

## Clasificación de aceites vegetales comestibles de acuerdo con su degradación Classification of edible vegetable oils according to their degradation

S. Ramírez-Montes<sup>a,\*</sup>, J. A. Rodríguez-Ávila<sup>a</sup>, E. M. Santos-López<sup>a</sup>, C. A. Galán-Vidal<sup>a</sup>  
J. A. Tavizón-Pozos<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Área Académica de Química, Ciudad del Conocimiento, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5, Colonia Carboneras, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

<sup>b</sup> Investigadoras e investigadores por México del CONACYT, Área Académica de Química, Ciudad del Conocimiento, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5, Colonia Carboneras, C. P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

### Resumen

Los aceites vegetales comestibles son ampliamente utilizados en la industria alimentaria principalmente en la fritura profunda. Debido a la elevada temperatura que se aplica en el proceso de freído se produce la degradación del aceite. Los principales compuestos que se forman durante las reacciones oxidativas incluyen aldehídos, cetonas, alcoholes, ácidos carboxílicos, siendo algunos compuestos electroactivos. En este trabajo se evaluó un método de flujo basado en muestreo de espacio de cabeza con detección amperométrica utilizando 1-butyl-3-metilimidazolium hexafluorofosfato como electrolito soporte, seguido de análisis de componentes principales y de conglomerados con la finalidad de clasificar muestras de oleína de palma, aceite de soya y girasol de acuerdo con su estado de degradación oxidativa. El perfil amperométrico proporcionó información relevante para obtener una clasificación de los tres tipos de aceite vegetal comestible.

**Palabras Clave:** degradación de aceites vegetales comestibles, amperometría, análisis multivariante.

### Abstract

Edible vegetable oils are widely used in the food industry, mainly in deep frying. Because of the high temperature applied in the frying process, the degradation of the oil is generated. The main compounds that are formed during oxidative reactions include aldehydes, ketones, alcohols, carboxylic acids, etc., which are electroactive. In this work, a flow method based on headspace sampling with amperometric detection using 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate as supporting electrolyte, followed by principal components and cluster analysis in order to classify palm olein, soybean, and sunflower oil samples according to their state of oxidative degradation. The amperometric profile provided relevant information to obtain a classification of the three types of edible vegetable oil.

**Keywords:** degradation of edible vegetable oils, amperometry, multivariate analysis.

## 1. Introducción

Las grasas y los aceites contribuyen, en general, a las propiedades sensoriales y de nutrición en los alimentos. En la industria alimentaria los lípidos se utilizan frecuentemente en panadería, confitería, elaboración de productos lácteos, entre otros, pero especialmente en procesos de fritura. En este proceso, los alimentos se sumergen en aceite o grasa caliente a temperaturas comprendidas entre 150 a 190 °C. (Khaled *et al.*, 2015).

Los lípidos durante el proceso de freído sufren reacciones químicas conocidas como degradación, que reducen su valor nutritivo; además producen compuestos volátiles que imparten

olores y sabores desagradables a los alimentos. Estas reacciones son lipólisis (degradación hidrolítica) y autooxidación (degradación oxidativa). La degradación hidrolítica es causada por la presencia de la enzima lipasa o del agua contenida en el alimento. En esta reacción se forman glicerol y ácidos grasos libres por la hidrólisis de los triacilglicerol. Los ácidos grasos libres posteriormente se oxidan formando diversos compuestos (alcoholes, aldehídos, cetonas, etc.) que afectan a la calidad del aceite (McClements *et al.*, 2017). Por otro lado, la degradación oxidativa está dada por una serie de reacciones autocatalíticas promovidas principalmente por la presencia de oxígeno, produciendo compuestos volátiles como los ya mencionados. La

\*Autor para la correspondencia: ra297212@uaeh.edu.mx

**Correo electrónico:** ra297212@uaeh.edu.mx (Sandra Ramírez-Montes), josear@uaeh.edu.mx (José Antonio Rodríguez-Ávila), emsantos@uaeh.edu.mx (Eva María Santos-López), galanv@uaeh.edu.mx (Carlos Andrés Galán-Vidal), jesus.tavizon@conacyt.mx (Jesús Andrés Tavizón-Pozos).

susceptibilidad y el grado de la oxidación incrementan conforme al número de dobles enlaces de la cadena del ácido graso libre (Hu *et al.*, 2016).

La degradación oxidativa implica varias reacciones que generan infinidad de compuestos, por lo que existen diferentes métodos para determinar el grado de oxidación de aceites o grasas, entre las más comunes se encuentran el índice de peróxidos, índice de acidez, índice de yodo, índice de anisidina, determinación de compuestos polares, determinación de compuestos volátiles, etc. (Khaled *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2008). Sin embargo, la mayoría de estas determinaciones son costosas o demandan tiempo. Por lo que, se ha propuesto el uso de métodos electroquímicos para la determinación de la degradación en aceites vegetales tomando en cuenta que aldehídos como pentanal, hexanal, nonanal (compuestos generados en la degradación) pueden ser electroquímicamente activos. La principal limitación radica en que los aceites por sí mismos no conducen electricidad. Con la finalidad de proveer conductividad se han utilizado electrolitos soporte a base de sales como el acetato de amonio (Fernández *et al.*, 2018; Toniolo *et al.*, 2019).

Por otro lado, los métodos de clasificación basados en herramientas estadísticas como el análisis de componentes principales (PCA), análisis de conglomerados (CA) y análisis de mínimos cuadrados parciales han sido utilizados para evaluar el origen, tipo, adulteración y calidad de aceites vegetales comestibles (Ramírez-Montes *et al.*, 2021).

En el presente trabajo se propone el uso de hexafluorofosfato de 1-butyl-3-metilimidazolio como medio conductor para el análisis amperométrico de muestras de aceite comestible que en combinación con métodos quimiométricos permite su clasificación de acuerdo con su estado de degradación.

## 2. Experimental

### 2.1. Muestras y reactivos

Los aceites de soya (SA) y girasol (GA) fueron adquiridos en un supermercado de Pachuca, Hidalgo. La oleína de palma (OPA) fue proporcionada por una fábrica de frituras local.

El hexafluorofosfato de 1-butyl-3-metilimidazolio (líquido iónico) se adquirió de Sigma Aldrich (St Louis, MO, USA). Hexano y cloroformo deuterado se adquirieron de J. T. Baker (Xalostoc, Edo. México, México). Los reactivos fueron de grado analítico.

### 2.2. Degradación del aceite

La degradación de las muestras de aceite se llevó a cabo friendo lotes de 200 g de alimento en 4 L de aceite a 180 °C durante 7 minutos (dos lotes por día, durante cinco días).

El primer proceso de fritura se realizó con aceite fresco con las condiciones ya mencionadas. Terminado el proceso de fritura se tomó una alícuota de aceite de 25.0 mL. El aceite continuó calentándose durante dos horas sin alimento a 180 °C. Después, se frió un segundo lote de alimento y se tomó una segunda alícuota de aceite de 25.0 mL. Una vez finalizada la segunda fritura, el aceite se dejó de calentar.

El proceso de fritura se repitió al día siguiente con nuevos lotes de alimento, pero con el mismo aceite de las frituras anteriores, así sucesivamente hasta el quinto día. Las alícuotas

se mantuvieron en frascos de vidrio ámbar de 30.0 mL a 4 °C hasta su análisis.

### 2.3. Análisis por detección amperométrica

La metodología propuesta se basa en la obtención de la fracción de compuestos volátiles a través de un proceso térmico para posteriormente ser transportados por un gas inerte hacia el detector. Los compuestos en fase gaseosa difunden al líquido iónico colocado en la superficie del electrodo donde son reducidos electroquímicamente aplicando un potencial catódico constante. El registro amperométrico se relaciona con el contenido de los compuestos electroactivos presentes en la fase gaseosa.

La detección amperométrica consistió en el calentamiento de 3.5 mL de aceite en un matraz balón de 5.0 mL a 75 °C a baño maría durante 2 min para obtener compuestos volátiles originados en la degradación oxidativa del aceite. Los compuestos volátiles fueron transportados al detector amperométrico mediante un flujo de nitrógeno a 0.5 atm. La detección se llevó a cabo sobre un electrodo serigrafiado de carbono (Dropsens, modelo DRP-110): electrodo de trabajo de carbono (4 mm de diámetro), contraelectrodo de carbono y electrodo de referencia de plata; conectado a un Bipotenciostato  $\mu$ Stat 200 de Dropsens (Asturias, España) controlado con un software DropView 1.3 para Windows, utilizando 10  $\mu$ L de hexafluorofosfato de 1-butyl-3-metilimidazolio como electrolito soporte colocado en una celda de choque frontal (Dropsens model DRP-FLWCL-TEF), a -0.08 V (vs. Ag) durante 300 s.

### 2.4. Análisis de índice de yodo

Las muestras de aceite se consideraron como frescas o degradadas comparando los valores obtenidos de índice de yodo con los valores especificados en normas oficiales: oleína de palma  $\geq 56$   $\text{cgI}_2 \text{g}^{-1}$ , aceite de soya 118-139  $\text{cgI}_2 \text{g}^{-1}$  y aceite girasol 118-145  $\text{cgI}_2 \text{g}^{-1}$  (CODEX-STAN-210; NMX-F-252-SCFI-2011; NMX-F-265-SCFI-2011).

### 2.5. Análisis clasificatorio

Los datos obtenidos en la detección amperométrica de las muestras de aceite vegetal se analizaron mediante el programa estadístico Minitab 17. Para la aplicación del análisis clasificatorio se seleccionaron previamente las variables con mayor contribución a la respuesta. Para ello, se realizó un gráfico de cargas de los primeros componentes vs variable (tiempo) a través de PCA. La clasificación de las muestras de aceite en muestras frescas y muestras degradadas se realizó utilizando el CA mediante el método de unión Ward y medida de distancia Euclidiana.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Análisis por detección amperométrica

El perfil amperométrico obtenido de muestras degradadas de oleína de palma, aceite de soya y aceite de girasol presentan un incremento de la señal (Figura 1) el cual se atribuye al incremento en la concentración de compuestos volátiles

electroactivos. De igual forma, en el perfil del aceite degradado se presentan dos señales debido a la movilidad de los diferentes compuestos volátiles (Guillén *et al.*, 2012; Peng *et al.*, 2017). Esta diferencia en el registro cronoamperométrico permitió el agrupamiento de las muestras de acuerdo con su estado de degradación. El potencial aplicado durante la detección amperométrica se determinó previamente mediante voltamperometría hidrodinámica, los resultados permitieron observar señales catódicas cuando el potencial era  $<0.0$  V, las cuales tenían una mejor precisión, en comparación a las señales anódicas. De la amplia gama de sub-productos de reacción, se determinó que el hexanal era el compuesto mayoritario. Los aldehídos (R-CHO) se pueden oxidar a ácidos carboxílicos (R-COOH) o reducirse a alcoholes (R-CH<sub>2</sub>-OH) dependiendo del medio electroquímico. Las adiciones nucleofílicas de iones de agua o hidróxido favorecen la oxidación, mientras que la reducción es más favorable en medio ácido debido a una disociación del enlace C-H que produce un carbanionenolato (Zuman, 2006).

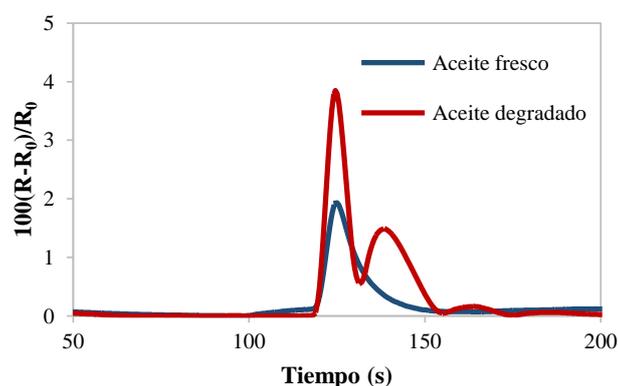


Figura 1: Perfil amperométrico de muestra de aceite de soja. Muestra fresca (azul), muestra degradada (rojo).

### 3.2. Análisis clasificatorio

La selección de variables es la etapa crítica en análisis multivariante debido a que la correcta elección permite mejorar o simplificar el modelo, eliminan ruido o información irrelevante. En una primera aproximación se utilizaron las intensidades de corriente comprendidas entre 120.0 a 150.0 s, donde se observa un incremento de la señal en todas las muestras. El análisis del dendrograma resultante (Figura 2) permite clasificar de forma correcta el 70.0% de las muestras.

Con la finalidad de mejorar la clasificación, se realiza una selección de variables que contribuyan de forma significativa en la clasificación. Existen diversos métodos que permiten realizar dicha selección en el que se realizan diversas combinaciones de variables que resulten en la mejor opción, entre estos métodos destaca el análisis de componentes principales (Andersen *et al.*, 2010). La selección de las variables mediante el análisis de los primeros dos componentes principales permite seleccionar las señales de cada variable independiente que presenta una mayor contribución.

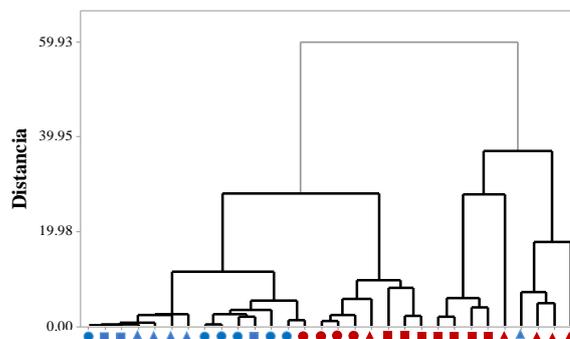


Figura 2: Dendrograma de muestras de aceite obtenido de datos del intervalo de 120.0-150.0 s. Muestras de oleína de palma (●), aceite de soja (■), aceite de girasol (▲). Muestras frescas (azul), muestras degradadas (rojo).

Con la finalidad de mejorar la clasificación, se realiza una selección de variables considerando los siguientes criterios: valores mayores en las cargas en los diferentes componentes, así como presentar una linealidad en el gráfico (Jouan-Rimbaud *et al.*, 1995; Liland, 2011). La Figura 3 muestra el gráfico de cargas obtenido del análisis de las intensidades de corriente registradas de 100 a 150 s. Considerando los criterios de selección, se observan dos tendencias: los valores del componente principal 1 (CP1) útiles están en el intervalo de 120.5 a 123.5 s, mientras que considerando el componente principal 2 (CP2) el intervalo ideal es de 123.5 a 126.0 s.

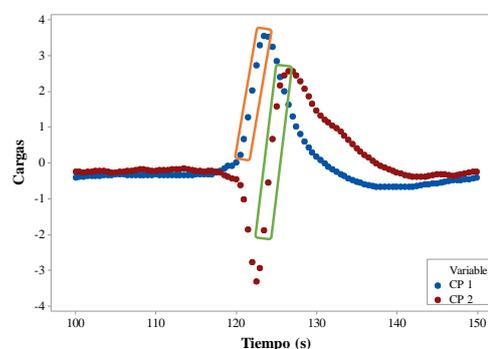


Figura 3: Gráfico de cargas de los primeros dos componentes.

El dendrograma obtenido a partir del análisis de las intensidades registradas en el intervalo de 120.5 a 123.5 s mostró una clasificación correcta (Figura 4). El primer grupo contiene 14 muestras de aceite vegetal comestible fresco, el segundo grupo contiene 16 muestras de aceite vegetal comestible degradado.

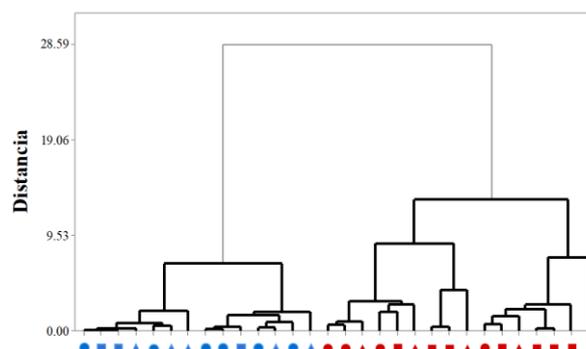


Figura 4: Dendrograma de muestras de aceite obtenido de datos del intervalo de 120.5-123.5 s. Muestras de oleína de palma (●), aceite de soja (■), aceite de girasol (▲). Muestras frescas (azul), muestras degradadas (rojo).

Por otro lado, el dendrograma obtenido a partir de los datos del intervalo de 123.5 a 126.0 s mostró una clasificación adecuada del 66.7% (Figura 5). A pesar de que el intervalo tuvo una tendencia de incremento en el valor de las cargas, no se obtuvo la información con la contribución necesaria para una clasificación correcta.

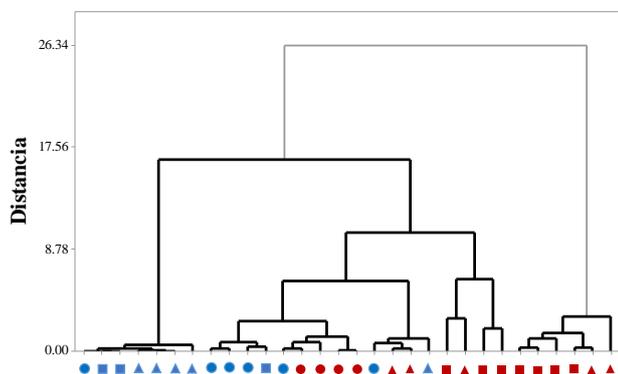


Figura 5: Dendrograma de muestras de aceite obtenido de datos del intervalo de 123.5-126.0 s. Muestras de oleína de palma (●), aceite de soya (■), aceite de girasol (▲). Muestras frescas (azul), muestras degradadas (rojo).

Los datos obtenidos a partir de la detección amperométrica de la fracción volátil, y su análisis mediante herramientas quimiométricas multivariadas permitieron una adecuada clasificación.

#### 4. Conclusiones

La señal amperométrica obtenida es atribuible a una serie de compuestos carbonílicos generados durante la degradación oxidativa de aceites. La diferencia entre los perfiles permite utilizar los datos en la clasificación de los aceites en frescos y degradados, sin embargo, es necesario realizar la selección de variables empleando análisis de componentes principales, donde la señal del componente principal 1 es la que proporciona una mejor selección. La combinación propuesta permitió clasificar de forma correcta el 100% de las muestras ( $n=30$ ) con las ventajas de reducir los tiempos de análisis, el consumo de reactivos y el uso de equipos costosos.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la distinción del SNI como miembro investigador y por la beca número 734787. Así como a la Asociación Mexicana de Química Analítica por considerar este trabajo.

#### Referencias

- Andersen, C. M., Bro, R., (2010). Variable selection in regression—a tutorial. *Journal of chemometrics* 24, 728–737. DOI: 10.1002/cem.1360
- CODEX-STAN-210-1999. Norma para aceites vegetales especificados.
- Fernández, E., Vidal L., Canals A., (2018). Rapid determination of hydrophilic phenols in olive oil by vortex-assisted reversed-phase dispersive liquid-liquid microextraction and screen-printed carbon electrodes. *Talanta* 181, 44–51. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.12.075
- Guillén, M. D., Uriarte, P. S., (2012). Aldehydes contained in edible oils of a very different nature after prolonged heating at frying temperature: Presence of toxic oxygenated  $\alpha,\beta$  unsaturated aldehydes. *Food Chemistry* 131, 915–926. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.09.079
- Hu, M., Jacobsen, C., (2016). *Oxidative stability and shelf life of foods containing oils and fats*. Academic Press and AOCs Press, London, UK.
- Jouan-Rimbaud, D., Walczak, B., Massart, D. L., Last, I. R., Prebble, K. A., (1995). Comparison of multivariate methods based on latent vectors and methods based on wavelength selection for the analysis of near-infrared spectroscopic data. *Analytica Chimica Acta* 304, 285–295. DOI: 10.1016/0003-2670(94)00590-1
- Khaled, A. Y., Abd Aziz, S., Rokhani, F. Z., (2015). Capacitive sensor probe to assess frying oil degradation. *Information Processing in Agriculture* 2, 142–148. DOI: 10.1016/j.inpa.2015.07.002
- Kim, H. J., Min, D. B., (2008). Chemistry of lipid oxidation. In C. C. Akoh, D. B. Min (Ed.), *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*. 3 Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, Ch 3, pp. 299–318.
- Liland, K. H., (2011). Multivariate methods in metabolomics—from pre-processing to dimension reduction and statistical analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 30, 827–841. DOI: 10.1016/j.trac.2011.02.007
- McClements, D., Decker, E., (2017). Lipids. In S. Damodaran, K. Parkin (Ed.), *Fennemas's Food Chemistry*. 5 Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, Ch. 4, pp. 173–230. DOI: 10.1007/s11746-998-0003-1
- NMX-F-252-SCFI-2011. Alimentos-aceite comestible puro de soya-especificaciones.
- NMX-F-265-SCFI-2011. Alimentos-aceite comestible puro de girasol-especificaciones.
- Peng, C. Y., Lan, C. H., Lin, P. C., Kuo, Y. C., (2017). Effects of cooking method, cooking oil, and food type on aldehyde emissions in cooking oil fumes. *Journal of hazardous materials* 324, 160–167. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.10.045
- Ramírez-Montes, S., Santos, E. M., Galan-Vidal, C. A., Tavizon-Pozos, J. A., Rodríguez, J. A., (2021). Classification of Edible Vegetable Oil Degradation Using Multivariate Data Analysis from Electrochemical Techniques. *Food Analytical Methods* 14, 2597–2606. DOI: 10.1007/s12161-021-02083-4
- Toniolo, R., Dossi, N., Bortolomeazzi, R., Bonazza, G., Daniele, S., (2019). Volatile aldehydes sensing in headspace using a room temperature ionic liquid-modified electrochemical microprobe. *Talanta* 197, 522–529. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.01.049
- Zuman, P., (2006). Aspects of electrochemical behavior of aldehydes and ketones in protic media. *Electroanalysis* 18, 131–140. DOI: 10.1002/elan.200503367