

Estabilidad oxidativa del aceite de soya con adición de antioxidante de Isaño (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón) durante la fritura de papas

Oxidative stability of soybean oil with antioxidant addition of Isaño (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón) during potato frying

Marienela Calsin Cutimbo^{1,2}, Juan Marcos Aro Aro^{1,2}, Zulli Lisbeth Tipacti Vivanco^{2,3}

¹Departamento de Agroindustrias, ¹Facultad de Ciencias Agrarias, ²Universidad Nacional del Altiplano, Av. Ejercito 329, Casilla 241, Puno, Perú. ²Departamento de Ingeniería de Alimentos, ³Universidad Nacional del Callao, Lima, Perú. correspondencia e-mail: jmaro@unap.pe

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Artículo recibido 28-09-2016
Artículo aceptado 13-12-2016
On line: 20-12-2016

PALABRAS CLAVES:

Oxidación lipídica,
fritura profunda,
papas,
soya.

ARTICLE INFO

Article received 28-09-2016
Article accepted 13-12-2016
Online: 20-12-2016

KEY WORDS:

Lipid oxidation,
deep frying,
potatoes,
soy.

RESUMEN

El objetivo fue evaluar la estabilidad oxidativa del aceite de soya con adición de antioxidante de isaño (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón) y TBHQ durante la fritura de papas, analizados en tiempos de 0, 1,5, 2,5 y 3,5 horas a 180 °C[±]10°C, con intervalos de fritura de papas cada 30 min realizando ocho eventos de fritura. Para evaluar se realizaron pruebas de índices de peróxido, acidez, dienos y trienos. Durante la fritura las muestras de aceite de soya con adición de extracto Isaño presentó menor formación de dimero y trimeros comparados con la muestra de aceite de soya con TBHQ, indicando mayor efecto protector en la estabilidad oxidativa del aceite de soya durante fritura, sin embargo, esta muestra presento mayor correlación en comparación a las muestras de aceite con adición de extracto de Isaño, debiéndose a la presencia restos de azúcares en dichos extractos. Los indicadores de índice de peróxido y porcentaje de ácidos grasos libres no mostraron ser parámetros muy fiables para determinar la estabilidad oxidación del aceite de fritura.

ABSTRACT

The objective was to evaluate the oxidative stability of soybean oil with the addition of antioxidant of isaño (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón) and TBHQ during potato frying, analyzed at 0, 1,5, 2,5 and 3,5 hours At 180 °C + 10 ° C, with frying intervals of potatoes every 30 minutes, performing eight frying events. To evaluate, peroxide, acidity, dienes and trienes were tested for indices. During the frying, soybean oil samples with the addition of extract Isaño showed less formation of dimer and triers compared to the sample of soybean oil with TBHQ, indicating greater protective effect on the oxidative stability of soybean oil during frying, without However, this sample showed a higher correlation compared to the oil samples with the addition of Isano extract, due to the presence of residues of sugars in said extracts. The peroxide index and free fatty acid percentage indicators did not prove to be very reliable parameters for determining the oxidation stability of the frying oil.

INTRODUCCIÓN

Desde hace mucho tiempo el hombre ha tenido que afrontar los problemas derivados de las reacciones de oxidación lipídica, es así que los aceites vegetales con mayor contenido de ácidos grasos poliinsaturados son más susceptibles a la oxidación, estas reacciones son las principales razones del deterioro de los aceites y grasas comestibles durante el almacenamiento o tratamiento térmico como la fritura, produciendo olores a rancio, sabores desagradables y decoloración, disminuyendo la calidad y seguridad nutricional debido a sus productos de degradación (Languerre et al. 2007).

A fin de superar los problemas de oxidación de los aceites y grasas se vienen utilizando antioxidantes sintéticos como el hidroxitolueno butilado (BHT), hidroxianisol butilado (BHA) y butilhidroquinona terciaria (TBHQ), que se añaden a los aceites para estabilizar la degradación oxidativa durante el almacenamiento y la fritura (Sikwese & Duodu, 2007). Sin embargo, desde el punto de vista de la seguridad alimentaria los antioxidantes sintéticos están sujetos a constantes cuestionamientos y restricciones dado a que se ha reportado que serían carcinogénicos (Ito, et al. 1996). Es así que los antioxidantes naturales se cree que son más seguros que los sintéticos (Farhoosh y Tavassoli-Kafrani, 2010). Los antioxidantes naturales son aquellas que provienen principalmente de plantas en forma de compuestos fenólicos (). Estos compuestos constituyen uno de los principales grupos de compuestos que actúan como antioxidantes primarios o terminadores de radicales libres (Kumaran & Karunakaran, 2007), debido a la capacidad de sus grupos hidroxilos de captar radicales libres, teniendo la capacidad de retardar la degradación oxidativa de los lípidos y mejorando la calidad y el valor nutricional de los alimentos (Amarowicz, Pegg, Rahimi-Moghaddam, Barl, & Weil, 2004). Se menciona que los antioxidantes naturales que estabilizan la oxidación de lípidos son los tocoferoles,

la vitamina C y polifenoles (Laguerre et al., 2007). Además muchos trabajos de investigación señalan que las pérdidas de antioxidantes naturales en el aceite durante la fritura son relativamente pequeñas ya que su volatilidad es mucho menor que los antioxidantes sintéticos comunes (Pokorny et al. 2005).

Se ha informado que la isaño (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón) es una buena fuente de compuestos fenólicos responsables de la capacidad antioxidante (Campos et al., 2006). Los tubérculos de coloración morada presentan valores más altos de compuestos fenólicos y capacidad antioxidante, pero más bajos en carotenoides, estudios anteriores demostraron que la capacidad antioxidante se atribuye principalmente a cantidades altas de compuestos fenólicos que a los carotenoides (Chirinos et al., 2006). Es por esto que en la presente investigación planteamos evaluar la estabilidad oxidativa del aceite de soya con adición de antioxidante de isaño (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón) durante la fritura de papas

MATERIALES Y MÉTODOS

Extracción del antioxidante de Isaño

Se obtuvo extracto antioxidante de Isaño *Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón. Las muestras fueron proporcionadas por el Centro Internacional de la papa (CIP)-Perú. Las muestras fueron recepcionadas, luego lavadas, congeladas y liofilizadas. Luego se procedió a utilizar el proceso de extracción optimizado por Chirinos et al. (2007). Para la preparación del extracto se pesó 50 g. de muestra y se colocó en un matraz de 5000 ml de capacidad, luego se le añadió 3000 ml de una mezcla de solventes de metanol: acetona: agua (en relación 45: 45: 10, v/v/v), el conjunto se dejó agitando constantemente durante 60 minutos a temperatura ambiente (aprox. 25°C), se centrifugó las muestras a 4000 rpm x 10 minutos, separando el sobrenadante (S1) de la torta. Se realizó una segunda extracción, la torta se colocó en el matraz

de 5000 ml de capacidad, donde se añadió 1500 ml de la mezcla de solventes, el conjunto se dejó agitando constantemente durante 15 minutos a temperatura ambiente (aprox. 25°C), se centrifugó las muestras a 4000 rpm x 10 minutos, separando el sobrenadante (S2) de la torta. Los sobrenadantes (S1) y (S2) se juntaron y fueron concentrados al vacío ($\leq 40^\circ\text{C}$) y luego fueron resuspendidos en etanol.

Experimento

Se evaluó la estabilidad oxidativa del aceite de soya con adición de antioxidante de Isaño (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón) y TBHQ durante la fritura de papas, analizados en tiempos de 0, 1,5, 2,5 y 3,5 horas a $180^\circ\text{C} + 10^\circ\text{C}$. Para el experimento se adicionó 200 ppm de compuestos fenólicos totales de los extractos antioxidantes de Isaño en 300 ml de aceite de soya, luego se mezcló vigorosamente. Para cada experimento se vertió el aceite en una placa metálica calentando a $180 + 5^\circ\text{C}$ durante 3.5 horas, durante ese tiempo se realizaron fritura de 30 g de papas por 5 min en intervalos de 30 minutos. Las papas utilizadas fueron peladas, cortadas en barras cubicas (3 x 3 x 1.5 cm) y lavadas con agua. No se hizo reposición de aceite de soya durante la fritura. Paralelamente se evaluó la estabilidad oxidativa del aceite de soya con adición antioxidante butilhidroquinona terciaria (TBHQ) a 200 ppm y una muestra control (sin adición de antioxidante) denominando blanco en aceite de soya bajo las mismas condiciones de estudio. Durante la evaluación de estabilidad oxidativa del aceite de soya con adición de antioxidante de Isaño se evaluó el índice de peróxido, porcentaje de ácidos grasos libres, dienos y trienos conjugados.

Determinación de índice de peróxido.

Se utilizó el método reportado por la AOAC, (1995). El método permite evaluar la cantidad de oxígeno asociado al grado de oxidación del aceite. En un Erlenmeyer de 250 ml se pesó 5 g de muestra luego se adicionó 30 ml de la mezcla de ácido acético y cloroformo (relación 3:2), se agito por rotación en forma suave hasta conseguir la disolución de la

muestra. Luego se agregó 0.5 ml de la solución de yoduro de potasio saturado, se espero exactamente 1 minuto y se añadió 30 ml de agua. Seguidamente se titulo el yodo liberado con tiosulfato de sodio 0.01 N agitando vigorosamente, hasta la casi total desaparición del amarillo del yodo. Luego se añadió 0.5 ml de almidón soluble (1%) y se continuó titulando hasta que desaparezca el color azul. Se llevo a cabo una determinación del blanco, solo con los reactivos procediéndose de la misma manera. El índice de peróxido se calculo con la ecuación:

$$IP = \frac{S - B \times N \times 1000}{m}$$

Donde IP es el Índice de peróxido (meq de Oxígeno activo/kg de muestra.), S son los ml de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ gastado en titular la muestra, B son los ml de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ gastado en titular el blanco, N es la normalidad de la disolución de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ utilizada y m es el peso de muestra (g)

Determinación de ácidos grasos libres

En las muestras de aceite de soya se determinó los ácidos grasos libres de acuerdo al método reportado por la AOAC (1995). El método permite evaluar el grado de hidrólisis que ha sufrido los triglicéridos mediante la medición de ácidos grasos libres. Los resultados se expresaron como % de ácido grasos libres. El procedimiento fue el siguiente: En un Erlenmeyer de 250 ml se pesó 5 g de muestra luego adicionar 40 ml de etanol absoluto, agitándose por rotación en forma suave hasta conseguir la disolución de la muestra. Luego se agregó tres gotas del indicador fenolftaleína para titular con hidróxido de sodio 0.01 N hasta la aparición del color rosado persistente. Los ácidos grasos libre se calculó con la ecuación:

$$\% \text{Acido grasos libres} = \frac{S - N \cdot F}{m}$$

Dónde S son los ml de NaOH gastada en titular la muestra, N es la normalidad de la solución de NaOH utilizada, F el Peso molecular del ácido graso en que se expresa el resultado (Expresado como ácido oleico = 28.2) y m el Peso de muestra (g).

Determinación de dienos y trienos conjugados

La determinación de dienos y trienos conjugados en aceite de soya utilizado en fritura fueron evaluados de acuerdo al método reportado por la AOAC (1995). El método permitió evaluar el desplazamiento de un doble enlace hacia el carbono del grupo metilénico anexo, formando una estructura de un dienos conjugado siendo un buen índice de oxidación primaria. Las degradaciones de peróxidos forman compuestos secundarios formando una estructura de trieno conjugado siendo un buen índice de oxidación secundaria. Los dienos conjugados exhibieron una absorbancia intensa a 232 nm y los trienos a 268 nm, estos valores fueron determinados usando 1% de la muestra de aceite en hexano (w/v). Los resultados se expresaron como % de dienos conjugados y % de trienos conjugados.

El análisis estadístico

Se utilizó un Diseño Completamente al Azar con tres repeticiones, para calcular un promedio parcial de cada determinación realizada en las muestras. De esta manera se obtuvo un promedio total y su variabilidad mediante su desviación estándar. Asimismo, se realizó un análisis de regresión lineal con la finalidad de determinar la correlación de las muestras para evaluar la estabilidad oxidativa de las muestras de aceite con antioxidantes durante la fritura.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se evaluó la estabilidad oxidativa del aceite de soya con adición de antioxidante de Isaña (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón) durante la fritura de papas. Aladedunye et al., (2014) menciona que ocurren diferentes reacciones fisicoquímicas durante el proceso de fritura que son bastante complejas lo que resulta en una modificación del aceite de fritura. Por tanto, la estabilidad de la oxidación del aceite de soya durante la fritura fue evaluada mediante el índice de peróxido, porcentaje de ácidos grasos libres, dienos y trienos conjugado. La cantidad de compuestos fenólicos del extracto antioxidante de Isaña se

presentó de 19.1 mg de ácido gálico/g de materia seca.

Los valores de índice de peróxido es una medida del grado de oxidación inicial de aceites mediante la cantidad de peróxidos a través de procesos de oxidación (). En la Figura 1. Se muestra los valores promedios del índice de peróxido durante 3.5 horas de fritura a 180°C ($p < 0.05$) de las muestras de aceite con adición de extractos antioxidantes de TBHQ a 200 ppm, Isaña a 200 ppm y blanco, con valores promedios de 3.16, 3.31 y 3.61 meq O₂/kg de aceite después de 3.5 horas de fritura, con porcentajes de inhibición de formación de peróxidos en el aceite de 13 y 8 %, respectivamente en comparación con la muestra en blanco. Los resultados indican que el TBHQ a 200 ppm presenta mayor efecto que el Isaña a 200 ppm en la estabilidad oxidativa del aceite de soya durante la fritura. También se observa que el TBHQ a 200 ppm hasta 1.5 horas presenta un incremento en el índice de peróxido y el Isaña a 200 ppm presenta su incremento hasta 3.5 horas, luego se observa una disminución del índice de peróxido. Los peróxidos son inestables y se descomponen a la temperatura de fritura. Sukumar et al. (2010) menciona que el índice de peróxido es útil como indicador de la oxidación en la etapa inicial, pero pueden disminuir y aumentaren durante la fritura, por lo tanto, no es un parámetro muy fiable para determinar la estabilidad oxidación del aceite de fritura.

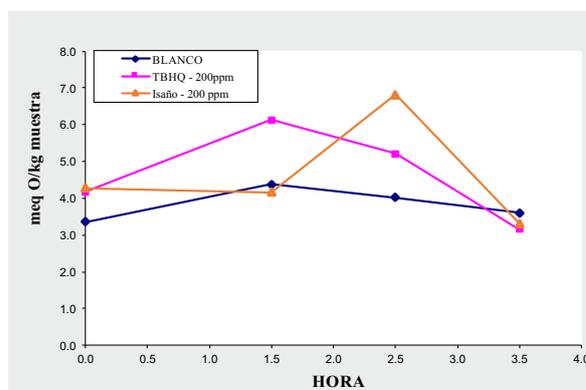


Figura 1. Variación del índice de peróxido durante el proceso de fritura de papas en aceite de soya con adición de extractos antioxidantes.

El contenido de ácidos grasos libres podría ser causado por el aumento de la velocidad de hidrólisis cuando el agua se introduce en el sistema debido a la fritura de papas (Che Man & Jasmir, 2000). En la Figura 2 se muestra los valores promedios del porcentaje ácidos grasos libres durante 3.5 horas de fritura en las muestras de aceite de soya con adición de extractos antioxidantes de TBHQ a 200 ppm, Isaño a 200 ppm y blanco ($p < 0.05$) con valores de 0.47, 0.49 y 0.50 % después de 3.5 horas de fritura. El análisis de regresión lineal indica que las muestras de aceite con extractos antioxidantes TBHQ a 200 ppm, Isaño a 200 ppm y blanco presentan un coeficiente de determinación (R^2) de 73, 0.16 y 88 %, respectivamente. Los resultados señalan que el TBHQ a 200 ppm presento mejor correlación en comparación al Isaño a 200 ppm otorgando mayor estabilidad oxidativa del aceite de soya durante la fritura. Ziller (1996) se menciona que el aumento del porcentaje de ácidos grasos libres no es un parámetro fiable para la oxidación del aceite de fritura, porque es difícil de diferenciar entre ácidos grasos formados por oxidación o por hidrólisis. Abramovic et al. (2007) menciona que el aumento podría deberse a la descomposición dehidroperóxidos y la oxidación de aldehídos. Kun (1990); citado por Che Man & Jasmir (2000) menciona que el aumento en el contenido de ácidos grasos también podría ser causada por la oxidación adicional de los productos secundarios formados durante la fritura. Las muestras de aceite de soya durante la fritura no pasaron el límite máximo permisibles de ácidos grasos libres, así Abramovic, et al. (2007) mencionan que los aceites no refinados pueden tener un máximo de 3,0% de ácidos grasos libres. Por otra parte, los ácidos grasos libres de bajo peso molecular podrían perderse a través de la volatilización durante la fritura (Ziller, 1996)

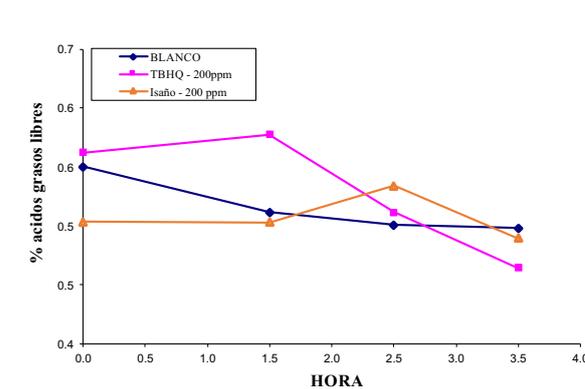
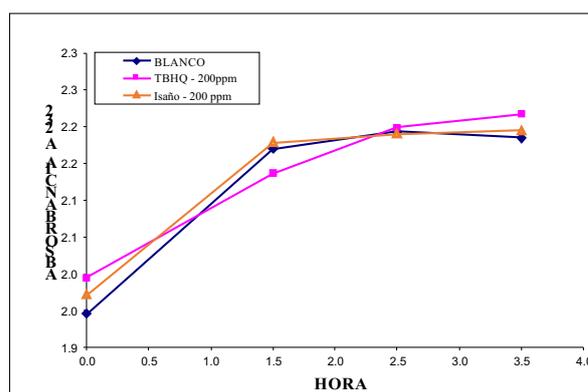


Figura 2. Variación porcentaje de ácidos durante el proceso de fritura de papas en aceite de soya con adición de extractos antioxidantes.

Los dienos conjugados dependen principalmente de la etapa de oxidación primaria mientras que trienos conjugados están relacionados con la presencia de algunos compuestos de oxidación secundaria particularmente los que contienen un grupo funcional carbonilo, tales como aldehídos y cetonas (). En la Figura 3 se muestra la diferencia significativa ($p < 0.05$) de los valores promedios de dienos y trienos conjugados durante 3.5 horas de fritura de las muestras de aceite con adición de extractos antioxidantes TBHQ a 200 ppm, Isaño a 200 ppm y blanco, con valores de 2.21, 2.19 y 2.19, respectivamente de dienos conjugados y valores de 2.03, 2.00 y 2.00, respectivamente de trienos conjugados después de 3.5 horas de fritura.



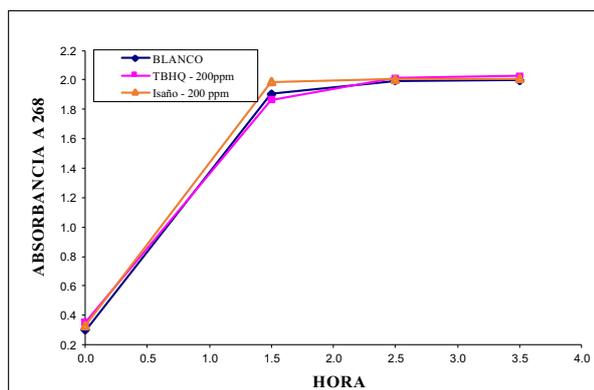


Figura 3. Variación de dienos y trienos conjugados durante el proceso de fritura de papas en aceite de soya con adición de extractos antioxidantes.

El análisis de regresión lineal mostro que las muestras de aceite de soya con adición de extractos antioxidantes TBHQ a 200 ppm, Isaña a 200 ppm y blanco presentan un coeficiente de determinación (R^2) de 93, 76 y 74%, respectivamente para dienos conjugados y 77, 71, 74%, respectivamente para trienos conjugados. Los resultados señalan que durante la fritura las muestras de aceite de soya con adición de extracto Isaña presentó menor formación de dímero y trímeros comparados con la muestra de aceite de soya con 200 TBHQ, indicando mayor efecto protector en la estabilidad oxidativa del aceite de soya durante fritura, sin embargo, el TBHQ presento alta correlación entre los dienos y trienos conjugados en comparación con el Isaña a 200 ppm. Farmer y Sutton (2002) indicaron que el aumento de absorción debido a la formación de dienos conjugados es proporcional a la absorción de oxígeno y la formación de peróxidos durante las primeras etapas de oxidación. Además, se observa que, a más tiempo de fritura, más altas son las lecturas de absorbancia de las muestras de aceites. Aladedunye y Matthäus (2014) mencionaron que los hidroperóxidos de los lípidos productos de oxidación primarios, son inestables bajo condiciones de fritura y se descomponen en una serie de productos de oxidación secundarios, con compuestos de carbonilo siendo el más prominente. Besbes et al. (2005) mencionaron que los trienos conjugados están relacionados con la presencia de algunos compuestos de oxidación secundarios después de la descomposición de los compuestos primarios.

CONCLUSIÓN

El extracto de Isaña presento 19.1 mg de ácido gálico/g de materia seca. Durante la fritura se observó que las muestras de aceite de soya con adición de extracto de Isaña presentaron menor formación de dímero y trímeros comparados con la muestra de aceite de soya con adición de TBHQ indicando mayor efecto protector en la estabilidad oxidativa del aceite de soya durante fritura. Sin embargo, los indicadores de índice de peróxido y porcentaje de ácidos grasos no fueron parámetros muy fiables para determinar la estabilidad oxidación del aceite de fritura.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A.O.A.C. (1995). Oficial Métodos of Análisis. Association of Analytical Chemistry. Editorial Board. U.S.A.
- Abramovic, H., Butinar, B., Nikolic, V. (2007). Changes occurring in phenolic content, tocopherol composition and oxidative stability of Camelina sativa oil during storage. *Food Chemistry*, 104, 903–909.
- Aladedunye, F., & Matthäus, B. (2014). Phenolic extracts from Sorbus aucuparia (L.) and Malus baccata (L.) berries: Antioxidant activity and performance in rapeseed oil during frying and storage. *Food Chemistry*, 159, 273-281.
- Amarowicz, R., Pegg, R. B., Rahimi-Moghaddam, P., Barl, B. and Weil, J. A. (2004). Free-radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies. *Food Chemistry*, 84(4). 511-562.
- Besbes, S., Blecker, C., Deroanne, C., Lognay, G., Drira, N.E., & Attia, H. (2005). Heating effects on some quality characteristics of date seed oil. *Food chemistry*, 91(3), 469-476.
- Campos, D., Noratto, G., Chirinos, R., Arbizu, C., Roca, W., & Cisneros-Zevallos, L. (2006). Antioxidant capacity and secondary metabolites in four species of Andean tuber crops: native potato (*Solanum sp.*), mashua (*Tropaeolum*

- tuberosum Ruiz & Pavon), Oca (*Oxalis tuberosa* Molina) and Ulluco (*Ullucus tuberosus* Caldas). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(10), 1481-1488.
- Che Man, Y. B., & Jaswir, I. (2000). Effect of rosemary and sage extracts on frying performance of refined, bleached and deodorized (RBD) palm olein during deep-fat frying. *Food Chemistry*, 69(3), 301-307.
- Chirinos, R., Campos, D., Arbizu, C., Rogez, H., Rees, J. F., Larondelle, Y., Cisneros-Zevallos, L. (2007). Effect of genotype, maturity stage and post-harvest storage on phenolic compounds, carotenoid content and antioxidant capacity, of Andean mashua tubers (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87(3), 437-446.
- Chirinos, R., Campos, D., Betalleluz, I., Giusti, M. M., Schwartz, S. J., Tian, Q., . . . Larondelle, Y. (2006). High-performance liquid chromatography with photodiode array detection (HPLC-DAD)/HPLC-mass spectrometry (MS) profiling of anthocyanins from Andean mashua tubers (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz and Pavon) and their contribution to the overall antioxidant activity. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(19), 7089-7097.
- Farhoosh, R., & Tavassoli-Kafrani, M. H. (2010). Frying Performance of the hull oil unsaponifiable matter of *Pistacia atlantica* subsp. *mutica*. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112, 343-348.
- Farmer, E.H., Sutton, D.A. (2002). Peroxidation in relation to oleifenic structure. In C. C. Akoh & D. B. Min (Eds.), *Food lipids: Chemistry, nutrition, and biotechnology* (2nd ed., pp. 470). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Ito, N., Fukushima, S., & Tsuda, H. (1985). Carcinogenicity and modification of the carcinogenic response by BHA, BHT, and other antioxidants. *CRC Critical Reviews in Toxicology*, 15(2), 109-150.
- Kumaran, A., Karunakaran, R.J. 2007. In vitro antioxidant activities of methanol extracts of five *Phyllanthus* species from India. *LWT-Food Science and Technology*, 40(2), 344-352.
- Laguette, M., Lecomte, J., & Villeneuve, P. (2007). Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: Existing methods, new trends and challenges. *Progress in lipid research*, 46(5), 244-282.
- Pokorny, J., Yanishlieva, N., y Gordon, M. (2005). *Antioxidantes de los alimentos*. Zaragoza, España: Editorial Acribia. S.A.
- Sikwese, F., & Duodu, K. G. (2007). Antioxidant effect of a crude phenolic extract from sorghum bran in sunflower oil in the presence of ferric ions. *Food chemistry*, 104(1), 324-331.
- Zheng, W., & Wang, S. Y. (2001). Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 49(11), 5165-5170.
- Ziller, S. (1996). *Grasas y Aceites Alimentarios*. Zaragoza, España: Editorial Acribia S.A

*Estabilidad oxidativa del aceite de soya con adición de antioxidante de
Isaño (Tropaeolum tuberosum Ruiz & Pavón) durante la fritura de papas*