

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS CONTENIDOS EN ACEITES COMESTIBLES SOMETIDOS A ESTRÉS TÉRMICO.

Barajas Gómez J. J., Castañeda Ovando A.*, Contreras López, E., Martínez Torres E.,
Añorve Morga J., González Olivares L. G., Jaimez Ordaz J.

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química, Carr.
Pachuca-Tulancingo, km. 4.5, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. *

ovandoa@uaeh.edu.mx

RESUMEN

Existen varios factores de riesgo asociados a las enfermedades cardiovasculares, entre ellos están el colesterol total, la homocisteína, los triglicéridos elevados, la diabetes y los niveles reducidos de lipoproteínas de baja densidad (HDL); siendo muchos de estos factores influenciados por la dieta. Uno de los principales es la ingesta masiva de productos previamente procesados con aceites vegetales, expuestos al oxígeno y a temperaturas elevadas, ya que las sustancias generadas en el proceso de oxidación de los lípidos aumentan la probabilidad de desarrollar padecimientos cardiovasculares. Además, muchos productos son preparados a partir de aceites calentados, lo que provoca que los ácidos grasos sean alterados y que se generen subproductos que inciden en la posibilidad de adquirir algún padecimiento cardiovascular. Dada la importancia que juegan las reacciones de degradación de los ácidos grasos en la salud humana como en los alimentos, el objetivo del presente trabajo fue evaluar la degradación de los ácidos grasos mediante cromatografía de gases en aceites vegetales al ser sometidos a un proceso de estrés térmico con la finalidad de obtener información concerniente al comportamiento de los ácidos grasos y de la posible mezcla de estos productos.

ABSTRACT

There are several risk factors associated with cardiovascular disease, these include total cholesterol, homocysteine, high triglycerides, diabetes, and reduced levels of lipoproteins of low density (HDL); still many of these factors influenced by diet. One of the main is the massive intake of previously processed products with oils vegetable, exposed to oxygen and high temperatures, since substances generated in the process of oxidation of lipids increase the likelihood of developing cardiovascular diseases. In addition, many products are prepared from heated oils, which causes fatty acids to be altered and that generate by-products that affect the possibility of acquiring some cardiovascular disease. Given the importance that the reactions of degradation play of fatty acids in food and human health, the aim of the present study was to evaluate the degradation of fatty acids by chromatography gas in vegetable oils to be subjected to a process of thermal stress in order to obtain information concerning the behavior of fatty acids and the possible mixing of these products.

Palabras clave: Aceite comestible, ácido graso, degradación.

Área: Cereales, Leguminosas y Oleaginosas.

INTRODUCCIÓN

La determinación de la composición exacta de ácidos grasos puede ser de gran ayuda para determinar adulteraciones en alimentos, específicamente en los aceites comestibles. Valenzuela y colaboradores (2003) presentaron un estudio relacionado a la pérdida y/o modificación del perfil de ácidos grasos de cuatro diferentes aceites, con composiciones distintas, principalmente ricos en ácido oleico y ácidos grasos parcialmente hidrogenados, sometidos a procesos de fritura a 180°C.

Se han realizado investigaciones que sugieren que la formación de ácidos grasos *trans* es más probable a temperaturas mayores a 200°C (Liu, *et al.*, 2007), realizando los experimentos con aceite de soya sometido a calentamiento a 160, 180 y 200°C en un período de 4 a 20 horas, obteniendo que el contenido de ácidos grasos insaturados resultó mayoritario, demostrando que después de las 24 horas en ninguno de los tratamientos se reportó formación de ácidos grasos *trans*, debido a que se requieren temperaturas por encima de los 240°C para ello. Asimismo, se observaron pérdidas importantes en los principales ácidos grasos produciendo entonces moléculas oxidadas como peróxidos, cetonas, aldehídos y alcoholes que son tóxicos para las células, la concentración de éstas varió dependiendo del tratamiento aplicado. También se ha comprobado los aceites de oliva extra-virgen, oliva, girasol, maíz y cacahuete son estables, con la adición de antioxidantes, a 180°C en tiempos de calentamiento de hasta 60 minutos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención de las muestras

Se utilizaron cuatro aceites vegetales comestibles (soya, cártamo, oliva y girasol), consumidos frecuentemente por la población y adquiridos en tiendas de autoservicio elegidas aleatoriamente.

Cinéticas de degradación

Se sometieron las muestras (20 mL de cada aceite) a estrés térmico (200-220°C) durante periodos de calentamiento en tiempos controlados y consecutivos (5, 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos). Una vez que cada muestra recibió el tratamiento, ésta se retiró y se dejó enfriar. Los metil ésteres de los ácidos grasos se obtuvieron por transesterificación con BF₃ en metanol. Posteriormente se inyectó 1 µL de la solución de metil ésteres en diclorometano en el cromatógrafo de gases para identificar y cuantificar los ácidos grasos presentes.

Identificación y cuantificación de los ácidos grasos

Se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases (Perkin Elmer®, modelo autosystem XL) equipado con un detector de ionización de flama (FID), se utilizó una columna capilar polar de 75mx0.18mm d.i.x0.14mm grosor. La inyección se realizó en modo splitless, utilizando N₂ como gas portador a un flujo de 1 mL min⁻¹. Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 230°C y de 250°C, respectivamente. Se utilizó un gradiente de temperatura: temperatura inicial de 150°C, incrementando 4°C/min hasta 214°C, manteniendo ésta por 2 min; después, se incrementó 2.5°C/min hasta

244°C y finalmente, se mantuvo ésta por 5 min. La identificación de los ácidos grasos se realizó mediante la comparación de los tiempos de retención de una mezcla patrón de ácidos grasos (FAME Mix C4-C24) de concentración conocida previamente inyectado con la muestra correspondiente. La cuantificación se realizó mediante el método de normalización de las áreas, debido a que las muestras de aceites comestibles se pueden considerar con contenido de 100% de materia lipídica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aceite de soya

El aceite de soya se compone mayoritariamente por ácidos grasos poliinsaturados ($\approx 65\%$), ácidos grasos monoinsaturados ($\approx 25\%$) y cerca del 10% de ácidos grasos saturados. Predomina la presencia de ácido linoleico y oleico (Wang, 2002). De acuerdo a los resultados obtenidos, presenta un contenido importante de ácido linoleico (C18:2n6c) de más del 60%, seguido de los ácidos oleico (C18:1n9c) y palmítico (C16:0), con 16.4% y 12.8%, respectivamente; éste último saturado y con una concentración notable, ya que en los demás aceites analizados no sobrepasó el 6% (Tabla I).

Por otro lado, se sabe que durante el calentamiento los ácidos grasos más insaturados son los primeros en sufrir cambios; por lo que, se observó que el ácido linoleico suele perder las insaturaciones y adquirir forma de ácido oleico. El resultado de dicho proceso hace más resistente al aceite debido a que la transformación es lenta; de esta forma, la pérdida de ácidos grasos es menor cuando el contenido de ácidos grasos poliinsaturados es mayor (Karpinska *et al.*, 2012). En general, se observa un comportamiento similar de todos los ácidos grasos, existen pérdidas menores que en los otros aceites estudiados. Para el ácido linoleico se determinó una pérdida de inicio al fin del tratamiento térmico de aproximadamente 20%, para los ácidos oleico y palmítico estas disminuciones fueron del 24% y 30%, respectivamente.

Como se puede observar en la Tabla I, el aceite de soya mantiene los niveles iniciales de ácidos grasos durante todo el proceso de calentamiento, presentando las mayores pérdidas en el intervalo de 15 a 60 minutos. Esto sugiere que la mayor oxidación comienza a partir de los 15 minutos de calentamiento y exposición al oxígeno, dicho comportamiento puede ser retrasado a causa de la notable concentración de ácido palmítico (Tabla I), el cual es un ácido graso saturado que puede actuar como protector.

A este respecto, Berdeaux y colaboradores (2012) mencionan que este tipo de moléculas son menos susceptibles a la oxidación, en comparación con los ácidos grasos insaturados; entonces la oxidación es más lenta y constante, en relación con aceites donde el contenido de ácido palmítico generalmente es menor al 10% la oxidación comienza desde los 5 minutos iniciales de calentamiento y en los que hay pérdidas importantes en el contenido de ácidos grasos.

Tabla I. Modificación en la composición de ácidos grasos presentes en aceite de soya sometido a estrés térmico (\pm s).

Ácido graso (%)	Tiempo (min)							
	0	5	15	30	45	60	90	120
<i>Aceite de soya</i>								
C16:0	12.78 \pm 1.34	12.84 \pm 0.25	12.84 \pm 0.25	11.66 \pm 0.59	11.66 \pm 0.59	11.28 \pm 1.12	10.35 \pm 0.20	8.84 \pm 2.33
C18:0	2.31 \pm 0.21	1.80 \pm 0.02	1.96 \pm 0.09	1.64 \pm 0.11	1.55 \pm 0.23	1.55 \pm 0.13	1.37 \pm 0.06	0.83 \pm 0.01
C18:1n9c	16.37 \pm 1.11	17.57 \pm 0.81	17.57 \pm 0.81	14.57 \pm 0.34	14.81 \pm 0.68	18.11 \pm 0.83	18.38 \pm 1.42	12.40 \pm 0.42
C18:2n6c	62.74 \pm 2.88	55.86 \pm 2.56	55.54 \pm 2.55	52.04 \pm 2.38	52.04 \pm 2.38	52.41 \pm 1.86	51.24 \pm 2.35	49.83 \pm 0.36
C18:3n6c	5.81 \pm 0.21	4.41 \pm 0.19	4.27 \pm 0.02	2.11 \pm 0.10	2.11 \pm 0.11	2.23 \pm 0.07	2.23 \pm 0.07	0.75 \pm 0.09
<i>Aceite de cártamo</i>								
C16:0	5.20 \pm 0.11	3.93 \pm 0.86	3.15 \pm 1.28	2.96 \pm 0.42	2.53 \pm 0.69	1.53 \pm 0.15	2.02 \pm 0.57	2.81 \pm 1.02
C18:0	1.23 \pm 0.05	0.87 \pm 0.09	0.62 \pm 0.10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C18:1n9c	61.94 \pm 0.19	45.22 \pm 4.56	43.44 \pm 13.78	34.64 \pm 6.31	32.33 \pm 5.12	16.62 \pm 6.03	21.89 \pm 6.50	38.87 \pm 11.79
C18:2n6c	23.07 \pm 0.56	15.22 \pm 2.33	14.70 \pm 4.12	12.25 \pm 2.28	10.70 \pm 2.04	6.82 \pm 1.03	7.24 \pm 2.14	11.07 \pm 2.68
C18:3n6c	8.56 \pm 0.25	6.51 \pm 0.93	4.55 \pm 2.39	4.21 \pm 1.18	3.99 \pm 0.61	2.61 \pm 0.74	2.26 \pm 0.75	3.28 \pm 0.80
<i>Aceite de oliva</i>								
C16:0	12.09 \pm 2.67	9.72 \pm 0.73	7.12 \pm 0.54	7.56 \pm 0.87	5.41 \pm 0.05	5.13 \pm 0.12	5.12 \pm 0.34	4.96 \pm 0.12
C18:0	2.62 \pm 0.25	1.43 \pm 0.05	1.43 \pm 0.05	1.31 \pm 0.03	1.37 \pm 0.04	1.28 \pm 0.17	0.87 \pm 0.03	0.80 \pm 0.01
C18:1n9c	60.89 \pm 0.49	55.27 \pm 8.44	54.25 \pm 7.00	56.95 \pm 3.18	53.55 \pm 2.66	35.11 \pm 2.35	34.43 \pm 2.93	33.13 \pm 0.45
C18:2n6c	4.91 \pm 0.80	2.32 \pm 0.02	2.22 \pm 0.21	2.17 \pm 0.16	1.97 \pm 0.10	1.65 \pm 0.12	1.65 \pm 0.12	0.58 \pm 0.01
C22:2	19.49 \pm 1.64	14.14 \pm 1.51	7.19 \pm 0.34	7.34 \pm 0.55	7.05 \pm 0.53	6.81 \pm 0.51	5.58 \pm 0.76	4.81 \pm 0.36
<i>Aceite de girasol</i>								
C16:0	4.59 \pm 0.20	3.01 \pm 0.63	3.10 \pm 1.35	2.49 \pm 1.13	2.36 \pm 0.86	1.99 \pm 0.23	2.16 \pm 0.54	1.70 \pm 0.10
C18:0	1.51 \pm 0.21	0.70 \pm 0.31	0.88 \pm 0.30	0.59 \pm 0.09	0.58 \pm 0.22	0.39 \pm 0.09	0.52 \pm 0.14	0.41 \pm 0.15
C18:1n9c	60.58 \pm 1.00	32.35 \pm 3.24	30.35 \pm 4.78	27.74 \pm 0.78	28.36 \pm 5.85	23.48 \pm 4.25	23.30 \pm 4.08	21.17 \pm 2.23
C18:2n6c	25.39 \pm 0.66	18.39 \pm 4.87	15.77 \pm 5.34	11.19 \pm 0.16	11.06 \pm 1.93	9.95 \pm 1.01	10.10 \pm 3.10	9.59 \pm 1.81
C18:3n6c	7.93 \pm 1.15	3.92 \pm 2.00	4.59 \pm 1.52	3.10 \pm 0.01	3.24 \pm 0.48	3.21 \pm 0.82	2.46 \pm 0.85	2.74 \pm 0.33

N.D. No detectado

Aceite de cártamo

De acuerdo a la literatura, el aceite de cártamo se caracteriza por tener en su composición ácidos grasos poliinsaturados ($\approx 78\%$), seguido de ácidos grasos monoinsaturados ($\approx 15\%$) y una pequeña cantidad de ácidos grasos saturados (7%) (Chempro, 2013).

En la muestra analizada la proporción de ácidos grasos monoinsaturados fue mayor a la de los ácidos grasos poliinsaturados (Tabla I). Tal divergencia ocurre debido a las mezclas de aceites que se comercializan, ya que económicamente es más factible utilizarlas en comparación con aceites más puros.

En la Tabla I se presentan los resultados del análisis de ácidos grasos en el aceite de cártamo, en la cual se puede observar que el oleico (C18:1n9c) es el predominante, con cerca del 62%. Precisamente, este ácido graso tiene la mayor pérdida cuando el aceite se sometió al calentamiento, sobre todo en los primeros 30 minutos, en el cual hay un descenso mayor del 40%, con respecto al contenido inicial.

En el intervalo de calentamiento de 60 a 90 min los ácidos oleico y linoleico presentan un aumento de aproximadamente 16%, lo cual se relaciona con la saturación parcial de ácidos grasos poliinsaturados provocada por el calentamiento de los mismos, tal como se mencionó anteriormente. Luego de 15 minutos de calentamiento se aprecia la desaparición del ácido esteárico, tal fenómeno se puede atribuir a la transformación de esta molécula, aunado a que se hallaba en niveles muy bajos, es incierto conocer más acerca de su comportamiento en este aceite.

Aceite de oliva

El aceite de oliva se caracteriza por tener altos contenidos de ácidos grasos monoinsaturados ($\approx 77\%$), ácidos grasos saturados (14%) y ácidos grasos poliinsaturados (9%); sin embargo, pueden existir variaciones atribuidas al proceso y la materia prima utilizada, o a las mezclas de aceites (Boskou, 2002). En la Tabla I se muestra la composición del aceite oliva; además, la pérdida de los ácidos grasos que presentan debidas al tratamiento térmico. Se puede notar que el ácido oleico es el más abundante en este aceite con 60.9%; seguido del ácido docosadienoico (C22:2) con 19.5% y del ácido palmítico (C16:0) con aproximadamente el 12%. Por otro lado, todos los ácidos grasos tiene pérdidas de manera constante; siendo mayor la del ácido graso principal (C18:1n9c), que se da en el intervalo de 30 a 45 minutos; luego de todo el proceso de calentamiento este ácido termina con una pérdida total del 46%.

Es importante mencionar la presencia del ácido docosadienoico, que disminuye de manera considerable, en un 75%, producto de su susceptibilidad debido a la doble insaturación que posee. No se observó una saturación parcial de los ácidos grasos más insaturados, probablemente debido a que las cantidades de éstos últimos son menores y no forman parte importante de la composición del aceite.

Las concentraciones mayores al 10% de ácido palmítico se deben a que puede servir como protector para la oxidación de otros ácidos grasos, como lo mencionan Berdeaux y colaboradores (2012) en aceites con contenidos altos de ácidos grasos saturados la oxidación es mas lenta. El aceite de oliva tiene altos niveles en ácidos grasos monoinsaturados, por lo que se puede afirmar que la oxidación es más lenta y constante, tal como se observa en el análisis de ácidos grasos.

Aceite de girasol

El aceite de girasol se caracteriza por tener más del 60% de ácidos grasos monoinsaturados, cerca de 30% de ácidos grasos poliinsaturados y aproximadamente el 10% de ácidos grasos saturados (Gupta, 2002). En la Tabla IV se muestra la composición y la pérdida aparente de los ácidos grasos contenidos en el aceite de girasol, donde destacan el ácido oleico (C18:1n9c), seguido del ácido linoleico (C18:2n6c); 60.6% y 25.3% respectivamente.

Tomando los ácidos oleico y linoleico como referentes, se observa un decremento severo en los 5 minutos iniciales del calentamiento, produciéndose pérdidas de 63% y 59 % respectivamente; después, éstas se minimizan. La disminución de ácidos grasos sigue en menor proporción hasta alcanzar una pérdida total de aproximadamente 36 % para cada uno de los dos principales ácidos grasos que componen este aceite; además, en la Tabla I se aprecia que la proporción de ácidos grasos saturados es menor a 8%. Se sabe que los ácidos grasos saturados también son susceptibles a la oxidación, aun sin tener insaturaciones, debido a las altas temperaturas que puede alcanzar el aceite. Algunos autores mencionan que éstos ácidos grasos son los últimos en degradarse; por lo que, las pérdidas son menores que en los insaturados (Berdeaux *et al.*, 2012).

BIBLIOGRAFÍA

- Berdeaux O, Marmesat S, Velasco J, Dobarganes MC. 2012. Apparent and quantitative loss of fatty acids and triacylglycerols at frying temperatures. *Grasas y aceites* 63:284-289.
- Boskou D. 2002. Olive oil. In: *Vegetables oils in food technology: Composition, properties and uses*, Gunstone FD (eds). CRC Press LLC: Boca Raton, pp. 244-275.
- Chempro Technovation Pvt. Ltd. 2013. CHEMPRO. Disponible en: <http://www.chempro.in/fattyacid.htm>.
- Gupta, M. K. (2002). Sunflower oil. In: *Vegetables oils in food technology: Composition, properties and uses*, Gunstone FD (eds). CRC Press LLC: Boca Raton, pp. 128-155.
- Karpinska-Tymoszczyk M, Danowska-Oziewicz M, Borowski J, Bialobrzewski I. 2011. The effect of different level of air steam saturation during cooking in the oven and vacuum storage on the quality of turkey meat. *Food Science and Technology Research* 17:139-148.
- Liu WH, Stephen IB, Chen BH. 2007. Analysis and formation of trans fatty acids in hydrogenated soybean oil during heating. *Food Chemistry* 104:1740-1749.
- Valenzuela A, Sanhueza J, Nieto S, Petersen G, Tavela M. 2003. Estudio comparativo, en fritura, de la estabilidad de diferentes aceites. *Aceites y grasas* 53:568-573.
- Wang T. 2002. Soybean oil. In: *Vegetables oils in food technology: Composition, properties and uses*, Gunstone FD (eds). CRC Press LLC: Boca Raton, pp. 18-52.