

Impacto en la formación de acrilamida a partir de aditivos de especias culinarias con actividad antioxidante

Impact on acrylamide formation from culinary spice additives with antioxidant activity

María Josefina Graciano Cristóbal¹, María Teresa Sumaya Martínez^{1*}, Javier Germán Rodríguez Carpena², Pedro Ulises Bautista Rosales¹, Edgar Iván Jiménez Ruiz¹, Leticia Mónica Sánchez Herrera¹, Gibran López Nahuatt¹

¹ Universidad Autónoma de Nayarit. Secretaría de Investigación y Posgrado. Unidad de Tecnología de Alimentos. Ciudad de la cultura "Amado Nervo" S/N. 63155. Tepic, Nayarit. México. Tel: 3112118851.

² Centro de Investigación y Transferencia Tecnológica. Laboratorio de Ciencia y Tecnología de la Carne. Av. Aguamilpa S/N. 63173. Tepic, Nayarit. México.

RESUMEN

Las especias culinarias son fuente importante de compuestos fenólicos que presentan actividad antioxidante, se han utilizado desde hace siglos para la conservación de alimentos y ampliar su vida de anaquel, así como mitigar los efectos negativos de la exposición de los alimentos a altas temperaturas. El uso de tratamientos térmicos en los alimentos ricos en carbohidratos como las papas fritas puede provocar la formación de diversos productos de la reacción de *Maillard* o glicotoxinas, entre ellos la acrilamida, la cual presenta actividad carcinogénica. Existen algunos estudios que reportan que la aplicación de una película de especias culinarias con actividad antioxidante puede inhibir la formación de acrilamida durante el freído de papas. Sin embargo, solo algunas investigaciones reportan lo contrario. El objetivo del presente estudio fue evaluar el efecto antioxidante de cinco aditivos comestibles elaborados con distintas especias culinarias sobre el contenido de acrilamida en papas fritas tipo a "la Francesa". Los análisis fueron realizados mediante cromatografía de líquidos de alta resolución-espectrometría de masas. Los resultados indican que los cinco aditivos provocaron un efecto discordante, pues no lograron inhibir la formación de acrilamida como se esperaba sino que por el contrario promovieron su formación.

Palabras claves: especias culinarias, antioxidantes, aditivos, acrilamida, cromatografía de líquidos.

ABSTRACT

Culinary spices are an important source of phenolic compounds that have antioxidant activity, they have been used for centuries to preserve food and extend their shelf life, as well as mitigate the negative effects of food exposure to high temperatures. The use of heat treatments in carbohydrate-rich foods such as French fries can cause de formation of various products of the *Maillard* reaction or glycotoxins, including acrylamide, which has carcinogenic activity. There are some studies that report that the application of a film of species culinary with antioxidant activity can inhibit acrylamide formation during potato frying. However, only some research reports otherwise. The objective of the present study was to evaluate the antioxidant effect of five edible additives made with different culinary spices on the acrylamide content in French fries. The analyzes were performed by high

performance liquid chromatography-mass spectrometry. The results indicate that the five additives caused a discordant effect, since the failed to inhibit acrylamide formation as expected but instead promoted its formation.

Keywords: culinary spices, antioxidants, additives, acrylamide, liquid chromatography.

INTRODUCCIÓN

Los productos a base de papa son de los alimentos que pueden contener más acrilamida tanto por el alto contenido de azúcares reductores y asparagina, como por la intensidad del tratamiento térmico aplicado (EFSA, 2015). La composición química de la papa varía según el cultivar, la ubicación del crecimiento, las prácticas agrícolas, la madurez en el momento de la cosecha, el historial de almacenamiento, entre otros (Medeiros-Vinci *et al.*, 2011). Sin embargo, independientemente de la variedad, las papas poseen una importante concentración de asparagina, la cual es precursor de la formación de acrilamida. Por otra parte, el proceso de freído es una de las operaciones más antiguas y comunes que se utilizan para cocinar alimentos al sumergirlos en un aceite o grasa comestible que se calienta por encima del punto de ebullición del agua (Farkas *et al.*, 1996). La fritura genera una estructura formada por una capa externa deshidratada, porosa y crujiente, donde se encuentra el aceite y una región húmeda (Pedreschi y Moyano, 2005). La acrilamida se forma en la superficie y en las regiones cercanas a la superficie de las papas fritas donde se alcanzan las temperaturas más altas (Palazzoğlu y Gökmen, 2008).

La acrilamida se ha estudiado ampliamente debido a su alta teratogenicidad, carcinogenicidad, toxicidad del sistema nervioso y toxicidad reproductiva (Capuano y Fogliano, 2011; Anese *et al.*, 2014). Ha sido clasificada por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer como probablemente carcinogénico para los humanos (Huang *et al.*, 2017). La Comisión Europea estableció en 2017 medidas de mitigación para la reducción de la acrilamida en los alimentos e identificó nuevos niveles de referencia para varias categorías de alimentos. Para el caso de las papas fritas señaló un máximo de 500 µg de acrilamida/ kg de papas fritas (Comisión Europea, 2017). Debido a los efectos dañinos potenciales de la acrilamida, las estrategias de mitigación en productos de papa incluyen la selección de variedades con

bajo contenido de azúcares reductores, almacenamiento y transporte adecuados, tratamiento con asparaginasa, corte más espeso, freír a una temperatura máxima de 175 °C, así como la aplicación de antioxidantes que pueden inhibir la formación de acrilamida actuando como atrapantes de grupos carbonilos presentes en los azúcares reductores, reduciendo así la reacción de *Maillard* o glicación que se produce durante el freído de papas (Food Drink Europe, 2013).

Una fuente dietética de polifenoles bioactivos con actividad antioxidante son las hierbas y especias culinarias (Hinneburg *et al.*, 2006; Wojdylo *et al.*, 2007). El uso de éstas en los alimentos para protegerlos contra la oxidación está aumentando (Kaefer y Milner, 2008), especialmente porque los consumidores han cuestionado el uso de los antioxidantes sintéticos, tales como el hidroxitolueno butilado (BHT) y el hidroxianisol butilado (BHA) en productos alimenticios (Madsen y Bertelsen, 1995).

Diversas investigaciones han demostrado que las especias culinarias se pueden usar como inhibidores de acrilamida en diversas matrices de alimentos debido a su potencial antioxidante (Cheng *et al.*, 2009; Zhu *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2012; Hamzalioglu *et al.*, 2013; Morales *et al.*, 2014; Qi *et al.*, 2018). Sin embargo, en los últimos años el uso de compuestos polifenólicos para reducir la formación de glicotoxinas en alimentos ha provocado efectos discordantes, pues no solo han demostrado ser eficaces para la reducción de acrilamida sino también en algunos estudios han promovido la formación de esta glicotoxina (Cheng *et al.*, 2010; Budryn *et al.*, 2013; Oral *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2015).

El objetivo del presente estudio fue evaluar el efecto de cinco aditivos comestibles con actividad antioxidante elaborados con distintas especias culinarias sobre el contenido de acrilamida en papas fritas tipo a "la Francesa".

MATERIALES Y MÉTODOS

Selección de las muestras

Tanto las papas (variedad criolla) como las especias culinarias utilizadas para los análisis fueron obtenidas de un supermercado local, ubicado en la ciudad de Tepic, Nayarit, México.

Elaboración de los aditivos comestibles

Se elaboró un total de cinco aditivos con distintas especias culinarias así como sal, jugo de limón, cálices de jamaica verde y la bina base. Los ingredientes y concentración de cada uno de ellos se muestran en la tabla 1. Su preparación consistió en moler a la vez cada uno de los ingredientes con la ayuda de una licuadora convencional hasta obtener una consistencia pastosa. Posteriormente, la pasta se colocó en tubos *Falcón* de 50 mL para su centrifugación. El sobrenadante fue utilizado como aditivo para aplicarse en las papas.

Elaboración de la bina base

La elaboración de la bina base consistió en macerar 5 g de canela y 5 g de clavo en polvo (por separado) en 10 mL de ron (40 % de alcohol) durante 24 h. El sobrenadante

Tabla 1. Ingredientes, pH y a_w de los diferentes aditivos.

Table 1. Ingredients, pH and a_w of the different additives.

	Ingredientes	pH	a_w
Aditivo #1	200 g de cebolla, 20 g de cilantro, 2 g de pimienta negra, 18 g de chile verde, 14 g de ajo, 6 g de sal, 75 mL de jugo de limón y 50 mL de la bina base.	2.64 ^c	0.9870 ^b
Aditivo #2	200 g de cebolla, 20 g de cilantro, 15 g de orégano, 75 mL de jugo de limón y 50 mL de la bina base.	2.83 ^b	0.9961 ^a
Aditivo #3	200 g de cebolla, 20 g de cilantro, 15 g de hojas de laurel, 75 mL de jugo de limón y 50 mL de la bina base.	2.90 ^a	0.9950 ^a
Aditivo #4	400 g de cebolla, 40 g cilantro, 1 g de sal, 150 mL de jugo de limón y 50 mL de la bina base.	2.59 ^c	0.9936 ^a
Aditivo #5	200 g de cebolla, 20 g de cilantro, 2 g de pimienta negra, 18 g de chile verde, 14 g de ajo, 6 g de sal, 8 g de cálices de jamaica verde (variedad UAN-4), 75 mL de jugo de limón y 50 mL de la bina base.	2.05 ^d	0.9845 ^b

Valores con letras diferentes (a-d) entre tratamientos son significativamente diferentes (Tukey, $p \leq 0.05$).

Values with different letters (a-d) between treatments are significantly different (Tukey, $p \leq 0.05$).

obtenido de las dos maceraciones se mezcló para formar así la bina base.

Cabe señalar, que se realizaron varios ensayos donde solo se aplicó la bina base, sin embargo se observó que el sabor y olor que impartía la bina base (canela-clavo) a las papas fritas fue desagradable, pues sobresalía el sabor y olor a clavo. Por lo que, para mejorar el sabor y olor de la bina base se utilizaron especias culinarias que han demostrado tener alta actividad antioxidante (Brewer, 2011; Vallverdú-Queralt *et al.*, 2014) y que son utilizadas comúnmente en la cocina mexicana.

Determinación de azúcares reductores totales de los aditivos (ART)

Para la determinación de azúcares reductores se utilizó el procedimiento desarrollado por Bello-Gil *et al.*, (2006) en base al método del ácido 3,5 dinitro salicílico (DNS) (Sumner y Sisler, 1944). Los análisis se realizaron por triplicado.

Determinación de compuestos fenólicos totales y actividad antioxidante de los aditivos

La concentración de compuestos fenólicos totales (CFT) se determinó de acuerdo al método de Stintzing *et al.* (2005). Mientras que la actividad antioxidante se determinó en base a cuatro métodos: el método 1,1-difenil-2-picrilhidracil (DPPH*), método del ABTS•+, capacidad reductora de Fe (III) a Fe (II) (FRAP) y capacidad de absorción de radicales de oxígeno (ORAC) (Oxygen Radical Absorbance Capacity), de acuerdo a los procedimientos desarrollados por Morales y Jiménez-Pérez (2001), Re *et al.* (1999) y Kuskoski *et al.* (2004),

Hinneburg *et al.* (2006) y Huang *et al.* (2002), y Cao y Prior (1999), respectivamente. Así mismo, se determinó la actividad quelante en base a la metodología de Guicin *et al.* (2003). Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

Cabe recalcar, que la utilización de las distintas técnicas de actividad antioxidante se debe a que ningún método refleja por sí solo la capacidad antioxidante total de una muestra, puesto que este parámetro deberá expresar la capacidad de antioxidantes lipofílicos e hidrofílicos, reflejar y diferenciar los diferentes mecanismos antioxidantes (transferencia de electrones y transferencia de átomos de hidrógeno) y evaluar la reactividad del antioxidante frente a diferentes especies reactivas (de oxígeno y nitrógeno principalmente) (Londoño-Londoño, 2012). Mientras que la actividad quelante fue determinada debido a que la glicación de proteínas o reacción de Maillard en los alimentos puede promoverse significativamente por la presencia de metales de transición como el cobre y el hierro, siendo la reacción de Maillard la principal vía de formación de acrilamida (Sumaya-Martínez *et al.*, 2006).

Determinación del potencial de hidrógeno (pH) y actividad de agua (Aw) de los aditivos

Para la determinación de pH se utilizó un potenciómetro marca HORIBA®, mientras que para la actividad de agua un equipo marca AQUA LAB®. Los análisis se realizaron por triplicado.

Aplicación de los aditivos en papas a freír

Primeramente, las papas fueron lavadas y peladas, enseguida se colocaron en un extrusor de metal dando tiras de 7 cm de largo, 1 cm de ancho y 1 cm de grosor. Se tomaron 100 g de papas (por triplicado) las cuales fueron escaldadas en agua durante 2 min en base a lo reportado por Kalita *et al.*, (2013), transcurrido el tiempo se retiraron del escaldado y se secaron con toallas de papel desechable. Posteriormente, las papas fueron sumergidas en el aditivo correspondiente durante 1 min según lo señalado por Morales *et al.* (2014). Enseguida se llevó a cabo la fijación del aditivo, para ello las papas se envolvieron en papel aluminio y se colocaron en bolsas de plástico transparente para su refrigeración a 10 °C por 24 h de acuerdo a lo reportado por Puangsombat y Smith (2010), Puangsombat *et al.* (2011) y Gibis y Weiss (2012). Enseguida se llevó a cabo el freído de las papas en una freidora eléctrica a 180 °C por 8 min de acuerdo a lo reportado por Kalita *et al.* (2013), utilizando aceite de soya de acuerdo a lo reportado por ANIAME (2009). Una vez transcurrido dicho tiempo, las papas se enfriaron en baño María por 2 min y se congelaron en bolsas de plástico transparente a -80 °C por 24 h. Finalmente, la muestra fue molida con la ayuda de una licuadora convencional para su análisis por cromatografía.

Análisis cromatográfico de las papas fritas

La extracción de acrilamida, así como el análisis cromatográfico se realizó por triplicado en base a la metodología de Van Der Fels-Klerx *et al.* (2014). Como control positivo

se aplicó un extracto acuoso de ácido ascórbico (5 g/100 mL de agua destilada) a papas crudas tipo "a la francesa", las cuales fueron fritas bajo las mismas condiciones utilizadas para las papas con aditivo. Ya que, existen reportes de la eficacia del ácido ascórbico para inhibir la formación de acrilamida (Biedermann *et al.*, 2002; Yuan *et al.*, 2011; Chen y Gu, 2014; Morales *et al.*, 2014). Adicionalmente, se determinó la concentración de acrilamida en papas comerciales obtenidas de un restaurante de comida rápida ubicado en la ciudad de Tepic, Nayarit.

Características del equipo

Se utilizó un equipo ACQUITY H clase UPLC (Ultra Performance Liquid Chromatography) (marca Waters®) acoplado a un detector QDa (masas simple) con ionización por electrospray (ESI) operando en modo positivo. Las separaciones cromatográficas se realizaron en una columna ACQUITY UPLC BEH C18 (50 mm x 2.1 mm, i.d., x 1.7 µm) (marca Waters®) utilizando ácido fórmico (10mM) con 0.5% de metanol como fase móvil a un flujo de 0.2 mL/min. La columna fue equilibrada a 25 °C ± 5 °C y el automuestreador se mantuvo a 10 °C ± 5 °C durante todo el análisis. El volumen de inyección fue de 4 µL. El tiempo de retención fue de 1.063 min. La fuente del detector tuvo las siguientes características: voltaje del capilar 1 KV, voltaje del cono 5 V, temperatura de solvatación 500 °C, el gas de solvatación fue nitrógeno. La acrilamida fue identificada por Selected Ion Recording (SIR por sus siglas en inglés) de un canal, el cual fue de 72. El ion monitoreado fue 72 m/z. La concentración se calculó mediante una curva de calibración con rangos de entre 0.001 y 1 µg/mL.

Análisis estadístico

Los datos se procesaron mediante un análisis de varianza (ANDEVA). Cuando el análisis fue significativo ($p \leq 0.05$) se realizó una prueba de comparación de medias de Tukey con el fin de establecer las diferencias existentes entre cada tratamiento. Así mismo, se calcularon coeficientes de correlación de Pearson para establecer asociaciones lineales entre variables de interés. El paquete estadístico utilizado fue Minitab v.16.0.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados sobre el contenido de CFT (Figura 1), actividad antioxidante (Figuras 2 a 5) y actividad quelante (Figura 6) señalan que los cinco aditivos presentaron contenido de compuestos fenólicos y actividad quelante y antioxidante, así como un $\text{pH} < 3$ y una $a_w > 0.9$ (Tabla 1). Estas condiciones son favorables para inhibir la formación de acrilamida, ya que un pH ácido menor a 3, la velocidad de la reacción es mínima y su desarrollo escaso (Ruiz-Roca, 2009), mientras que una actividad de agua mayor a 9, el agua al ser producto de la propia razón ejerce una acción inhibidora diluyendo los reactantes (Badui-Dergal y Valdés-Martínez, 2006).

Los aditivos mostraron una correlación negativa significativa ($p \leq 0.05$) entre CFT, DPPH•, ORAC y contenido de acrilamida de $r = -0.859$, $r = -0.610$ y $r = -0.803$ respectivamente.

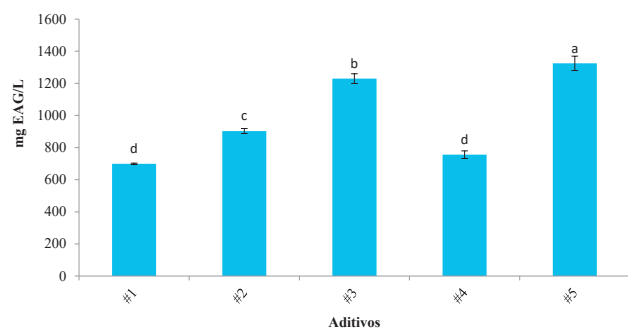


Figura 1. Contenido de compuestos fenólicos totales de cinco aditivos.

Figure 1. Total phenolic compounds content of five additives.

Valores con letras diferentes (a-d) entre tratamientos son significativamente diferentes (Tukey, $p \leq 0.05$).

Values with different letters (a-d) between treatments are significantly different (Tukey, $p \leq 0.05$).

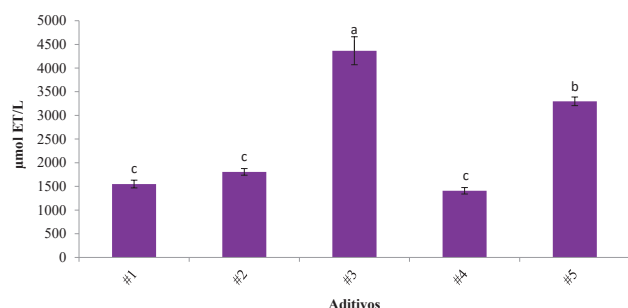


Figura 2. Actividad antioxidante por el método DPPH* de cinco aditivos.

Figure 2. Antioxidant activity by the DPPH* method of five additives.

Valores con letras diferentes (a-c) entre tratamientos son significativamente diferentes (Tukey, $p \leq 0.05$).

Values with different letters (a-c) between treatments are significantly different (Tukey, $p \leq 0.05$).

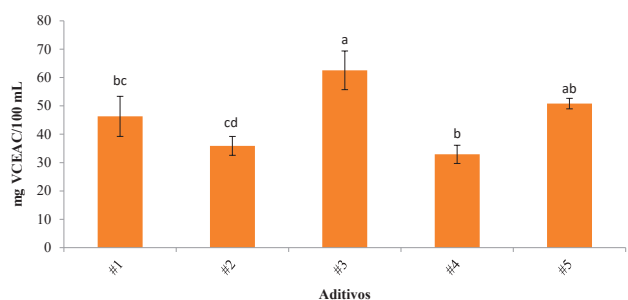


Figura 3. Actividad antioxidante por el método ABTS•+ de cinco aditivos.

Figure 3. Antioxidant activity by the ABTS•+ method of five additives.

Valores con letras diferentes (a-d) entre tratamientos son significativamente diferentes (Tukey, $p \leq 0.05$).

Values with different letters (a-d) between treatments are significantly different (Tukey, $p \leq 0.05$).

Es decir, a mayor contenido de fenoles y actividad antioxidante menor contenido de acrilamida. De los cinco aditivos elaborados, el aditivo #5 fue el que presentó los mejores resultados de reducción de acrilamida (Figura 7). Sin embargo, ni el aditivo #5, ni el resto de los aditivos elaborados lograron inhibir de manera significativa la formación de acrilamida

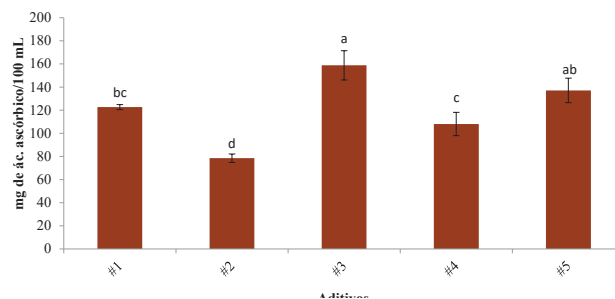


Figura 4. Actividad antioxidante por el método FRAP de cinco aditivos.

Figure 4. Antioxidant activity by the FRAP method of five additives.

Valores con letras diferentes (a-d) entre tratamientos son significativamente diferentes (Tukey, $p \leq 0.05$).

Values with different letters (a-d) between treatments are significantly different (Tukey, $p \leq 0.05$).

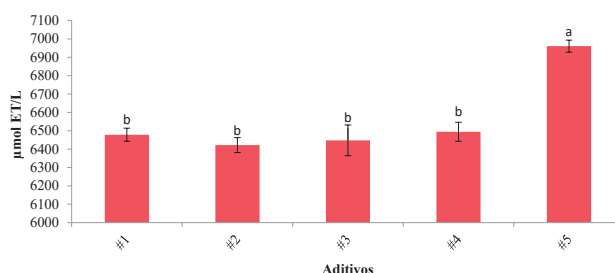


Figura 5. Actividad antioxidante por el método ORAC de cinco aditivos.

Figure 5. Antioxidant activity by the ORAC method of five additives.

Valores con letras diferentes (a-b) entre tratamientos son significativamente diferentes (Tukey, $p \leq 0.05$).

Values with different letters (a-b) between treatments are significantly different (Tukey, $p \leq 0.05$).

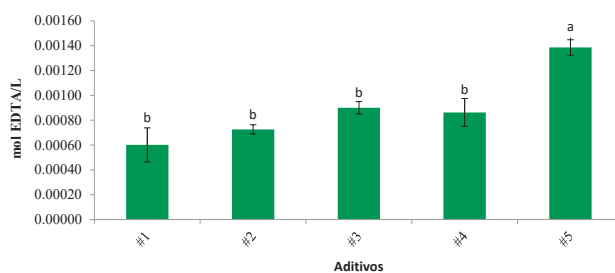


Figura 6. Actividad quelante de cinco aditivos.

Figure 6. Chelating activity of five additives.

Valores con letras diferentes (a-b) entre tratamientos son significativamente diferentes (Tukey, $p \leq 0.05$).

Values with different letters (a-b) between treatments are significantly different (Tukey, $p \leq 0.05$).

con respecto a las papas control, papas con ácido ascórbico y papas comerciales, provocando en las papas fritas un efecto contrario, es decir promovieron la formación de esta glicotoxina. Las papas con el aditivo #1 fueron las que presentaron la mayor concentración de acrilamida (3752 μg/kg muestra), superando siete veces más el valor indicativo máximo suge-

rido por la Comisión Europea de 500 µg/kg de papas fritas (Comisión Europea, 2017).

Respecto a las papas con ácido ascórbico, estas no presentaron una reducción significativa de acrilamida (584 µg/kg muestra), como se esperaba, en comparación con las papas control (377 µg/kg muestra) y papas comerciales (289 µg/kg muestra). Las investigaciones de Hamzalioglu y Gökmen (2012) y Hamzalioglu *et al.* (2013) reportan que los antioxidantes con grupos carbonilo, tales como el ácido ascórbico y ácido dihidroascórbico, pueden reaccionar directamente con asparagina para formar acrilamida, al actuar como donantes de grupos carbonilo (Constantinou y Koutsidis, 2016). Así mismo, las condiciones de freído (temperatura y tiempo) y la concentración de ácido ascórbico (5g) utilizadas en esta investigación, pudieron no favorecer el efecto inhibitor del ácido ascórbico sobre la acrilamida.

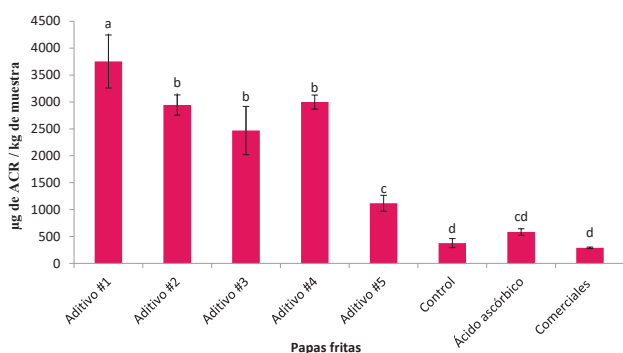


Figura 7. Contenido de acrilamida en papas fritas.

Figure 7. Acrylamide content in french fries.

Valores con letras diferentes (a-d) entre tratamientos son significativamente diferentes (Tukey, $p \leq 0.05$).

Values with different letters (a-d) between treatments are significantly different (Tukey, $p \leq 0.05$).

Referente a las papas comerciales, éstas no presentaron diferencia significativa ($p > 0.05$) con las papas control, ni con las papas con ácido ascórbico, mientras que la reducción significativa ($p \leq 0.05$) de acrilamida presentada con respecto a las papas con aditivo se puede deber a que comúnmente en la industria de alimentos se emplean aditivos sintéticos como el butilhidroxitolueno (BHT), butilhidroxianisol (BHA) y butilhidroquinona terciaria (BHQT), para evitar reacciones de oxidación e impedir el enranciamiento y decoloración del alimento, así como también para inhibir la formación de acrilamida (Ou *et al.*, 2010). Sin embargo, existen reportes científicos que han demostrado que estos antioxidantes sintéticos poseen efectos citotóxicos (Musa y Arslan, 2011; Karre *et al.*, 2013) por lo que su uso no es recomendable.

El incremento de acrilamida en las papas con aditivo se puede deber a diversos factores, como lo es el contenido de azúcares reductores totales (grupos carbonilo), los cuales forman parte de los reactantes activos para el desarrollo de la reacción de *Maillard* y son los principales determinantes de la formación de acrilamida en papas fritas (Sanny *et al.*, 2012). En el presente estudio los cinco aditivos elaborados presentaron contenido de ART (Figura 8). Sin embargo, no se

presentó una correlación significativa entre la concentración de ART y el contenido de acrilamida ($r = 0.090$; $p = 0.750$), lo cual puede indicar que el contenido de acrilamida para esta investigación no está en función de la concentración de los ART de los aditivos.

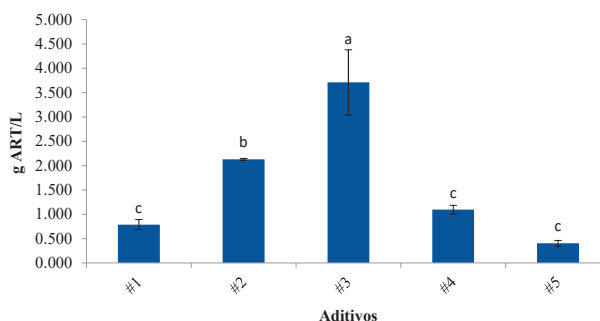


Figura 8. Contenido de azúcares reductores totales de cinco aditivos.

Figure 8. Total reducing sugar content of five additives.

Valores con letras diferentes (a-c) entre tratamientos son significativamente diferentes (Tukey, $p \leq 0.05$).

Values with different letters (a-c) between treatments are significantly different (Tukey, $p \leq 0.05$).

Los altos niveles de acrilamida en las papas con aditivo también puede estar relacionado con la degradación de los compuestos fenólicos cuando estos son sometidos a altas temperaturas, es decir el tratamiento térmico reduce su capacidad de captación de compuestos reactivos intermedios de la reacción de *Maillard* que inducen la formación de acrilamida; el grado de sensibilidad varía entre los distintos compuestos fenólicos (Rodríguez *et al.*, 2011; Jin *et al.*, 2013). Es probable que algunos de los compuestos fenólicos presentes en los cinco aditivos empleados en esta investigación pudieron presentar una baja estabilidad térmica, degradándose cuando fueron sometidos a la temperatura de freído de las papas (180 °C), reduciendo así su capacidad antioxidante.

La estructura de los polifenoles es otro de los factores que pueden estar involucrados en un mayor contenido de acrilamida en las papas con aditivo. Visioli (2012) reportó que los polifenoles que contienen grupos *o*-difenoles y/o grupos carbonilo di-insaturados están involucrados tanto en la formación y eliminación de acrilamida. Mientras Zheng *et al.* (2009) y Kotsiou *et al.* (2011) señalan que los compuestos fenólicos que contienen un grupo aldehído (grupo funcional que contiene un grupo carbonilo) en su estructura, favorecen el contenido de acrilamida.

Por otra parte, Bassama *et al.* (2010) señalan que la capacidad antioxidante de los polifenoles depende del número y posición de sus sustituyentes hidroxilo y que su efecto se debe a que el átomo de hidrogeno del grupo hidroxilo del polifenol es capaz de combinarse con grupos radicales libres, neutralizándolos e inhibiendo las reacciones en cadena. A mayor número de grupos hidroxilo en los compuestos fenólicos mayor actividad antioxidante. Es probable que algunos de los compuestos fenólicos presentes en los cinco aditivos empleados en esta investigación pudieron presentar grupos *o*-difenoles, carbonilos di-insaturados, aldehídos o un bajo

número de sustituyentes hidroxilo, promoviendo así la formación de acrilamida.

Cabe señalar que en años recientes, el uso de compuestos polifenólicos ha provocado efectos discordantes, pues no solo han demostrado ser eficaces para la reducción de acrilamida sino que también han estado involucrados en estimular la formación de esta glicotoxina (Li *et al.*, 2012; Budryn *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2015).

Algunas investigaciones que han reportado efectos discordantes en el contenido de acrilamida mediante el uso de compuestos polifenólicos son:

Oral *et al.* (2014) utilizaron dos compuestos fenólicos puros (ácido cúmarico y hesperetina) en un sistema modelo de asparagina/glucosa, el cual fue sometido a calentamiento a 180 °C por 15 min, observaron que con el uso de ácido cúmarico se logró una reducción de acrilamida del 53%, mientras que con hesperetina provocó un aumento del 9%.

Budryn *et al.* (2013) realizaron extracciones de hojas de té verde y granos de café verde y los aplicaron a 100 g de masa para rosquillas o donas, utilizando tres distintas concentraciones 0.25, 0.5 y 1 g de extracto. Ellos encontraron que la adición de 0.25 g de extracto de hojas de té verde y la adición de 1 g de extracto de granos de café verde favorecieron la formación de acrilamida, mientras que las concentraciones restantes de extractos tanto de hojas de té como granos de café verde causaron una disminución en el contenido de acrilamida.

Kotsiou *et al.* (2010) emplearon dos concentraciones (2.2 y 216.9 mg) de extractos de aceite de oliva virgen en un sistema modelo de asparagina/glucosa. La adición de 2.2 mg de extracto provocó una inhibición de la acrilamida, mientras que una concentración de 216.9 mg favoreció la formación de acrilamida.

Cheng *et al.* (2010) señalaron que las proantocianidinas de manzana fueron eficientes para reducir acrilamida en papas fritas a una concentración de 0.50%. Sin embargo, cuando se utilizaron concentraciones de 0.25% y 1% hubo un incremento en la formación de la misma.

Por otra parte, las investigaciones que reportan solamente incrementos de acrilamida son:

Hamzalioglu *et al.* (2013) quienes reportaron que la adición de curcumina favoreció la formación de acrilamida en un sistema modelo asparagina/fructosa.

Vattem y Shetty (2003) reportaron que los antioxidantes fenólicos del orégano en rodajas de papas estimularon la formación de acrilamida, al igual que el extracto fenólico de las hojas de bambú. Al respecto Zhang *et al.* (2006) y Zhang *et al.* (2007) han señalado que su efecto inhibidor o promotor sobre la formación de acrilamida, es dependiente de la concentración utilizada de este extracto.

Cai *et al.* (2014), así como Constantinou y Koutsidis (2016) reportaron que la adición de ácido ferúlico a un sistema modelo asparagina/glioxal y la adición de ácido clorogénico en un sistema modelo asparagina/glucosa, respectivamente, mostró un efecto promotor sobre la formación de acrilamida.

Hasta el momento, los resultados sobre la promoción en la formación de acrilamida mediante compuestos fenólicos son polémicos, puesto que ello depende de diversos factores, principalmente de la estructura, concentración y capacidad antioxidante de los polifenoles (Liu *et al.*, 2015). Los resultados obtenidos en esta investigación pudieron verse afectados principalmente por concentración de especias culinarias, tipo y estructura de los antioxidantes presentes en las especias culinarias, así como las condiciones del procesado.

CONCLUSIONES

El presente trabajo examinó el efecto antioxidante de cinco aditivos comestibles elaborados con especias culinarias sobre la formación de acrilamida en papas fritas tipo a la francesa. El efecto mitigante de los cinco aditivos fue nulo, provocando un efecto contrario, es decir promovieron la formación de acrilamida. Los resultados obtenidos en esta investigación pudieron verse afectados principalmente por concentración de especias culinarias, tipo y estructura de los antioxidantes presentes en las especias culinarias, así como las condiciones del procesado. Esto resalta la complejidad que rige las interacciones entre los antioxidantes y las reacciones de formación/eliminación de acrilamida.

AGRADECIMIENTOS

Al personal del Centro Nayarita de Innovación y Transferencia Tecnológica, especialmente al Dr. Javier Germán Rodríguez Carpena, así como a la M. C. María Elena Luna Castañeda y M. C. Sarahy Navidad Murrieta por todo el apoyo brindado para la realización de esta investigación.

REFERENCIAS

- Anese, M., Nicoli, M. C., Verardo, G., Munari, M., Mirolo, G. y Bortolomeazzi, R. 2014. Effect of vacuum roasting on acrylamide formation and reduction in coffee beans. *Food Chemistry*. 145 (7): 168-172.
- ANIAME (Asociación Nacional de Industriales de Aceites y Mantecas Comestibles, A.C.). 2009. Freír, los ácidos grasos y la salud. *Revista ANIAME*. 64 (13): 14, 15 y 23.
- Badui-Dergal, S. y Valdés-Martínez, S. E. 2006. Química de los alimentos. Capítulo 2: Hidratos de carbono. Cuarta edición. Editorial Pearson Addison Wesley, 29-109 p.
- Bassama, J., Brat, P., Bohuon, P., Boulanger, R. y Gunata, Z. 2010. Study of acrylamide mitigation in model system: Effect of pure phenolic compounds. *Food Chemistry*. 123: 558-562.
- Bello-Gil, D., Carrera-Bocourt, E. y Díaz-Maqueira, Y. 2006. Determinación de azúcares reductores totales en jugos mezclados de caña de azúcar utilizando el método del ácido 3,5 dinitrosalicílico. *ICIDCA (Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar)*. 2: 45-50.
- Biedermann, M., Noti, A., Biedermann-Bremm, S., Noti, A., Grob, K., Egli, P. y Mandli, H. 2002. Experiments on acrylamide formation and possibilities to decrease the potential of acrylamide formation in potatoes. *Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*. 93: 668-687.

- Brewer, M. S. 2011. Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 10: 221-247.
- Budryn, G., Z., Elewicz, D., Nebesny, E., Oracz, J. y Krysiak, W. 2013. Influence of addition of green tea and green coffee extracts on the properties of fine yeast pastry fried products. *Food Research International*. 50: 149-160.
- Cai, Y., Zhang, Z., Jiang, S., Yu, M., Huang, C., Qiu, R. y Zhou, H. 2014. Chlorogenic acid increased acrylamide formation through promotion of HMF formation and 3-aminopropionamide deamination. *Journal of Hazardous Materials*. 268: 1-5.
- Cao, G. y Prior, R. 1999. Measurement of Oxygen Radical Absorbance Capacity in Biological samples. *Oxidants and Antioxidants. Methods in Enzymol.* 299: 50-62.
- Capuano, E. y Fogliano, V. 2011. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *LWT - Food Science and Technology*. 44 (4): 793-810.
- Chen, H. y Gu, Z. 2014. Effect of Ascorbic Acid on the Properties of Ammonia Caramel Colorant Additives and Acrylamide Formation. *Journal of Food Science*. 79: C1678-C1682.
- Cheng, K., Zeng, X., Tang, Y. S., Wu, J., Liu, Z. y Sze, K. 2009. Inhibitory mechanism of naringenin against carcinogenic acrylamide formation and nonenzymatic browning in *Maillard* model reactions. *Chemical Research in Toxicology*. 22: 1483-1489.
- Cheng, K., Shi, J., Ou, S., Wang, M. y Jiang, Y. 2010. Effects of fruit extracts on the formation of acrylamide in model reactions and fried potato crisps. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 58: 309-312.
- Comisión Europea (EU). 2017. Commission Regulation 2017/2158 of 20 November 2017 establishing mitigation measures and benchmark levels for the reduction of the presence of acrylamide in food. *Official Journal of the European Union*. L304: 24-44.
- Constantinou, C. y Koutsidis, G. 2016. Investigations on the effect of antioxidant type and concentration and model system matrix on acrylamide formation in model *Maillard* reaction systems. *Food Chemistry*. 197: 769-775.
- EFSA. 2015. Scientific opinion on acrylamide in food. *EFSA Journal*. 13: 4104.
- Farkas, B. E., Singh, R. P. y Rumsey, T. R. 1996. Modeling heat and mass transfer in immersion frying. Part I: Model development. *Journal of Food Engineering*. 29: 211-226.
- Food Drink Europe. 2013. The acrylamide toolbox, Vol. 57. Food Drink Europe.
- Gibis, M. y Weiss, J. 2012. Antioxidant capacity and inhibitory effect of grape seed and rosemary extract in marinades on the formation of heterocyclic amines in fried beef patties. *Food Chemistry*. 134: 766-774.
- Guicin, I., Buyukokuroglu, M. E. y Kufrevioglu, O. I. 2003. Metal chelating and hydrogen peroxide scavenging effects of melatonin. *Journal of Pineal Research*. 34: 278-281.
- Hamzalioglu, A. y Gökmen, V. 2012. Role of bioactive carbonyl compounds on the conversion of asparagine into acrylamide during heating. *European Food Research and Technology*. 235 (6): 1093-1099.
- Hamzalioglu, A., Mogol, B., Lumaga, R., Fogliano, V. y Gökmen, V. 2013. Role of curcumin in the conversion of asparagine into acrylamide during heating. *Amino Acids*. 44 (6): 1419-1426.
- Hinneburg, I., Damien Dorman, H.J. y Hiltunen, R. 2006. Antioxidant activities of extracts from selected culinary herbs and spices. *Food Chemistry*. 97: 122-129.
- Huang, D., Ou, B., Hampsch-Woodill, M., Flanagan, J. y Prior, R. 2002. High-throughput Assay of Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC) Using a Multichannel Liquid Handling System Coupled with a Microplate Fluorescence Reader in 96-Well Format. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 50: 4437-4444.
- Huang, M., Wang, Q., Chen, X. y Zhang, Y. 2017. Unravelling effects of flavanols and their derivatives on acrylamide formation via support vector machine modelling. *Food Chemistry*. 221: 178-186.
- Jin, C., Wu, X. y Zhang, Y. 2013. Relationship between antioxidants and acrylamide formation: A review. *Food Research International*. 51 (2): 611-620.
- Kaefer, Ch. M. y Milner, J. A. 2008. The role of herbs and spices in cancer prevention. *Journal of Nutritional Biochemistry*. 19: 347-361.
- Kalita, D., Holm, G. D. y Jayanty, S. S. 2013. Role of polyphenols in acrylamide formation in the fried products of potato tubers with colored flesh. *Food Research International*. 54: 753-759.
- Karre, L., Lopez, K. y Getty, K. J. 2013. Natural antioxidants in meat and poultry products. *Meat Science*. 94: 220-227.
- Kotsiou, K., Tasioula-Margari, M., Capuano, E. y Fogliano, V. 2011. Effect of standard phenolic compounds and olive oil phenolic extracts on acrylamide formation in an emulsion system. *Food Chemistry*. 124: 242-247.
- Kotsiou, K., Tasioula-Margari, M., Kukurova, K. y Casanova, Z. 2010. Impact of oregano and virgin olive oil phenolic compounds on acrylamide content in a model system and fresh potatoes. *Food Chemistry*. 123: 1149-1155.
- Kuskoski, E. M., Asuero, A. G., Troncoso, A. M., García-Padilla, M. C. y Fett, R. 2004. Actividad antioxidante de pigmentos antiocianicos. *Revista Brasileira de Ciencia y Tecnología de Alimentos*. 24 (4): 691-693.
- Li, D., Chen, Y., Zhang, Y., Lu, B., Jin, C. y Wu, X. 2012. Study on mitigation of acrylamide formation in cookies by 5 antioxidants. *Journal of Food Science*. 77: C1144-C1149.
- Liu, Y., Wang, P., Chen, F., Yuan, Y., Zhu, Y., Yan, H. y Hu, X. 2015. Role of plant polyphenols in acrylamide formation and elimination. *Food Chemistry*. 186: 46-53.
- Londoño-Londoño, J. 2012. Antioxidantes: Importancia biológica y métodos para medir su actividad. En: *Métodos para la medición de la actividad antioxidante*. Corporación Universitaria Lasallista (ed.), pp 129-162.
- Madsen, H. L. y Bertelsen, G. 1995. Spices as antioxidants. *Trends in Food Science and Technology*. 6: 271-277.
- Medeiros Vinci, R., Mestdagh, F., Van Poucke, C., Kerkaert, B., de Muer, N. y Denon, Q. 2011. Implementation of acrylamide mitigation strategies on industrial production of French fries: Challenges and pitfalls. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 59: 898-906.
- Morales, F. J. y Jiménez-Pérez, S. 2001. Free radical scavenging capacity of *Maillard* reaction products as related to colour and fluorescence. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 72: 119-125.
- Morales, G., Jimenez, M., García, O., Mendoza, M. R. y Beristain, C. I. 2014. Effect of natural extracts on the formation of acrylamide in fried potatoes. *Food Science and Technology*. 58: 587-593.

- Musa, O. M. y Arslan, D. 2011. Antioxidant effect of essential oils of rosemary, clove and cinnamon on hazelnut and poppy oils. *Food Chemistry*. 129: 171-174.
- Ou, S., Shia, J., Huang, C., Zhang, G., Teng, J., Jiang, Y. y Yang, B. 2010. Effect of antioxidants on elimination and formation of acrylamide in model reaction systems. *Journal of Hazardous Materials*. 182: 863-868.
- Oral, R. A., Dogan, M. y Sarioglu, K. 2014. Effects of certain polyphenols and extracts on furans and acrylamide formation in model system, and total furans during storage. *Food Chemistry*. 142: 423-429.
- Palazoğlu, T. K. y Gökmen, V. 2008. Development and experimental validation of a frying model to estimate acrylamide levels in French fries. *Journal of Food Science*. 73: E109-E114.
- Pedreschi, F. y Moyano, P. 2005. Effect of pre-drying on texture and oil uptake of potato chips. *LWT-Food Science and Technology*. 38: 599-604.
- Puangsoombat, K. y Smith, J. S. 2010. Inhibition of heterocyclic amine formation in beef patties by ethanolic extracts of rosemary. *Journal of Food Science*. 75 (2): 40-47.
- Puangsoombat, K., Jirapakul, W. y Smith, S. 2011. Inhibitory activity of Asian spices on heterocyclic amines formation in cooked beef patties. *Journal of Food Science*. 76 (8): 174-180.
- Qi, Y., Zhang, H., Wu, G., Zhang, H., Gu, L., Wang, L., Qian, H. y Qi, X. 2018. Mitigation effects of proanthocyanidins with different structures on acrylamide formation in chemical and fried potato crisp models. *Food Chemistry*. 250: 98-104.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M. y Rice-Evans, C. 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology & Medicine*. 26.
- Rodríguez, R. I., Ramos, S., Bravo, L., Goya, L. y Martín, M. A. 2011. Procyanidin B2 and a cocoa polyphenolic extract inhibit acrylamide-induced apoptosis in human Caco-2 cells by preventing oxidative stress and activation of JNK pathway. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 22 (12): 1186-1194.
- Ruiz-Roca, B. 2009. Productos de la reacción de Maillard y su influencia en la absorción de hierro y cobre. Relación con la capacidad quelante de metales. Tesis Doctoral. Departamento de Fisiología. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada, España, 9-46 p.
- Sanny, M., Jinap, S., Bakker, E. J., Van, B. M. A. J. S. y Luning, P. A. 2012. Is lowering reducing sugars concentration in French fries an effective measure to reduce acrylamide concentration in food service establishments. *Food Chemistry*. 135: 2012-2020.
- Stintzing, F. C., Herbach, K. M., Mosshammer, M. R., Carle, R., Yi, W., Sellappan, S., Akoh, C. C., Bunch, R. y Felker, P. 2005. Color, betalain pattern, and antioxidant properties of cactus pear (*Opuntia* spp.) clones. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53 (2): 442-451.
- Sumaya-Martínez, M. T., Padilla-Mendoza, E. P. y Sampedro-Pérez, J. G. 2006. Un enfoque pendiente para la salud pública en México: productos tóxicos de la glicación de proteínas en los alimentos. *Revista Salud Pública y Nutrición*. 7 (3): 1-7.
- Sumner, J. B. y Sisler, E. B. 1944. A simple method for blood sugar. *Archives of Biochemistry*. 4: 333-336.
- Vallverdú-Queralt, A., Regueiro, J., Martínez-Huelamo, M., Rinaldi Alvarenga, J. F., Neto-Leal, L. y Lamuela-Raventós, R. M. 2014. A comprehensive study on the phenolic profile of widely used culinary herbs and spices: Rosemary, thyme, oregano, cinnamon, cumin and bay. *Food Chemistry*. 154: 299-307.
- Van Der Fels-Klerx, H. J., Capuano, E., Nguyen, H. T., Ataç Mogol, B., Kocadağlı, T., Göncüoğlu, Taş, N., Hamzaloğlu, A., Van Boekel, M. A. J. S. y Gökmen, V. 2014. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural formation during baking of biscuits: NaCl and temperature-time profile effects and kinetics. *Food Research International*. 57: 210-217.
- Vattem, D. A. y Shetty, K. 2003. Acrylamide in food: A model for mechanism of formation and its reduction. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 4 (3): 331-338.
- Visioli, F. 2012. Olive oil phenolics: Where do we stand? Where should we go?. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 92: 2017-2019.
- Wojdylo, A., Oszmianański, J. y Czemerys, R. 2007. Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs. *Food Chemistry*. 105: 940-949.
- Yuan, Y., Shu, C., Zhou, B., Qi, X. L., y Xiang, J. G. 2011. Impact of selected additives on acrylamide formation in asparagine/sugar Maillard model systems. *Food Research International*. 44: 449-455.
- Zhang, Y., Chen, J., Zhang, X., Wu, X. y Zhang, Y. 2006. Addition of antioxidant of bamboo leaves (AOB) effectively reduces acrylamide formation in potato crisps and French fries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55(2): 523-528.
- Zhang, Y., Chen, J., Zhang, X. L., Wu, X. Q. y Zhang, Y. 2007. Addition of antioxidant of bamboo leaves (AOB) effectively reduces acrylamide formation in potato crisps and French fries, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55: 523-528.
- Zheng, W. y Lee, S. A. 2009. Well-done meat intake, heterocyclic amine exposure, and cancer risk. *Nutrition and Cancer*. 61 (4): 437-446.
- Zhu, F., Cai, Y.Z., Ke, J. y Corke, H. 2011. Dietary plant materials-reduce acrylamide formation in cookie and starch-based model systems. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 91: 2477-2483.