la desviación estándar (n = 3) nd = no detectado. Se aplicó GLM con mediciones repetidas para comparar medias (n = 3). Las diferencias se determinaron aplicando la prueba de Bonferroni. Las letras para un grupo determinado de compuestos denotan diferencias significativas ($p < 0,05$).

Los resultados para la composición de ácidos grasos en las muestras de aceite estimada mediante ^1H -RMN se mencionan en la Tabla 6. Se observó un aumento significativo en la señal A al final del proceso de fritura, lo que indica un crecimiento en los compuestos saturados. Aunque esta señal se utiliza normalmente para mostrar un aumento en los ácidos grasos saturados (Barison *et al.*, 2010), la formación de hidrógeno de metileno no significa necesariamente la formación de ácidos grasos saturados simples. Es sabido que la pérdida en los enlaces dobles ocurre simultáneamente con la formación de grupos funcionales que contienen oxígeno o en reacciones de condensación para formar compuestos de polimerización. En este aspecto, los resultados de Frankel *et al.* (1981) han mostrado que el metil oleato y el metil linoleato descompuestos térmicamente producían cerca del 77 % y el 67 % de los compuestos saturados, respectivamente.

Según lo esperado, con ^1H -RMN (Tabla 6) se observó una reducción progresiva en el ácido linoleico, que coincide con los resultados obtenidos por CG. En este aspecto, la reducción en la señal C con la fritura puede observarse en la Figura 2. El ácido oleico también se redujo de forma similar a lo observado por CG.

Conclusiones

Los resultados de este estudio muestran que el límite a los compuestos polares establecidos en la mayoría de las regulaciones y recomendaciones sobre grasas y aceites calentados se alcanzó cuando los compuestos de polimerización y oxidación aún eran bajos debido a los altos niveles de productos de la hidrólisis detectados en el aceite fresco. Las dos pruebas rápidas, Testo y Fri-check, difirieron del método oficial para detectar compuestos polares, probablemente debido, también, al alto nivel de hidrólisis en el aceite fresco. Adicionalmente, la espectroscopia ^1H -RMN puede ser una herramienta útil para estimar los cambios en la composición de ácidos grasos durante la fritura de forma rápida. Para mejorar la calidad del *akara*, se debería utilizar aceite de palma crudo de mejor calidad y cambiarse la preparación tradicional, utilizando aceite fresco únicamente para el reabastecimiento.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior (CAPES) por la beca que recibieron y a Associação das Baianas de Acarajé e Mingau (ABAM) Salvador-Bahia por su cooperación.

Referencias

- Almeida DT, Curvelo FM, Costa MM, Viana TV, Lima PC. 2017. Oxidative stability of crude palm oil after deep frying *akara* (Fried Bean Paste). *Food Sci. Tech-Brazil* 38, 142-147. <https://doi.org/10.1590/1678-457x.02217>
- Almeida DT, Nunes IL, Conde PL, Rosa RPS, Rogério WF, Machado ER. 2013. A quality assessment of crude palm oil marketed in Bahia, Brazil. *Grasas Aceites* 64, 387-394. <https://doi.org/10.3989/gya.118412>
- AOCS. 2003. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed. Champaign, USA, AOCS [AOCS Official Methods Ca 5a-40, AOCS, Cd 8b-90].

- Aniołowska M, Kita A. 2016. The effect of frying on glyceryl esters content in palm oil. *Food Chem.* 203, 95-103. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.028>
- Baharin BS, Latip RA, Man YC, Rahman RA. 2001. The effect of carotene extraction system on crude palm oil quality, carotene composition, and carotene stability during storage. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78, 851-855. <https://doi.org/10.1007/s11746-001-0354-4>
- Barison A, Silva CWP, Campos FR, Simonelli F, Lenz CA, Ferreira AG. 2010. A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through ¹H-NMR spectroscopy. *Mag. Reson. Chem.* 48, 642-650. <https://doi.org/10.1002/mrc.2629>
- Codex Alimentarius. 2017. Codex standard for named vegetable oils (Codex STAN 210-1999). Revisión 2017.
- Correia LCA, Feitosa S, Matos DB, Almeida DT. 2017. Efeito da fritura de acarajé na composição de carotenoides e atividade antioxidante de óleo de palma bruto. *B. Cent. Pesqui. Proc. A* 34, 1-10. <https://doi.org/10.5380/cep.v34i2.53184>
- Dobarganes MC, Pérez-Camino MC. 1988. Fatty acid composition: a useful tool for the determination of alteration level in heated fats. *Rev. Franc. Corps Gras* 35, 67-70.
- Dobarganes MC, Velasco J, Dieffenbacher A. 2000. Determination of polar compounds polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats. *Pure Appl. Chem.* 72, 1563-1575. <https://doi.org/10.1351/pac200072081563>
- Falade AO, Oboh G, Okoh AI. 2017. Potential health implications of the consumption of thermally-oxidized cooking oils - a Review. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 67, 95-105. <https://doi.org/10.1515/pjfn-2016-0028>
- Feitosa S, Korn MGA, Pinelli MS, Oliveira TRS, Boffo E, Greiner R, Almeida DT. 2015. Content of minerals and antinutritional factors in akara (Fried Cowpea Food). *IJFPT* 2, 43. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1456.1127>
- Felzenszwalb I, Mazzei JLC, Feitosa S, Aiub CF, Almeida DT. 2014. Toxicological assessment of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq.) used in deep frying of akara (cowpea paste finger food). *Grasas Aceites* 65, 1-8. <https://doi.org/10.3989/gya.086913>
- Firestone D. 2007. Regulation of frying fat and oil, in Erickson MD (Ed.) *Deep Frying: Chemistry, Nutrition and Practical Applications*. 2nd ed, American Oil Chemists' Society Press, Champaign, USA. 373-385.
- Frankel EN, Neff WE, Selke E. 1981. Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: VII. Volatile thermal decomposition products of pure hydroperoxides from autoxidized and photosensitized oxidized methyl oleate, linoleate and linolenate. *Lipids* 16, 279-285. <https://doi.org/10.1007/BF02534950>
- IAL. Instituto Adolfo Lutz. 2005. Óleos e gorduras, en IAL. (4ª ed.) Métodos físico-químicos para análise de alimentos. Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, 4-989.

- Jorge N, Gonçalves AG. 1998. Comportamento do óleo de girassol, com alto teor de ácido oléico em termoxidação e fritura. *Food Sci. Tech-Brazil* 18, 335-342. <https://doi.org/10.1590/S0101-20611998000300015>
- Koushki M, Nahidi M, Cheraghali F. 2015. Physico-chemical properties, fatty acid profile and nutrition in palm oil. *JPS* 6, 117-134. <https://doi.org/10.22037/jps.v6i3.9772>
- Läubli MW, Bruttel PA. 1986. Determination of the oxidative stability of fats and oils: Comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the Rancimat method. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63, 792-795. <https://doi.org/10.1007/BF02541966>
- Loganathan R, Subramaniam KM, Radhakrishnan AK, Choo Y, Teng K. 2017. Health-promoting effects of red palm oil: evidence from animal and human studies. *Nutr. Rev.* 75, 98-113. <https://doi.org/10.1093/nutrit/nuw054>
- Machado ER, Dobarganes MC, Abrantes SMP. 2008. Palm and soybean oils alterations in the discontinued frying of potatoes. *Food Sci. Tech-Brazil* 28, 786-792. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612008000400004>
- Morales A, Marmesat S, Dobarganes MC, Márquez-Ruiz G, Velasco J. 2012. Formation of hydroperoxy-, keto- and hydroxy-dienes in FAME from oils: Influence of temperature and addition of α -tocopherol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 89, 675-684. <https://doi.org/10.1007/s11746-011-1961-2>
- Olivero-David R, Mena C, Sánchez-Muniz FJ, Pérez-Jiménez MA, Holgado F, Bastida S, Velasco J. 2017. Frying performance of two virgin oils from *Cornicabra* olives with different ripeness indices. *Grasas Aceites* 68, e223. <https://doi.org/10.3989/gya.0666171>
- Osawa CC, Gonçalves LAG, Gumerato HF, Mendes FM. 2012. Study of the effectiveness of quick tests based on physical properties for the evaluation of used frying oil. *Food Control* 26, 525-530. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.01.008>
- Rodriguez-Amaya DB, Kimura M. 2004. *Harvestplus handbook for carotenoid analysis (HarvestPlus Technical Monograph Series 2)*. International Food Policy Research Institute, Washington.
- Rogério WF, Greiner R, Nunes IL, Feitosa S, Furtunato DMN, Almeida DT. 2014. Effect of preparation practices and the cowpea cultivar *Vigna unguiculata L. Walp* on the quality and content of *myo*-inositol phosphate in *akara* (fried bean paste). *Food Sci. Tech-Brazil* 34, 243-248. <https://doi.org/10.1590/fst.2014.0040>
- Romero A, Cuesta C, Sánchez-Muniz J. 1998. Effect of oil replenishment during deep-fat frying of frozen foods in sunflower oil and high-oleic acid sunflower oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75, 161-167. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0028-5>
- Sambanthamurthi R, Sundram K, Tan Y-A. 2000. Chemistry and biochemistry of palm oil. *Progr. Lipid Res.* 39, 507-558. [https://doi.org/10.1016/S0163-7827\(00\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S0163-7827(00)00015-1)

Sebedio JL, Dobarganes MC, Márquez G, Wester I, Christie WW, Dobson G, Zwobada F, Chardigny JM, Mairrot Th, Lahtinen R. 1996. Industrial production of crisps and pre-fried French fries using sunflower oils. *Grasas y Aceites* 47, 5-13. <https://doi.org/10.3989/gya.1996.v47.i1-2.836>

USDA. 2018. Oilseeds: World Markets and Trade. *United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service, Office of Global Analysis*. World Agricultural Outlook Board, USDA. [Online]. Available: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>

Velasco J, Dobarganes C. 2002. Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104, 661-676. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200210\)104:9/10<661::AID-EJLT661>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<661::AID-EJLT661>3.0.CO;2-D)



**Eggersmann
BACKHUS**

**DISEÑO
PLANTAS DE
COMPOSTAJE**

- Presupuestos
- Obras Civiles
- Determinación de Equipos
- Cubiertas

**COMPOSTING
ABONO VERDE**

▶ www.avcomposting.com ▶ info@avcomposting.com
▶ www.eggersmann-recyclingtechnology.com
▶ Cel: 315 380 36 19