



Universidad Nacional de Córdoba
Facultad de Ciencias Agropecuarias
Escuela para graduados



EFFECTOS DE DIFERENTES CONDICIONES DE ENVASADO Y ALMACENAMIENTO SOBRE LA CALIDAD DE MANÍ DE ORIGEN ARGENTINO

María Paula Martín

Tesis
Para optar al Grado Académico de
Doctora en Ciencias Agropecuarias

Córdoba, 2017

**EFFECTOS DE DIFERENTES CONDICIONES DE ENVASADO Y
ALMACENAMIENTO SOBRE LA CALIDAD DE MANÍ DE ORIGEN
ARGENTINO**

Bioq. María Paula Martín

Comisión Asesora de Tesis

Director: Dr. Nelson R. Grosso
Asesores: Dra. Valeria Nepote
Dr. Enrique I. Lucini

Tribunal Examinador de Tesis

Dra. Alejandra Pérez
Dra. María José Martínez
Dra. Valeria Nepote

Presentación formal académica

4 de diciembre de 2017
Facultad de Ciencias Agropecuarias
Universidad Nacional de Córdoba

Agradecimientos

Quisiera agradecer, primero que nada, a mi director Dr. Nelson Rubén Grosso por la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo y más que nada por la paciencia, consejos y gran ayuda a lo largo de estos años.

A la Dra. Valeria Nepote, quién fue la persona con la que me contacté en los primeros inicios y me brindó todo su apoyo para comenzar este camino de la investigación. Gracias Vale también por colaborar cada vez que lo necesité, y por la rapidez y responsabilidad con que me ayudaste en todo.

Al Dr. Enrique Lucini, por sus consejos como asesor, pero más que nada por su buen humor siempre, que nos contagia a todos y nos permite trabajar con una sonrisa y relajados.

También quiero dar las gracias a la Dra. María José Martínez, quién me abrió las puertas del laboratorio de calidad de granos de INTA Manfredi y me brindó todo lo necesario para que me sienta como una más mientras estuve allí. Además, a su equipo de trabajo: Mercedes Silva, Roxana Aguilar y Patricia Fabro quiénes estuvieron conmigo durante este periodo de pasantías ayudándome intensamente en todo momento. ¡Gracias chicas!

A los Dres. Julio Zigadlo y Damián Maestri por recibirme en su laboratorio, y a Damián Barrionuevo por enseñarme a usar el HPLC y colaborar conmigo siempre que lo necesité.

A mis compañeras de la cátedra de Microbiología Agrícola, Carolina Merlo y Carolina Vázquez, cuyos conocimientos me fueron muy útiles durante mis ensayos. También a todo el resto de mis compañeros en esta cátedra con los que compartimos el día a día tanto dentro como fuera del ámbito laboral.

Quiero agradecer inmensamente a Claudia Asensio, Mariana Larrauri y Patricia Quiroga, quiénes desde el primer momento fueron mis maestras de laboratorio, quienes colaboraron conmigo en enseñarme todas las técnicas y métodos necesarios para la realización de mi tesis. Pero, sobre todo, quiero agradecer de corazón que desde el primer instante que llegué me hayan incluido en su grupo haciéndome partícipe de sus vidas personales y brindándome consejos desde el corazón. Gracias a ello se convirtieron en grandes amigas con quienes he compartido momentos realmente hermosos estos años. ¡Las quiero!

A mis compañeros de trabajo, Cecilia R., Antonella, Boris, Cecilia P., Judith y Guille, quienes gracias a su buena predisposición hacen más fácil el día a día.

A mis amigas del alma, Marian, Mery, Euge, Cece, Lai, Ceci, Mari y Caro. Por apoyarme siempre en la vida y tenerme paciencia sobre todo en este último tiempo.

A Nicolás, por ser además de un compañero de vida, la persona que me ha brindado todo su amor y paciencia en los momentos más difíciles. ¡Te amo!

Por último, a mi familia: Rober, Cielo, mamá y papá. Gracias má por estar incondicionalmente presente a mi lado. Gracias pá porque, aunque te fuiste rápido, no dejo de sentir tu compañía nunca.

Dedicatorias

A mi mamá, por su amor incondicional.

“No te rindas, por favor no cedas, aunque el frío queme, aunque el miedo muerda, aunque el sol se esconda y se calle el viento; aún hay fuego en tu alma, aún hay vida en tus sueños. Porque la vida es tuya y tuyo también el deseo, porque cada día es un comienzo nuevo, porque esta es la hora y el mejor momento”.

Mario Benedetti

RESUMEN

Una vez que los granos de maní o sus derivados son producidos, se envasan, transportan y almacenan durante tiempos prolongados. Un desafío importante para la industria manisera es preservar su calidad química, microbiológica y sensorial hasta la llegada al consumidor. El objetivo del presente estudio fue analizar los efectos de diferentes condiciones de envasado y almacenamiento sobre la calidad de maní crudo y maní tostado de origen argentino. Se utilizaron granos de maní tipo Runner. El maní crudo fue envasado en bolsas de dos materiales de distintos: a) polipropileno aireado (PP) y b) de alta barrera (EVOH) al vacío. Las muestras se almacenaron a 40 °C por 60 días para simular condiciones extremas de transporte. El contenido de humedad sufrió una disminución mayor en PP que en EVOH. Las muestras en PP desarrollaron valores de índice de peróxidos (IP) y dienos-trienos conjugados mayores que las muestras en EVOH a lo largo de todo el almacenaje. El índice de acidez aumentó con el tiempo de almacenamiento para ambos materiales de envasado. Sin embargo, EVOH presentó valores significativamente más altos que PP. El maní envasado en PP mostró una mayor disminución de los ácidos grasos insaturados (ácido oleico, linoleico y eicosanoico) durante el tiempo de almacenamiento en comparación con el maní crudo en EVOH. El α -tocoferol sufrió una mayor descomposición en las muestras de PP. Las bolsas de EVOH bajo vacío conservaron el maní crudo con un mejor perfil de volátiles que las bolsas de PP aireadas. No hubo crecimiento visible de hongos en ninguna de las muestras evaluadas. Las muestras envasadas en PP tuvieron mayores intensidades de sabor cartón y menores de sabor maní tostado hacia el final del almacenaje en comparación a las muestras en EVOH. Luego del periodo de simulación de transporte, las muestras de maní crudo restantes fueron sometidas a un almacenamiento que simuló condiciones de almacenamiento en destino a dos temperaturas: a) temperatura ambiente (25±2 °C) y b) refrigeración (10 °C±2 °C) durante 720 días. Los IP más altos y más bajos al final del período de almacenamiento, se registraron para maní crudo envasado en bolsas de PP ventiladas a 25 °C (5,30 meqO₂/kg) y para el maní crudo envasado en EVOH bajo vacío a 10 °C (1,86 meqO₂/kg), respectivamente. Durante los 720 días de almacenamiento no existieron diferencias importantes en los ácidos grasos para ambos envases y condiciones de temperatura. El γ -tocoferol presentó el mayor deterioro. Sin embargo, su disminución en las muestras envasadas en EVOH al vacío a 10 °C comenzó después del día 540 y fue inferior a la producida en el resto de las muestras. PP a 25 °C mostró el mayor incremento en el contenido de alcanos mientras EVOH a 10 °C sufrió el menor incremento. El decano,5,6-bis(2,2-dimetilpropiliden)-(E,Z)- tuvo menor disminución para las muestras envasadas en EVOH al vacío a 10 °C. En el día 720, EVOH a 10 °C tuvo la mayor intensidad de sabor tostado. Las bolsas plásticas de alta barrera y las temperaturas más bajas proporcionan un mayor efecto protector contra el deterioro de los parámetros químicos y calidad sensorial del maní crudo en comparación con las bolsas regulares de polipropileno aireados durante el transporte y posterior almacenamiento en destino. En el estudio de la estabilidad química y sensorial de maní tostado recubierto se encontró que la utilización de coberturas comestibles a base de harina de maní deslipidizada enriquecida con antioxidantes es una alternativa que permite retardar los procesos de peroxidación lipídica, mejorando las propiedades sensoriales y extendiendo la vida útil de este producto.

Palabras clave: maní, conservación, envase, temperatura, cobertura comestible.

ABSTRACT

After peanut production, the product is packaged, transported and stored for long term-storage. The peanut industry's challenge is to preserve chemical, microbiological and sensory quality of peanuts and peanut-containing foods until it reaches the consumers. The objective of this study was to analyze the effects of different packaging and storage conditions on the quality of raw and roasted peanuts from Argentina. Peanut seeds type Runner were used. Raw peanut samples were placed in bags of two different packaging materials: a) polypropylene (PP) ventilated pouches and b) high barrier plastic pouches (EVOH) under vacuum and stored at 40 °C for 60 days to simulate extreme transportation conditions. Moisture content decrease was greater in PP than EVOH. PP samples developed higher peroxide value (PV) and conjugated dienes-trienes than EVOH samples throughout the storage. Free fatty acids (FFA) increased with storage time for both packaging material. However, EVOH showed significantly higher FFA than PP samples during storage. PP samples showed a greater decrease in unsaturated fatty acids (oleic, linoleic, and eicosenoic acids) during storage time in comparison to EVOH samples. α -tocopherol presented the greatest deterioration in PP samples. EVOH bags under vacuum preserved the raw peanuts with a better volatile profile quality than PP samples. There was no visible mold growth in either peanut sample. PP samples showed higher cardboard and lower roasted peanutty intensity ratings than EVOH samples. After transport condition simulation, the remaining samples were subjected to a long-term storage simulation at two temperature conditions: a) room temperature (25 ± 2 °C), and b) cold storage ($10 \text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2$ °C), for 720 days. The highest and lowest PVs at the end of the storage period were recorded for PP at 25 °C (5,30 meqO₂/kg) and for EVOH at 10 °C (1,86 meqO₂/kg), respectively. No remarkable changes were observed for fatty acid composition for both packaging ant temperature conditions during the 720 days of storage. γ -Tocopherol presented the greatest deterioration. However, the decrease began after day 540 for samples packaged in EVOH-T10 and was lower than the remaining samples. PP at 25 °C showed the highest increase in the total alkane content while EVOH at 10 °C undergone the lowest increase. decane,5,6-bis(2,2-dimethylpropylidene)-,(E,Z)- content decrease was lower for samples packaged in EVOH at 10 °C. At day 720, EVOH-T10 had the highest intensity rating for the roasted peanutty flavor. High barrier plastic bags and lower temperatures provide raw peanuts with a higher protective effect against deterioration of the chemical parameters and sensory quality in comparison to regular polypropylene ventilated materials during transportation and long-term storage. In the study of the chemical and sensory stability of coated roasted peanuts, it was found that the use of defatted peanut flour-based edible coatings enriched with antioxidants is an alternative to decrease lipid peroxidation, improving the sensory properties and extending the shelf life of this product.

Keywords: peanuts, preservation, packaging, temperature, edible coating.

TABLA DE CONTENIDO

Agradecimientos	iii
Dedicatorias	v
RESUMEN	VI
ABSTRACT.....	VII
TABLA DE CONTENIDO	VIII
Lista de Tablas	xii
Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Abreviaturas	xvii
CAPITULO I.....	1
INTRODUCCIÓN GENERAL	1
EL MANÍ	1
ÁCIDOS GRASOS Y OXIDACIÓN LIPÍDICA EN MANÍ	3
MÉTODOS PARA MEDIR LOS CAMBIOS OXIDATIVOS EN ALIMENTOS OLEAGINOSOS.....	5
METODOS QUE MIDEN LA APARICION DE PRODUCTOS DE OXIDACION.....	5
ÍNDICE DE PEROXIDOS (IP).....	5
DIENOS Y TRIENOS CONJUGADOS (DC Y TC)	6
CROMATOGRAFIA GASEOSA Y CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTA RESOLUCION ...	6
METODOS QUE MIDEN PERDIDAS DE SUSTANCIAS INICIALES	7
ANALISIS SENSORIAL	7
OTROS METODOS DE ANALISIS IMPORTANTES	10
ALTERNATIVAS PARA DISMINUIR O RETARDAR LAS REACCIONES OXIDATIVAS EN PRODUCTOS OLEAGINOSOS	12
ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS	16
HIPOTESIS	20
OBJETIVO GENERAL	20
OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	20

BIBLIOGRAFIA	21
CAPITULO II	28
CAMBIOS EN LA CALIDAD DE MANÍ CRUDO ALMACENADO EN DISTINTOS ENVASES EN CONDICIONES SIMULADAS DE TRANSPORTE.....	28
INTRODUCCIÓN	28
MATERIALES Y MÉTODOS	32
MATERIALES	32
MÉTODOS	32
Análisis físico-químicos	33
Contenido de humedad.....	33
Indicadores de oxidación lipídica	33
Composición de ácidos grasos	35
Contenido de tocoferoles	35
Análisis de compuestos volátiles	36
Análisis microbiológicos	37
Análisis sensorial descriptivo	37
ANÁLISIS ESTADÍSTICO	40
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
Cambios físico-químicos	41
Composición de ácidos grasos	45
Contenido de tocoferoles	47
Compuestos orgánicos volátiles.....	49
Cambios microbiológicos	52
Cambios sensoriales.....	53
Análisis de componentes principales (ACP)	56
CONCLUSIONES	60
BIBLIOGRAFÍA	61
CAPITULO III.....	66
CAMBIOS EN LA CALIDAD DE MANÍ CRUDO ALMACENADO EN DISTINTOS ENVASES EN CONDICIONES SIMULADAS DE ALMACENAMIENTO EN DESTINO	66

INTRODUCCIÓN	66
MATERIALES Y MÉTODOS	69
MATERIALES	69
MÉTODOS	69
Análisis físico-químicos	69
Contenido de humedad.....	69
Indicadores de oxidación lipídica	70
Composición de ácidos grasos	70
Contenido de tocoferoles	70
Análisis de compuestos volátiles	70
Análisis microbiológicos	70
Análisis sensorial descriptivo	70
ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	70
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	72
Cambios físico-químicos	72
Composición de ácidos grasos	77
Contenido de tocoferoles	80
Compuestos orgánicos volátiles.....	82
Cambios microbiológicos	85
Cambios sensoriales.....	86
Análisis de componente principales (ACP)	88
CONCLUSIONES	93
BIBLIOGRAFÍA	94
CAPITULO IV.....	100
ESTABILIDAD QUÍMICA Y SENSORIAL DE MANÍ TOSTADO RECUBIERTO CON PELÍCULAS COMESTIBLES DE PROTEÍNAS DE MANÍ Y CON ANTIOXIDANTES.....	100
INTRODUCCIÓN	100
MATERIALES Y METODOS	104
MATERIALES	104
MÉTODOS	104

Obtención de harina de maní deslipidizada (HMD)	104
Composición química general del maní crudo y de HMD	104
Elaboración de coberturas comestibles en base a HMD con la incorporación de antioxidantes naturales y sintéticos.....	107
Preparación de las muestras y tratamientos	107
Análisis de la estabilidad química y sensorial del maní tostado y muestreo	109
Análisis químicos.....	109
Contenido de tocoferoles	110
Análisis de compuestos volátiles	110
Análisis sensorial descriptivo	110
ANÁLISIS ESTADÍSTICO	110
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	111
Composición química general del maní crudo y de la HMD obtenida.....	111
Estudio de estabilidad química de las muestras de maní tostado	115
Análisis químicos.....	115
Contenido de tocoferoles	120
Análisis de compuestos volátiles	124
Estabilidad sensorial de las muestras de maní tostado	128
Análisis de componente principales (ACP)	134
CONCLUSIONES	138
BIBLIOGRAFÍA	139
CAPITULO V	145
CONCLUSIONES GENERALES.....	145

Lista de Tablas

Tabla 2.1 Atributos, definiciones, intensidades de referencia y warm up usados en el análisis descriptivo de muestras de maní.	39
Tabla 2.2 Perfil de ácidos grasos de maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y en bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío, durante el almacenamiento a 40 °C y 60% humedad relativa.	46
Tabla 2.3 Contenido de tocoferoles de maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y en bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío, durante el almacenamiento a 40 °C y 60±10% humedad relativa.	47
Tabla 2.4 Compuestos volátiles (cuentas electrónicas . 10 ³) por gramo de maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y en bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío, durante el almacenamiento a 40 °C y 60% humedad relativa.....	50
Tabla 3.1 Contenido de tocoferoles de maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y en bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío, durante 720 días de almacenamiento a 10 y 25 °C.	81
Tabla 4.1 Composición química general de maní crudo y de la harina de maní deslipidizada.	111
Tabla 4.2 Composición de aminoácidos (g/100g proteína) de la harina de maní deslipidizada.	114
Tabla 4.3 Escala de intensidad de los atributos sensoriales evaluados en los tratamientos de maní tostado (día 0 de almacenamiento).	129

Lista de Figuras

- Figura 2.1** A. Bolsas de polipropileno aireado y B. Bolsas de etilen-vinil-alcohol envasadas al vacío, utilizadas para el envasado de maní crudo.33
- Figura 2.2** Indicadores químicos evaluados en maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío durante el almacenamiento a 40 °C y 60% humedad relativa. A. contenido de humedad (CH); B. índice de peróxidos (IP); C. dienos conjugados (DC); D. trienos conjugados (TC); E. índice de acidez (IA).43
- Figura 2.3** Intensidades de atributos sensoriales de maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío durante el almacenamiento a 40 °C y 60% humedad relativa. A. sabor cartón; B. sabor maní tostado.55
- Figura 2.4** Gráfico de coordenadas de la primera y segunda componentes del análisis de componentes principales. Variables: índice de peróxidos (IP), dienos y trienos conjugados (DC y TC), índice de acidez (IA), contenido de humedad (CH), relación saturados/insaturados (S/I), relación oleico/linoleico (O/L), índice de yodo (IY), tocoferoles, atributos sensoriales descriptivos y compuestos volátiles. Tratamientos: maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y en maní crudo en bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío, evaluados a los días 0, 20, 40, y 60 de almacenamiento a 40 °C y 60% humedad relativa (n = 3).58
- Figura 3.1** Indicadores químicos evaluados en maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío durante el almacenamiento a 10 y 25 °C durante 720 días. A. Contenido de humedad (CH); B. índice de peróxidos (IP); C. dienos conjugados (DC); D. índice de acidez (IA). Tratamientos: maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado a 10 °C (PP-T10), maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado a 25 °C (PP-T25), maní crudo envasado en bolsas de

etilen-vinil-alcohol al vacío a 10 °C (EVOH-T10) y maní crudo envasado en bolsas de etilen-vinil-alcohol al vacío a 25 °C (EVOH-T25).....74

Figura 3.2 Cambios en parámetros relacionados a la composición de ácidos grasos en maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío durante el almacenamiento a 10 y 25 °C durante 720 días. A. Índice oleico/linoleico (O/L); B. Índice saturados/insaturados (S/I); C. Índice de yodo (IY). Tratamientos: maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado a 10 °C (PP-T10), maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado a 25 °C (PP-T25), maní crudo envasado en bolsas de etilen-vinil-alcohol al vacío a 10 °C (EVOH-T10) y maní crudo envasado en bolsas de etilen-vinil-alcohol al vacío a 25 °C (EVOH-T25)..... 78

Figura 3.3 A. Contenido de alcanos; B. contenido de decano,5,6-bis(2,2-dimetilpropiliden)-(E,Z)-, en maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y en bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío, durante 720 días de almacenamiento a 10 y 25 °C. 84

Figura 3.4 Intensidades del atributo sabor a maní tostado en maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío durante 720 días de almacenamiento a 10 y 25 °C. Tratamientos: maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado a 10 °C (PP-T10), maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado a 25 °C (PP-T25), maní crudo envasado en bolsas de etilen-vinil-alcohol al vacío a 10 °C (EVOH-T10) y maní crudo envasado en bolsas de etilen-vinil-alcohol al vacío a 25 °C (EVOH-T25). 88

Figura 3.5 Gráfico de coordenadas de la primera y segunda componentes del análisis de componentes principales. Variables: índice de peróxidos (IP), dienos conjugados (DC), índice de acidez (IA), contenido de humedad (CH), relación saturados/insaturados (S/I), relación oleico/linoleico (O/L), índice de yodo (IY), tocoferoles, sabor maní tostado y compuestos volátiles. Tratamientos: maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado a 10 °C (PP-T10), maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado a 25 °C (PP-T25), maní crudo

envasado en bolsas de etilen-vinil-alcohol al vacío a 10 °C (EVOH-T10) y maní crudo envasado en bolsas de etilen-vinil-alcohol al vacío a 25 °C (EVOH-T25) (n = 3)..... 90

Figura 4.1. Paila rotativa utilizada para el recubrimiento de las muestras de maní tostado.....108

Figura 4.2 Indicadores de oxidación lipídica evaluados en los tratamientos de maní tostado durante 180 días de almacenamiento a 40 °C. A. Índice de peróxidos (IP); B. Dienos conjugados (DC); C. Trienos conjugados (TC). Tratamientos: MT-CN = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera normal; MT-CAB = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera alta barrera al vacío; MT-CoC = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní; MT-CoCe = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní centrifugada; MT-CoP = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con tegumento de maní; MT-CoBHT = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con BHT. 118

Figura 4.3 Cambios en el contenido de tocoferoles en los tratamientos de maní tostado durante 180 días de almacenamiento a 40 °C. A. α -tocoferol; B. γ -tocoferol; C. δ -tocoferol..... 121

Figura 4.4 Cambios en el contenido de volátiles en los tratamientos de maní tostado durante 180 días de almacenamiento a 40 °C. A. 2,5–dimetilpirazina; B. 3–metilpiridina. Tratamientos: MT-CN = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera normal; MT-CAB = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera alta barrera al vacío; MT-CoC = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní; MT-CoCe = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní centrifugada; MT-CoP = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con tegumento de maní; MT-CoBHT = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con BHT. . 126

Figura 4.5 Cambios en la intensidad de algunos atributos sensoriales en los tratamientos de maní tostado durante 180 días de almacenamiento a 40 °C. A. Color; B. Oxidado; C. Cartón; D. Astringencia; E. Maní tostado. 134

Figura 4.6 Gráfico de coordenadas de la primera y segunda componentes del análisis de componentes principales. Variables: índice de peróxidos (IP), dienos conjugados (DC), trienos conjugados (TC), contenido de tocoferoles, volátiles (3-metilpiridina, 2,5-dimetilpirazina, hexanal, γ -valerolactona, 3-metiltridecano y 4-cianobenzofenona), oxidado, cartón, astringencia y maní tostado. Tratamientos: MT-CN = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera normal; MT-CAB = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera alta barrera al vacío; MT-CoC = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní; MT-CoCe = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní centrifugada; MT-CoP = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con tegumento de maní; MT-CoBHT = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con BHT. . 137

Lista de Abreviaturas

°C = grados centígrados

°C/min = grados centígrados/minuto

% p/p = Porcentaje peso/peso

16:0 = Ácido palmítico

17:0 = Ácido heptadecanoico

18:0 = Ácido esteárico

18:1 = Ácido oleico

18:2 = Ácido linoleico

20:0 = Ácido araquídico

20:1 = Ácido eicosenoico

22:0 = Ácido behénico

22:1: Ácido erúico

24:0 = Ácido lignocérico

µg/mL = microgramos/mililitros

µm = micrómetros

A = Absorbancia

AAs = Aminoácidos

AAEs = Aminoácidos esenciales

ACP = Análisis de componentes principales

BHA = Butil-hidroxianisol

BHT = Butil-hidroxitolueno

CA = Atmósferas controladas

CG-MS = Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas IP = Índice de peróxidos

CH = Contenido de humedad

cm = centímetros

cm³ = centímetros cúbicos

COVs = Compuestos orgánicos volátiles

CO₂ = dióxido de carbono

CP = Componentes principales

DC = Dienos conjugados

DPPH = radical 2,2-difenyl-1-picrilhidrazil
EAG/g = Equivalente ácido gálico/gramo
EMAGs = Ésteres metílicos de ácidos grasos
eV = electronvoltios
EVOH = Etilen-vinil-alcohol
EVOH-T10 = muestras de maní crudo envasadas en bolsas de etilen-vinil-alcohol al vacío a 10 grados centígrados
EVOH-T25 = muestras de maní crudo envasadas en bolsas de etilen-vinil-alcohol al vacío a 25 grados centígrados
g = gramos
g/L = gramos/Litro
HM = Harina de maní
HMD = Harina de maní deslipidizada
HPLC = Cromatografía líquida de alta resolución
HR = Humedad relativa
hs = horas
HS-SPME = Microextracción en fase sólida del espacio de cabeza
H₂SO₄ = Ácido sulfúrico
I₂ = Iodo
IA = Índice de acidez
IC₅₀ = concentración inhibitoria 50%
IY = Índice de Yodo
Kg = Kilogramo
KOH = Hidróxido de potasio
m = metros
m² = metros cuadrados
mm = milímetros
mm Hg = milímetros de mercurio
MAP = Atmósferas modificadas
meqO₂/kg = miliequivalentes de oxígeno/kilogramo
min = minutos
mL = mililitros

mL/min = mililitros/minuto

MT-CAB = granos de maní tostado sin cobertura en bolsas de alta barrera envasadas al vacío

MTAO = Maní tostado alto oleico

MT-CN = granos de maní tostado sin cobertura en atmósfera normal

MT-CoBHT = granos de maní tostado con cobertura elaborada en base a harina de maní adicionada con BHT, en atmósfera normal

MT-CoC = granos de maní tostado con cobertura elaborada en base a harina de maní, en atmósfera normal

MT-CoCe = granos de maní tostado con cobertura elaborada en base a harina de maní centrifugada, en atmósfera normal

MT-CoP = granos de maní tostado con cobertura elaborada en base a harina de maní adicionada con tegumento de maní, en atmósfera normal

m/z = masa/carga

N = Normalidad

NaOH = Hidróxido de sodio

nm = nanómetros

O₂ = Oxígeno

O/L = Relación oleico/linoleico

PM = Peso molecular

PP = Polipropileno

PP-T10 = muestras de maní crudo envasadas en bolsas de polipropileno aireado a 10 grados centígrados

PP-T25 = muestras de maní crudo envasadas en bolsas de polipropileno aireado a 25 grados centígrados

rpm = revoluciones por minuto

S/I = Relación saturados/Insaturados

SC = Sabor cartón

ST = Sabor maní tostado

TC = Trienos conjugados

UFC/g = Unidades formadoras de colonias/gramo

UV = Ultravioleta

v/v = Porcentaje volumen/volumen

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN GENERAL

EL MANÍ

El maní (*Arachis hypogaea* L.) es una legumbre anual nativa de Sudamérica perteneciente a la familia *Fabaceae*. Argentina es uno de los principales países productores y exportadores de este cultivo cuya producción se concentra en la región centro sur de la provincia de Córdoba (90-95%) (Blengino, 2014).

Del total de maní grano producido, entre 80-90% se exporta principalmente a países de la Unión Europea, Estado Unidos, China y Rusia. Además, alrededor del 10-20% se destina al prensado y extracción de aceite con lo cual también se obtiene como sub-producto los pellets o harina de maní que se usan principalmente para la nutrición animal. Los granos de maní se utilizan para la elaboración de maní “confitería” que sirve de materia prima para la preparación de *snacks* y confituras o para producir maní “blanchado” que también se destina principalmente para la exportación (Benencia y Fernández, 2009).

El maní es muy apreciado a nivel mundial como fuente de aceite de muy alta calidad, proteína vegetal, fibra, tocoferoles, fitoesteroles y compuestos fenólicos. Se lo utiliza comúnmente como materia prima para la elaboración de productos derivados con características muy valoradas como pasta de maní, bebidas, barras energéticas y nutricionales, etc. (Derbyshire, 2014).

Debido al amplio espectro de nutrientes que contiene el grano de maní, varios estudios han asociado su consumo con beneficios para la salud humana, incluyendo disminución del riesgo de sufrir enfermedades cardiovasculares, efectos de reducción sobre los niveles de LDL, colesterol y triglicéridos, y efectos de protección frente al stress oxidativo y la inflamación (Barbour *et al.*, 2016; Akhtar *et al.*, 2014).

Existen cuatro tipos principales de cultivares comerciales de maní: Runner, Virginia, Valencia y Español. Estos tipos comerciales se diferencian en sabor, contenido de aceite, tamaño, forma y resistencia a enfermedades. En general, el maní que se vende con cáscara es el tipo Virginia y en algunos casos el Valencia. El maní tipo Runner es el más consumido

y se lo usa principalmente para la producción de manteca de maní y maní tostado-salado y el tipo Español, de menor tamaño, para la fabricación de maní recubiertos dulces (Lassiter *et al.*, 2016).

La composición proximal promedio del maní crudo está dada por una humedad del 6,5%, proteínas (25,8%), materia grasa total (49,2%), cenizas (2,3%), hidratos de carbono (16,1%), fibra dietaria total (8,5%) y azúcares (4,7%) (USDA, 2017). Si se tiene en cuenta específicamente el maní confitería crudo alto oleico producido en la provincia de Córdoba-Argentina, Martínez *et al.* (2012) reportaron los siguientes valores promedios para su composición química: humedad (6,81%), proteínas (27,33%), materia grasa (48,95%), cenizas (2,36%) e hidratos de carbono (17%). Como puede observarse, la mayor parte del grano de maní está formada por aceite, que se caracteriza por tener una elevada proporción de ácidos grasos monoinsaturados y poliinsaturados. Éstos determinan la estabilidad oxidativa y condicionan la calidad sensorial de los productos derivados.

La humedad, la temperatura y el tiempo de almacenamiento también pueden afectar la calidad de este producto y favorecer la ocurrencia de microorganismos que pueden causar daños muy serios. Si bien tanto el maní como sus derivados no son causantes de muchas enfermedades transmitidas por alimentos debido a que raramente se consumen crudos y el proceso de tostado disminuye la actividad de agua a niveles donde la mayoría de los hongos y bacteria no crecen, es importante destacar aquellas enfermedades producidas por la contaminación del maní con aflatoxinas, producidas por el hongo *Aspergillus* spp. Esta contaminación puede llevar a causar daños en el hígado de sus consumidores e incluso cáncer. Por otro lado, en años recientes, un derivado de maní (manteca de maní), fue la responsable de la transmisión de una enfermedad causada por la bacteria *Salmonella*, por esa razón es muy importante respetar condiciones mínimas de temperatura y tiempo durante el proceso de tostado para asegurar la eliminación de esta bacteria si estuviera presente (Davis y Dean, 2016).

Las principales proteínas del maní son las albúminas y dos globulinas llamadas araquinas y conaraquinas. El contenido de proteínas que posee el grano de maní lo hace muy rico desde el punto de vista nutricional, ya que es fuente de una gran variedad de aminoácidos y péptidos bioactivos. Sin embargo, estas proteínas son el agente causal de varias reacciones anafilácticas en un porcentaje muy pequeño de la población que presenta reacciones

alérgicas. El maní forma parte de los ocho alérgenos alimentarios más comunes y es por ello que la industria de procesado de alimentos sigue estrictas medidas, para disminuir o evitar la contaminación cruzada y el correcto etiquetado de los envases con advertencias (Chang *et al.*, 2013).

Las propiedades nutricionales, las características sensoriales y los efectos beneficiosos para la salud que tiene el maní y sus derivados, son los atributos que se deben conservar y es por ello, que las industrias maniseras y de alimentación se enfrentan al desafío de comprender y establecer medidas eficaces para mantener la calidad química, microbiológica y sensorial de estos productos hasta su llegada final al consumidor.

ÁCIDOS GRASOS Y OXIDACIÓN LIPÍDICA EN MANÍ

Los lípidos son los macro componentes principales del aceite de maní. La estructura de estos lípidos está formada principalmente por triacilgliceroles, los cuales están constituidos por una cadena de glicerol al que se le unen ácidos grasos laterales a través de unión tipo éster. Casi el 90% de los ácidos grasos, en la mayoría de los cultivares de maní, incluyen los ácidos oleico (18:1), linoleico (18:2) y palmítico (16:0). De éstos, los ácidos grasos oleico y linoleico forman el 80 a 85% del total de ácidos grasos encontrados en las cadenas laterales. Ambos están formados por una cadena carbonada de 18 carbonos pero el ácido oleico presenta un doble enlace mientras que el ácido linoleico presenta dos dobles enlaces (Davis y Dean, 2016).

Los dobles enlaces correspondientes a los ácidos grasos oleico y linoleico pueden ser el blanco de reacciones de autooxidación que es el proceso más importante de deterioro en alimentos y ocasiona la aparición de sabores indeseables y productos dañinos para la salud humana. Este fenómeno de descomposición de alimentos se denomina “rancidez oxidativa”. El oxígeno que se encuentra en la superficie del grano, en el ambiente que lo rodea e incluso en el aceite, es la molécula que desencadena y propaga estas reacciones autocatalíticas. Además, la temperatura puede acelerar el proceso de oxidación en lo que se conoce como oxidación térmica (Kong y Singh, 2016).

El primer producto formado por el mecanismo de oxidación descrito anteriormente, se denomina hidroperóxido y puede seguir deteriorándose luego para generar productos de

oxidación secundaria que corresponde a compuestos de bajo peso molecular como aldehídos, cetonas, ésteres, epóxidos, ácidos carboxílicos, alcoholes e hidrocarburos. Estos productos de oxidación secundaria son en general volátiles y a ellos se les atribuyen los efectos sensoriales indeseables como olores y sabores desagradables de tipo rancio (O'Keefe, 2008).

Los hidroperóxidos, una vez formados, son muy inestables y sufren descomposición para generar los productos de oxidación secundaria mencionados anteriormente. El tipo de producto de oxidación secundaria generado por la ruptura de los hidroperóxidos depende de la estructura química de éste y del tipo de ruptura oxidativa sobre los dobles enlaces (Kong y Singh, 2016).

El deterioro oxidativo afecta negativamente la apariencia, el sabor, el olor y la vida útil de los productos y sus derivados. Además, produce un deterioro en componentes funcionales y nutricionales que posee el alimento, como podrían ser los granos o productos derivados de maní (Vyamme *et al.*, 2016).

Tradicionalmente la relación entre los ácidos oleico y linoleico en los cultivares de maní era de 50% de ácido oleico y 30% de ácido linoleico. Pero a finales de los 80', se encontró una mutación en el gen de la enzima oleil-CoA-desaturasa que permitió generar las denominadas líneas "alto oleico" ya que la presencia de estos genes recesivos permiten aumentar la proporción de ácido oleico hasta un 80% y disminuir la de ácido linoleico a menos del 3% (Derbyshire, 2014; Jonnala *et al.*, 2006). La menor cantidad de ácidos grasos poliinsaturados que poseen los cultivares de maní alto oleico disminuye las probabilidades del ataque por parte del oxígeno y de esta manera, le proveen al grano y a sus derivados excelente vida útil y estabilidad durante el almacenamiento. En la actualidad, más del 95% del maní producido en Argentina corresponde a las líneas alto oleico (Martínez *et al.*, 2017).

Desde el punto de vista tecnológico, el índice o relación oleico/linoleico se convirtió en parámetro de la estabilidad y vida útil de un producto oleaginoso. Además de los efectos positivos sobre la vida útil y calidad oxidativa, estudios realizados por Riveros *et al.* (2010) y Nepote *et al.* (2009) en maní tostado, frito salado y pasta de maní, indicaron que el maní alto oleico posee propiedades sensoriales mejoradas con respecto al maní convencional y son más aceptados por los consumidores.

MÉTODOS PARA MEDIR LOS CAMBIOS OXIDATIVOS EN ALIMENTOS OLEAGINOSOS

Los productos primarios y secundarios de la oxidación lipídica del maní y otros alimentos altos en contenido graso conllevan a cambios químicos, físicos y sensoriales en su matriz. Con la finalidad de poder estimar la vida útil de estos productos existen instrumentos para poner de manifiesto dichas transformaciones químicas, físicas y sensoriales que ocurren durante este proceso de oxidación. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la naturaleza y la extensión de la descomposición oxidativa es muy variable y los cambios que ocurren en los compuestos pueden ser simultáneos e incluso competir entre sí. Es por ello que un solo método no es suficiente para monitorear lo que ocurre durante un periodo o lapso determinado de tiempo, sino que debe recurrirse a un conjunto de técnicas que mejor representen esas transformaciones (Fennema, 2008).

Los métodos actuales para monitorear la oxidación lipídica son muy variados pero los más comúnmente empleados incluyen técnicas para medir la aparición de productos de oxidación y técnicas para evaluar la pérdida de compuestos iniciales.

Métodos que miden la aparición de productos de oxidación

Índice de peróxidos (IP)

Uno de los métodos más ampliamente usados para la medición de la aparición de los productos de oxidación primaria (hidroperóxidos) es el índice de peróxidos (IP). La tasa de formación de estos compuestos posee una pendiente positiva donde el contenido de peróxidos va creciendo en el tiempo hasta que llega un punto donde inicia su degradación y empiezan a desaparecer para dar lugar a nuevos compuestos de deterioro. Por ese motivo, el IP es un indicador de los estadios iniciales de la rancidez oxidativa y muy utilizado en la industria para medir la calidad de aceites durante su producción, almacenamiento o distribución (Ruiz *et al.*, 2001).

Si bien existen varios métodos para determinar el IP, el método oficial de la *AOAC International* (AOAC, 2010) se basa en una titulación iodométrica, en la cual se somete a los peróxidos generados a una reducción utilizando el anión ioduro (I⁻). Una vez oxidado, el

I⁻ se convierte en Iodo (I₂). Esta sustancia se pone en evidencia mediante una reacción de titulación utilizando una solución estandarizada de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) y almidón como indicador del punto final. La concentración de I₂ liberada es proporcional a la cantidad de peróxidos presentes en la muestra y el IP queda expresado como miliequivalentes de oxígeno por kilogramo de muestra (meq O₂/Kg muestra) (Vercellotti *et al.*, 1992).

Dienos y trienos conjugados (DC y TC)

En los estadios tempranos, durante la aparición de los hidroperóxidos como consecuencia de la oxidación de los ácidos grasos poliinsaturados, también se han observado reacciones de isomerización y reacomodación de los dobles enlaces dando lugar a la formación de dienos y trienos conjugados (DC y TC). Estas moléculas conjugadas (DC y TC) tienen la capacidad de absorber longitudes de onda en el rango del espectro ultravioleta (232 y 268 nm, para DC y TC, respectivamente) (Shahidi y Zhong, 2005). De esta manera, la oxidación en las etapas iniciales puede ser medida disolviendo la muestra oleaginosa en un solvente orgánico adecuado y midiendo su absorbancia por espectrofotometría UV-visible. Es una técnica que puede ser combinada con el IP como índices de estabilidad de aceites, en general, ya que se ha observado una gran correlación entre ambas mediciones (Larrauri *et al.*, 2016a; Quiroga *et al.*, 2015; Roman *et al.*, 2013).

Cromatografía gaseosa y cromatografía líquida de alta resolución

Los hidroperóxidos son muy inestables y susceptibles a descomposición dando lugar a una compleja variedad de compuestos de oxidación secundaria. La cromatografía gaseosa es uno de los métodos más usados a la hora de identificar y cuantificar este tipo de productos de oxidación, como cetonas, hidrocarburos, aldehídos, alcoholes y ácidos carboxílicos de cadena corta. Estas moléculas por lo general son compuestos orgánicos volátiles (COVs) y una de las técnicas que se utilizan para su caracterización es la microextracción en fase sólida del espacio de cabeza (HSSPME), con un posterior análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (HSSPME/CG-MS). Se lleva a cabo mediante la exposición de una fibra recubierta con uno o varios polímeros (fase extractante) dentro del espacio de cabeza de una muestra. La fibra concentra los COVs y la cantidad extraída es directamente proporcional a su concentración en la matriz de la muestra. La fibra luego se inserta directamente en el puerto de inyección del CG-MS, donde los volátiles se desorben

térmicamente. De esta manera, se logra establecer el perfil químico de los COVs presentes en cada muestra (Laguerre *et al.*, 2007). Muchos de los COVs medidos por este método son específicos de la descomposición oxidativa de una familia de ácidos grasos poliinsaturados. Por ejemplo, muchos estudios reportaron al hexanal como uno de los principales aldehídos formados por oxidación de los ácidos linoleico y araquidónico (García-Martínez *et al.*, 2009). La medición cromatográfica de este compuesto volátil es utilizada en general como buen indicador de oxidación lipídica.

Métodos que miden pérdidas de sustancias iniciales

Debido a que en los alimentos que contienen lípidos, los ácidos grasos son los primeros compuestos que se ven afectados por la oxidación, una de las técnicas utilizadas es la medición cuantitativa de los cambios en la composición de ácidos grasos de la muestra. Esto permite identificar la clase de lípidos y detectar cambios en aquellos que están involucrados en las reacciones oxidativas. Para ello se utilizan equipos de cromatografía gaseosa acoplados a espectrometría de masas (CG-MS). Previo a su medición, los lípidos deben ser extraídos de la muestra y convertidos en derivados adecuados para su análisis cromatográfico. En el caso de los ácidos grasos, éstos se transforman en ésteres de ácidos grasos y luego son analizados por cromatografía (Semmar y Artaud, 2015; Ai *et al.*, 2014).

Además de los productos de oxidación correspondientes a la descomposición de los lípidos o ácidos grasos, durante estos procesos de deterioro también se ven afectados otras moléculas con características lipídicas como los tocoferoles. Estas sustancias actúan como antioxidantes naturales ya que pueden donar su hidrógeno fenólico a los radicales libres en formación y así retardar el proceso de lipoxidación autocatalítica. La identificación y los cambios sufridos por estas sustancias en el tiempo pueden monitorearse mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) (Seppanen *et al.*, 2010).

Análisis sensorial

Uno de los métodos usados en combinación con los mencionados anteriormente, es la medición de los atributos sensoriales de las muestras a través de análisis sensorial. Para las industrias alimenticias, la medición de sabores y olores desagradables en un producto les permite decidir si éste es aún aceptable para el consumo (Shahidi y Zhong, 2005).

A partir de la segunda mitad del siglo XX, científicos e investigadores, reconociendo el papel del consumidor en la aceptación o rechazo de un alimento, comienzan a darle al hombre su lugar de instrumento de análisis para la evaluación de productos alimenticios, así cobra importancia el análisis sensorial de los alimentos. Las metodologías de análisis utilizan la valoración sensorial humana (vista, oído, olfato, gusto, tacto) como instrumento eficaz de medida para el control de la calidad y aceptabilidad de un alimento (Meilgaard *et al.*, 2006). A través de sus sentidos, el ser humano es capaz de percibir ciertos atributos como color, olor, aroma, sabor, gusto y textura.

Las cualidades sensoriales de un alimento no son más que manifestaciones de su calidad química y su estabilidad oxidativa. Dichas cualidades al ser analizadas con exactitud, precisión y sensibilidad pueden indicar fehacientemente aquellas transformaciones que están ocurriendo en la matriz de un producto. Para ello, el análisis sensorial ha desarrollado un método cuantitativo que brinda herramientas precisas para la preparación de las muestras bajo condiciones estandarizadas, evitando o disminuyendo cualquier error o desviación producido por la subjetividad del evaluador. Los datos obtenidos son recolectados para obtener relaciones específicas entre las características de un producto y las percepciones del evaluador. El análisis de la información obtenida es un factor clave en el análisis sensorial de los alimentos. Para este análisis se utiliza la estadística con el fin de detectar si efectivamente, las percepciones de los evaluadores son representativas de las características del alimento en cuestión. Finalmente, los resultados encontrados deben ser interpretados considerando el contexto, el marco teórico y cualquier otra situación que permita generar conclusiones adecuadas (Lawless y Heymann, 2010).

Existen distintos grupos de pruebas sensoriales bien diferenciadas que se aplican de acuerdo a la finalidad perseguida en un determinado estudio. En los casos en que el objetivo es conocer el grado de preferencia o aceptabilidad de un producto determinado, las pruebas sensoriales a aplicar se denominan "*Pruebas afectivas*" y son llevadas a cabo por un panel compuesto por muchos jueces no entrenados que son consumidores del producto o productos afines. Para determinar si existen diferencias significativas entre dos o más productos, se recurre a las "*Pruebas discriminativas*", para las cuales se utilizan paneles menos numerosos de jueces semientrenados o preparados para brindar datos objetivos. En el caso que se requiera información cuali y cuantitativa de los atributos de la muestra y que permita

establecer como son las diferencias entre muestras, las “*Pruebas descriptivas*” son las recomendadas. Para estas pruebas, se utiliza un panel de jueces expertos que trabajan con un vocabulario muy específico para evaluar los atributos para cada tipo de alimento o matriz. De acuerdo con Lawless y Civille (2013) este vocabulario específico, denominado léxico, está compuesto por un conjunto de palabras definidas y no redundantes (descriptores) que describen correctamente las cualidades sensoriales del producto bajo estudio. Su uso es beneficioso, ya que promueve la estandarización del vocabulario sensorial y de esta manera facilita la comunicación entre los panelistas, industrias y diferentes lugares. Los jueces son entrenados para que funcionen como un instrumento para medir en forma cualitativa (léxico) y cuantitativa (intensidades) los atributos de un alimento.

Existen muchas investigaciones en las cuales cada una de estas pruebas es usada de acuerdo con la finalidad que se persigue. Por ejemplo, Wang *et al.* (2017) condujeron un estudio de almacenamiento de distintas variedades de maní tostado durante 8 semanas a temperatura ambiente. Uno de los objetivos planteados por los autores era determinar si los consumidores habituales o potenciales de maní tostado seguían aceptando estos productos luego del tiempo de almacenamiento analizado y si existía alguna variedad de mayor preferencia. Para ello, usaron una prueba afectiva trabajando con una escala hedónica de 9 puntos, en cuyo centro se encontraba una categoría neutra y hacia los extremos, adverbios que indicaban pasos psicológicamente iguales. Los datos numéricos obtenidos pudieron ser analizados estadísticamente y logaron obtener conclusiones valederas. Asensio *et al.* (2013) trabajaron con pruebas discriminativas con la finalidad de evaluar si el aceite esencial de orégano adicionado a muestras de aceite de oliva era o no percibido por un grupo de jueces semientrenados mediante la comparación de las muestras problema con una muestra control sin adición de aceite esencial de orégano, de esta manera pudieron detectar diferencias entre muestras. Shi *et al.* (2017) realizaron un estudio sobre los efectos de diferentes métodos de tostado sobre las propiedades del maní. A través de un análisis descriptivo aplicado sobre los diferentes productos de maní, los jueces entrenados pudieron distinguir exactamente el perfil sensorial y cuantificar las intensidades de los atributos más importantes en el maní elaborado por diferentes métodos de tostado.

El análisis descriptivo es la herramienta más completa y poderosa para la caracterización sensorial de un alimento. La utilización de jueces altamente entrenados brinda

reproducibilidad en los resultados, al punto que éstos pueden ser eficazmente correlacionados con los análisis instrumentales (Lawless y Heymann, 2010).

Específicamente en alimentos elaborados con maní, por ejemplo, el deterioro sensorial está relacionado con la pérdida de atributos relacionados al sabor característico a maní tostado fresco que es acompañado por el incremento de intensidad en ciertos atributos como el oxidado y cartón (Grosso y Resurreccion, 2002). El uso de pruebas descriptivas y su correlación con los análisis instrumentales resulta de gran importancia para evaluar atributos positivos y negativos a la hora de describir el producto. Para ello es muy importante la valoración exhaustiva de la mayor cantidad de atributos posibles, ya que lo que se busca en última instancia es contrastar la información obtenida durante la prueba sensorial con los valores derivados de los indicadores de oxidación lipídica para así encontrar la mayor cantidad de correlaciones positivas y negativas que puedan explicar los fenómenos ocurridos (de Bouillé y Beeren, 2016). Varios autores han estudiado la correlación directa o indirecta existente entre atributos del maní y ciertos compuestos provenientes de reacciones bioquímicas oxidativas. Por ejemplo, se conoce tradicionalmente que el sabor a maní tostado es un atributo positivo y que se relaciona directamente con un grupo de compuestos heterocíclicos con dos átomos de nitrógeno en su composición, denominados pirazinas, que se forman mayormente durante el proceso de tostado, por la reacción entre los azúcares y las proteínas (Powell, 2004). También se sabe que los atributos oxidado y cartón son atributos negativos, ya que se relacionan directamente con compuestos de oxidación secundaria producidos durante la lipooxidación de los ácidos grasos (Lykomitros *et al.*, 2016b; Nepote *et al.*, 2009).

Otros métodos de análisis importantes

Junto con las mediciones de los indicadores que evalúan la calidad oxidativa y sensorial mencionados, otro de los factores que afectan la estabilidad de los productos con alto contenido graso, es su contenido de humedad. La diferencia entre el contenido de humedad de una muestra y la humedad relativa ambiente puede hacer que ésta absorba o pierda humedad. Los cambios en el contenido de humedad de un producto graso pueden afectar su calidad sensorial, ya que modifican su textura y además favorecen el crecimiento de microorganismos. Asimismo, muchas investigaciones han confirmado la relación existente

entre el contenido de humedad de productos grasos y su estabilidad oxidativa (Kim *et al.*, 2014; Abegaz *et al.*, 2004; Evranuz, 1993).

Para la medición del contenido de humedad de una muestra, los métodos de secado son los más comunes, precisos y confiables. Se basan en la determinación de la variación del peso de muestra cuando se calienta el material. Para ello, se seca el material en un horno o estufa de circulación hasta que se haya establecido un estado de equilibrio. Este se alcanza cuando el peso del material adquiere un valor constante, lo que se comprueba mediante pesadas continuas. La diferencia entre el peso húmedo y el peso seco indica la pérdida de humedad que ha recibido el material debido al calentamiento durante la medición (AOAC, 2010).

Existe otro mecanismo de deterioro lipídico denominado rancidez hidrolítica. En este mecanismo, las uniones ésteres entre los ácidos grasos y glicerol correspondientes a los triacilgliceroles, son hidrolizadas y los ácidos grasos se liberan generando acidez. Esta hidrólisis puede ocurrir por enzimas lipolíticas de microorganismos o de la propia semilla y activada por factores como las altas temperaturas y humedad. Éstos ácidos grasos liberados constituyen un blanco sensible para las reacciones oxidativas y pueden acelerar el mecanismo de autooxidación causando sabores y olores desagradables (Kim *et al.*, 2014).

El contenido de ácidos grasos libres es un marcador de calidad de un aceite que puede estar indicando insuficiencias en el procesado o incremento de microorganismos con actividad lipásica. El método de titulación ácido-base es el más usado para cuantificar la acidez de aceites. En este proceso se neutralizan los ácidos grasos libres con una solución de hidróxido de potasio en etanol desnaturalizado y se define el índice de acidez de un aceite como % p/p de ácido oleico.

En el caso del maní, el deterioro puede ser producido por lipasas de microorganismos presentes en el suelo o que colonizan el grano durante el almacenamiento en condiciones desfavorables. Por ejemplo, Mutegi *et al.* (2013) indicaron los efectos perjudiciales del almacenamiento de maní crudo a altas temperaturas y con un contenido de humedad excesivo. Estos autores hallaron incrementos en el contenido de acidez y aparición de aflatoxinas en el grano, lo cual genera un producto no apto para el consumo humano y que conlleva pérdidas económicas importantes.

ALTERNATIVAS PARA DISMINUIR O RETARDAR LAS REACCIONES OXIDATIVAS EN PRODUCTOS OLEAGINOSOS

Uno de los objetivos más importantes en la industria de alimentos, es conservar la calidad del producto hasta su llegada al consumidor. En el caso de los productos de maní, una vez que éstos son confeccionados, se envasan, transportan y almacenan en destino. Esencialmente, la optimización de las condiciones de transporte-almacenamiento y/o el agregado de aditivos que retarden los procesos de rancidez oxidativa e hidrolítica, van a determinar la calidad y por ende la estabilidad del producto. Los factores determinantes de la estabilidad química, microbiológica y sensorial del maní y otras semillas oleaginosas son: la composición química del material a envasar, la atmósfera y material de envasado, la temperatura, la humedad y la exposición a la luz (Talbot, 2016).

Los productos de maní alto oleico, debido a su mayor proporción de ácido oleico, poseen una vida útil más prolongada con respecto a los cultivares tradicionales. Sin embargo, estos granos de maní, también se ven afectados por las condiciones de transporte y almacenamiento desfavorables. Como ha sido mencionado, uno de los elementos a controlar a la hora de optimizar las condiciones de transporte y almacenamiento del maní, es el tipo de envase en el cual va a ser trasladado. El envase tiene como función principal, proteger al alimento y actuar como barrera frente a la contaminación física, química, microbiológica y sensorial del medio que lo rodea. Además, debe evitar el contacto con el oxígeno del entorno, para evitar las reacciones de autooxidación. De esta manera, el uso de un material de envase de alta barrera puede ser una alternativa para mejorar la conservación de las propiedades de un alimento y extender su vida útil. La composición química y las propiedades físicas de los envases son los factores que determinan su capacidad de cumplir con las exigencias que requiere un determinado tipo de alimento (Berk, 2013).

En la actualidad, la principal clase de materiales utilizados para la industria del envasado de alimentos son los polímeros ya que poseen numerosas cualidades que los vuelven muy adecuados para tal fin. El polipropileno presenta excelentes propiedades mecánicas y

estabilidad térmica. El copolímero de etilen-vinil-alcohol (EVOH) actúa como una excelente barrera frente al oxígeno y al agua (Fereydoon y Ebnesajjad, 2013).

Debido a que la presencia de oxígeno en el ambiente es el principal desencadenante de las reacciones de oxidación en el maní y sus derivados, la atmósfera circundante tiene un efecto clave en su vida útil. Asimismo, los cambios en el contenido de humedad del alimento envasado afectan la tasa de oxidación lipídica y tienen influencia en la aparición de microorganismos. Para mejorar las propiedades de barrera frente al entorno, las tecnologías de envasado incluyen atmósferas modificadas (MAP), atmósferas controladas y más recientemente, lo que se denomina envasado activo (Koontz, 2016).

El envasado en atmósferas modificadas (MAP) comprende tecnologías en las cuales la atmósfera que rodea al alimento ha sido alterada de tal manera que su composición es diferente a la del aire o bien el producto ha sido envasado en una mezcla de gases. Después de un tiempo, esta mezcla de gases cambia debido a la respiración de los granos y la selectividad del material de envasado frente a los gases. Las ventajas de MAP se atribuyen a la creación y mantención de una atmósfera pobre en oxígeno. Sin embargo, el oxígeno remanente o la permeabilidad del envase se controlan de tal manera de evitar la ausencia total de este gas debido a la posible aparición de microorganismos estrictamente anaeróbicos y muy peligrosos por su producción de toxinas bacterianas (Mexis, Badeka, and Kontominas, 2009). Dentro de estas tecnologías pueden incluirse al envasado al vacío y las atmósferas controladas (CA).

El envasado al vacío es una técnica ampliamente difundida que tiene como finalidad evitar la oxidación lipídica, el deterioro de vitaminas y la pérdida de pigmentos. Además, previene el crecimiento de microorganismos aeróbicos. Debido a que se genera una compresión del material de recubrimiento sobre el grano, disminuye el volumen del empaque y aumenta la rigidez del envase (Raei *et al.*, 2010).

Las atmósferas controladas (CA) son tecnologías en las cuales se genera una mezcla perfectamente balanceada y estandarizada de gases aplicadas en un envase impermeable a tales gases. En general, consiste en aplicar una cantidad menor de O₂ y mayor de CO₂. Esto reduce la respiración y el crecimiento de patógenos (Subramaniam, 2016).

Debido a la creciente preocupación por alimentos más seguros y de mejor calidad, han surgido nuevas tecnologías de envasado con herramientas funcionales adicionales para proteger al alimento de la peroxidación lipídica. Estos envases, denominados activos, pueden ser confeccionados con el fin de remover algún compuesto no deseado del alimento, incorporar algún aditivo con propiedades antioxidantes o antimicrobianas o prevenir el deterioro provocado por la luz sobre el producto (Koontz, 2016).

Los antioxidantes han sido tradicionalmente adicionados en forma directa sobre aquellos alimentos susceptibles al deterioro oxidativo. No obstante, la incorporación directa de un antioxidante a un alimento en una sola dosis está limitada por la alta potencialidad de deterioro de estas sustancias y por su capacidad de actuar como pro-oxidante si se incorporan en grandes dosis (Shahidi y Ambigaipalan, 2015). Por estas desventajas que tiene la incorporación directa, han surgido tecnologías de envasado activo que permiten la liberación controlada de la sustancia antioxidante activa a una velocidad óptima durante todo el periodo de almacenamiento y vida útil.

El BHA (butil-hidroxianisol) y el BHT (butil hidroxitolueno) comprenden antioxidantes fenólicos sintéticos que han sido incorporados en envases poliméricos sintéticos para su liberación controlada en productos oleaginosos. Actualmente, el uso de estos antioxidantes sintéticos es controlado por los organismos gubernamentales, los cuales fijan límites estrictos para su adición en los productos alimenticios. Esto se debe a que varias investigaciones han remarcado los posibles efectos dañinos como carcinogénesis y daño hepático por su uso a concentraciones elevadas (Biparva *et al.*, 2012; Rodil *et al.*, 2010).

Debido a que el uso de antioxidantes sintéticos se ha visto disminuido de acuerdo a lo mencionado anteriormente, las industrias y la demanda de los consumidores por productos más seguros, han puesto el foco en sustancias con actividades antioxidantes provenientes de fuentes naturales y han surgido muchas investigaciones al respecto (Fortunati *et al.*, 2017; Gómez-Estaca *et al.*, 2014; Contini *et al.*, 2011).

Entre los antioxidantes naturales más conocidos se encuentran los flavonoides, ácidos fenólicos, terpenos y tocoferoles, entre otros. La fuente de estos compuestos en general son las plantas. Por ejemplo, Larrauri *et al.* (2016b) purificaron fracciones obtenidas del tegumento del maní y encontraron que presentan alta concentración de compuestos fenólicos

como los polifenoles, con actividad antioxidante. Estos autores indicaron que estas fracciones pueden ser usadas como antioxidantes naturales aplicadas a distintas matrices alimenticias.

La utilización de materiales poliméricos sintéticos para el envasado de alimentos genera una importante proporción de desechos urbanos sólidos. Ésta es una problemática actual en la industria y en los organismos gubernamentales. Nuevas tecnologías de envasado están siendo elaboradas con la incorporación de materiales biodegradables provenientes de polímeros naturales. Los polímeros biodegradables son materiales capaces de descomponerse en sustancias como metano, dióxido de carbono, agua u otros compuestos inorgánicos por la acción de enzimas provenientes de los microorganismos (Peelman *et al.*, 2013).

Las coberturas o películas comestibles son la clase principal de materiales biopoliméricos que se utilizan juntamente con el envase primario del alimento. Se definen como una capa fina de material biopolimérico que cubre la superficie del producto y que puede ser consumida como parte de todo el alimento. Pueden estar elaboradas con lípidos (gomas, ácidos grasos, etc), hidrocoloides (proteínas, polisacáridos como almidón, celulosa o quitosano) y mezclas de ambos. Las funciones de las coberturas comestibles son proteger al alimento mediante la disminución en la permeabilidad al oxígeno y al agua, disminuir la pérdida de compuestos volátiles importantes en la calidad sensorial, y evitar la pérdida de nutrientes (Bodbodak y Rafiee, 2016).

Muchos estudios han hecho foco sobre la elaboración de coberturas comestibles para su aplicación en alimentos. Por ejemplo, Chinma *et al.* (2012) y Chinma *et al.* (2014) produjeron en forma exitosa, coberturas comestibles a base de almidón de mandioca y proteínas de soja con excelentes propiedades mecánicas y baja permeabilidad al vapor de agua, que luego tuvo aplicación para extender la vida útil de maní tostado. Por su parte, Arnon *et al.* (2015) elaboraron películas comestibles a base de polisacáridos para la protección de frutas cítricas.

Se ha comprobado que las coberturas y películas comestibles a base de biopolímeros pueden ser vehículo de sustancias con propiedades antioxidantes y/o antimicrobianas. Así, las coberturas comestibles se convierten en envases activos capaces de liberar sustancias

hacia el alimento. Martelli *et al.* (2017) incorporaron α -tocoferol sobre una matriz de carboxi- metilcelulosa usada como cobertura comestible y hallaron una buena estabilidad de las películas y gran actividad antioxidante del α -tocoferol durante el tiempo estudiado. Li *et al.* (2014) elaboraron una cobertura comestible con gelatina adicionada con extracto de té verde, extracto de semillas de uva y extracto de jengibre. Estas películas demostraron tener excelentes propiedades antioxidantes y actuaron como barrera frente a la luz y la humedad. Estos autores demostraron que la aplicación de coberturas comestibles en base a biopolímeros con la incorporación de antioxidantes naturales es una elección ideal para fabricar un envase activo para prolongar la vida útil de un alimento.

Además de los efectos del tipo y material de envasado, se ha mencionado que la temperatura también es un factor que condiciona la calidad del producto final. La exposición a temperaturas elevadas en el maní crudo durante el proceso de tostado puede destruir microorganismos y desnaturalizar enzimas que catalizan ciertas reacciones de descomposición. En este aspecto, la temperatura elevada actúa como un agente de preservación o protección para retardar el deterioro. En contraste, durante el almacenamiento prolongado, los granos de maní deben ser mantenidos a temperaturas bajas con la finalidad de detener el crecimiento de microorganismos e inactivar enzimas lipolíticas. En estas condiciones, también se detienen o retardan aquellos cambios sensoriales y químicos provocados por el daño térmico (Berk, 2013).

ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS

La seguridad de un alimento es uno de los componentes más importantes de su calidad global. Esta seguridad puede verse comprometida cuando aparecen microorganismos en juego que afectan negativamente la estabilidad y vida útil del producto.

Existen distintos grupos de microorganismos que pueden colonizar un alimento. Están aquellos fitopatógenos que van a producir deterioro de la calidad, pero no representan un riesgo para la salud. Pero también están aquellos microorganismos patógenos que pueden causar enfermedad en el ser humano. En cualquier caso, el crecimiento microbiano en un alimento es un tema que puede afectar la salud de los consumidores pero también un problema económico importante para los procesadores del producto. Debido a que la colonización por microorganismos puede producirse en cualquier punto de la cadena de

comercialización, desde la pre-cosecha como en el manejo pos-cosecha, es necesario adoptar programas de sanitización y buenas prácticas de higiene para evitar la contaminación microbiana. Tal contaminación en un alimento es el resultado de la interacción entre el microorganismo, el alimento y el ambiente. Los factores ambientales que más afectan la colonización y crecimiento de microorganismos incluyen la temperatura, la humedad y la concentración de los gases O₂ y CO₂. Luego de la cosecha, el ambiente generado durante el almacenamiento tiene un papel fundamental en la regulación de estos factores catalíticos de contaminación microbiana (Sousa-Gallagher *et al.*, 2016a).

De acuerdo a las conclusiones de varios estudios (Brits *et al.*, 2015; Raei *et al.*, 2010), las bajas temperaturas durante el almacenaje disminuyen o retardan los procesos metabólicos como la respiración que disminuye el crecimiento de patógenos extendiendo la vida útil del alimento en cuestión. Es importante destacar que el efecto favorable de las temperaturas de la refrigeración se alcanza cuando se mantiene durante toda la cadena de comercialización del alimento. Por otro lado, resulta interesante mencionar que, en el caso de los envases de alta barrera, las altas temperaturas del entorno pueden causar modificaciones en los polímeros utilizados, lo cual lleva a cambios en su permeabilidad que afectan la transferencia de gases y agua entre el entorno y el alimento.

La concentración de oxígeno en el ambiente también es muy importante ya que va a afectar la tasa de respiración microbiana. Esta concentración de oxígeno debe ser controlada debido a que una ausencia total puede provocar la aparición de fermentaciones indeseables, con productos que otorgan cualidades sensoriales negativas. La humedad es otro factor clave que se debe controlar para evitar el crecimiento microbiano. Se conoce que el deterioro por hongos es más factible en muestras de maní almacenadas con una humedad excesiva (Nakai *et al.*, 2008).

El deterioro microbiológico en el maní puede aparecer antes de la cosecha debido a que el suelo es el reservorio de muchos hongos, incluyendo aquellos pertenecientes a los géneros *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizopus* y *Fusarium*. Los principales factores que aceleran el crecimiento de microorganismos en esta etapa incluyen el daño de la semilla por los insectos, el stress hídrico y las altas temperaturas. El stress hídrico provoca disminución de las defensas propias de la planta. *Aspergillus flavus* y el *Aspergillus parasiticus* pueden producir metabolitos secundarios denominados aflatoxinas que por ingestión causan enfermedades

muy serias y daños a la salud de los seres humanos. En la actualidad existen 18 aflatoxinas diferentes, de las cuales las aflatoxinas B1, B2, G1 y G2 son las más comúnmente encontradas en la naturaleza. De ellas, la aflatoxina B1 es la más tóxica para los mamíferos, ya que puede producir daños hepáticos, mutagénicos y teratogénicos (Torres *et al.*, 2014).

Durante la cosecha de las semillas de maní, la contaminación microbiológica puede ser detenida mediante un secado adecuado del grano, asegurando que valores de humedad lo suficientemente bajo que frene crecimiento de hongos y se inhiba la síntesis de aflatoxinas. De acuerdo a la revisión realizada por Torres *et al.* (2014) sobre las mejores condiciones de manejo de maní para reducir la ocurrencia de aflatoxinas, luego de la cosecha, un almacenamiento apropiado para evitar la contaminación por microorganismos y la ocurrencia de aflatoxinas incluyen almacenaje a humedades del grano menores al 8-10%, baja temperatura ambiente (25-27 °C) y uso de envases que brinden protección frente al daño por insectos.

Varios autores han estudiado diferentes alternativas para disminuir el crecimiento fúngico y así evitar la producción de aflatoxinas en productos de maní. Por ejemplo, Wang *et al.* (2014) diseñaron una especie de envase activo con un material de alta barrera que poseía una fibra absorbente de humedad. Encontraron que este tipo de envase puede prevenir la ocurrencia de aflatoxinas B1 por dos mecanismos: la respiración aeróbica de los granos al comienzo del envasado reduce la concentración de O₂ generando una atmósfera modificada y la fibra absorbente de humedad evita que los hongos puedan colonizar. Waliyar *et al.* (2015) indicaron que se puede garantizar la seguridad de los granos de maní durante un año, si estos son mantenidos con una humedad entre el 7-9%, la humedad relativa del ambiente no sobrepasa el 70% y la temperatura de almacenamiento está entre 25-27 °C.

El maní y sus derivados también pueden actuar como vectores potenciales de otros microorganismos. Por ejemplo, en años recientes, varios productos de maní se han visto involucrados en brotes epidémicos causado por bacterias del género *Salmonella* (Dong *et al.*, 2017; Viazis *et al.*, 2015). Debido a que el crecimiento bacteriano es afectado por los mismos factores observados para la colonización por hongos, las medidas tomadas para evitar su aparición en maní y derivados incluyen el uso de temperaturas de almacenamiento bajas (5-10 °C) y humedades relativas adecuadas (60-70%). De esta manera se evita la

condensación de humedad sobre el producto con la consiguiente disminución del riesgo de contaminación.

La industria manisera se enfrenta actualmente a desafíos muy importantes en lo que concierne al mantenimiento de la calidad química y sensorial del maní crudo y sus derivados hasta la llegada a los consumidores de todo el mundo. Si bien se sabe que tanto el tipo de envase como las temperaturas de almacenamiento son los factores que más influyen en la conservación de la estabilidad oxidativa de estos productos oleaginosos, los productores y manipuladores necesitan evidencias científicas que colaboren en la toma de decisiones acerca de aquellas condiciones de envasado y almacenamiento que resulten más adecuadas a la hora de proteger al alimento durante toda la cadena de comercialización. Asimismo, la preocupación mundial por introducir el desarrollo sustentable en todos los sistemas productivos ha provocado que los elaboradores de alimentos deban recurrir a alternativas más naturales para la protección de los alimentos que no sólo aumenten su vida útil sino que además, promuevan menor contaminación ambiental.

Teniendo como base la preocupación de la industria por lograr productos de maní con mejores propiedades de calidad química, microbiológica, nutricional y sensorial y atendiendo a la demanda de los consumidores por productos más amigables con el medio ambiente, la presente tesis plantea las siguientes hipótesis y objetivos:

Hipótesis

- ✓ La calidad físico-química, microbiológica y sensorial de maní crudo se conserva mejor cuando es envasado en bolsas de alta barrera al vacío y es mantenido a bajas temperaturas en comparación al envasado en atmósfera normal y temperatura ambiente.
- ✓ La estabilidad química y sensorial de maní tostado se incrementa durante el almacenamiento cuando el grano es recubierto con películas comestibles a base de harina de maní y con el agregado de antioxidantes.

Objetivo general

Analizar los efectos de diferentes condiciones de envasado y almacenamiento sobre la calidad de maní crudo y maní tostado de origen argentino.

Objetivos específicos

1. Evaluar los cambios en la calidad de maní crudo envasado en bolsas plásticas de alta barrera al vacío y en bolsas de polipropileno aireado en atmósfera normal, durante su almacenaje en condiciones simuladas de transporte.
2. Evaluar los cambios en la calidad de maní crudo envasado en bolsas plásticas de alta barrera al vacío y en bolsas de polipropileno aireado en atmósfera normal, durante su almacenaje en condiciones simuladas de almacenamiento en destino.
3. Evaluar la estabilidad química y sensorial durante el almacenamiento de maní tostado recubierto con películas a base de concentrado proteico de maní y adicionadas con antioxidantes, en comparación con maní tostado envasado en bolsas plásticas de alta barrera al vacío.

BIBLIOGRAFIA

- Abegaz E., Kerr W. and Koehler P.. 2004. The role of moisture in flavor changes of model peanut confections during storage. *LWT - Food Science and Technology* 37: 215–225.
- Ai F.F., Bin J., Zhang Z.M., Huang J.H., Wang J.B., Liang Y.Z., Yu L. and Yang Z.Y. 2014. Application of random forests to select premium quality vegetable oils by their fatty acid composition. *Food Chemistry* 143: 472–478.
- Akhtar S., Khalid N., Ahmed I., Shahzad A. and Suleria H.A.R. 2014. Physicochemical characteristics, functional properties, and nutritional benefits of peanut oil: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 54: 1562–1575.
- AOAC. 2010. Official methods of analysis of the AOAC. Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, USA,.
- Arnon H., Granit R., Porat R. and Poverenov E. 2015. Development of polysaccharides-based edible coatings for citrus fruits: A layer-by-layer approach. *Food Chemistry* 166: 465–472.
- Asensio C.M., Nepote V. and Grosso N.R. 2013. Consumers' acceptance and quality stability of olive oil flavoured with essential oils of different oregano species. *International Journal of Food Science & Technology* 48: 2417–2428.
- Barbour J.A., Howe P.R.C., Buckley J.D., Bryan J. and Coates A.M. 2016. Cerebrovascular and cognitive benefits of high-oleic peanut consumption in healthy overweight middle-aged adults. *Nutritional Neuroscience* 8305: 1–8.
- Benencia R. and Fernández E.M. 2009. Calidad, tecnología y mercado de trabajo en la producción del maní de exportación en la Argentina. *Revista Interdisciplinaria de Estudios Agrarios* 23–48.
- Berk Z. 2013. *Food Process Engineering and Technology* Taylor, S. L. (ed.). Elsevier Inc., 259-277 pp.
- Biparva P., Ehsani M. and Hadjmohammadi M.R. 2012. Dispersive liquid-liquid microextraction using extraction solvents lighter than water combined with high performance liquid chromatography for determination of synthetic antioxidants in fruit juice samples. *Journal of Food Composition and Analysis* 27: 87–94.
- Blengino C. 2014. Maní: Informe Sectorial N° 1. Dirección de Agroalimentos de la Nación- Area de estudios sectoriales. Disponible en internet en: http://www.alimentosargentinos.gob.ar/contenido/sectores/otros/mani/informes/2014_

- 05May.pdf. Activo julio 2017.
- Bodbodak S. and Rafiee Z. 2016. Recent trends in active packaging in fruits and vegetables. Elsevier Inc., 77-125 pp.
- Brits G.J., Brown N.A.C., Calitz F.J. and Van Staden J. 2015. Effects of storage under low temperature, room temperature and in the soil on viability and vigour of *Leucospermum cordifolium* (Proteaceae) seeds. South African Journal of Botany 97: 1–8.
- Chang A.S., Sreedharan A. and Schneider K.R. 2013. Peanut and peanut products: A food safety perspective. Food Control 32: 296–303.
- Chinma C.E., Ariahu C.C. and Abu J.O. 2012. Development and characterization of cassava starch and soy protein concentrate based edible films. International Journal of Food Science and Technology 47: 383–389.
- Chinma C.E., Ariahu C.C. and Abu J.O. 2014. Shelf Life Extension of Toasted Groundnuts through the Application of Cassava Starch and Soy Protein-Based Edible Coating. Nigerian Food Journal 32: 133–138.
- Contini C., Katsikogianni M.G., O’Neill F.T., O’Sullivan M., Dowling D.P. and Monahan F.J. 2011. Development of active packaging containing natural antioxidants. Procedia Food Science 1: 224–228.
- Davis J.P. and Dean L.L. 2016. Peanut Composition, Flavor and Nutrition. In: Peanuts: Genetics, Processing, and Utilization. Stalker, T. and Wilson, R. F. (eds.). Elsevier, USA, pp. 289–345.
- de Bouillé A.G. and Beeren C.J.M. 2016. Sensory Evaluation Methods for Food and Beverage Shelf Life Assessment. In: The Stability and Shelf Life of Food. pp. 199–228.
- Derbyshire E.J. 2014. A review of the nutritional composition, organoleptic characteristics and biological effects of the high oleic peanut. International journal of food sciences and nutrition 65: 781–90.
- Dong H.J., Cho S., Boxrud D., Rankin S., Downe F., Lovchik J., Gibson J., Erdman M. and Saeed A.M. 2017. Single-nucleotide polymorphism typing analysis for molecular subtyping of Salmonella Tennessee isolates associated with the 2007 nationwide peanut butter outbreak in the United States. Gut Pathogens 9: 25.
- Evranuz E.O. 1993. The Effects of Temperature and Moisture Content on Lipid Peroxidation During Storage of Unbleached Salted Roasted Peanut: Shelf Life Studies for Unbleached Salted Roasted Peanuts. International Journal of Food Science &

- Technology 28: 193–199.
- Fennema O.R. 2008. Food Chemistry, 3rd. Fennema, O. R. (ed.). Marcel Dekker, Inc., New York, 1069 pp.
- Fereydoon M. and Ebnesajjad S. 2013. 5 - Development of High-Barrier Film for Food Packaging BT - Plastic Films in Food Packaging, First Edit. Elsevier Inc., 71-92 pp.
- Fortunati E., Puglia D., Armentano I., Valdés A., Ramos M., Juárez N., Garrigós M.C. and Kenny J.M. 2017. Multifunctional antimicrobial nanocomposites for food packaging applications. Elsevier Inc., 265-303 pp.
- García-Martínez M.C., Márquez-Ruiz G., Fontecha J. and Gordon M.H. 2009. Volatile oxidation compounds in a conjugated linoleic acid-rich oil. Food Chemistry 113: 926–931.
- Gómez-Estaca J., López-de-Dicastillo C., Hernández-Muñoz P., Catalá R. and Gavara R. 2014. Advances in antioxidant active food packaging. Trends in Food Science and Technology 35: 42–51.
- Grosso N.R. and Resurreccion A.V.A. 2002. Predicting Consumer Acceptance Ratings of Cracker-coated and Roasted Peanuts from Descriptive Analysis and Hexanal Measurements. Journal of Food Science 67: 1530–1537.
- Jonnala R.S., Dunford N.T. and Dashiell K.E. 2006. Tocopherol, phytosterol and phospholipid compositions of new high oleic peanut cultivars. Journal of Food Composition and Analysis 19: 601–605.
- Kim J.Y., Kim M.J. and Lee J. 2014. Role of moisture on the lipid oxidation determined by D2O in a linoleic acid model system. Food Chemistry 146: 134–140.
- Kong F. and Singh R.P. 2016. Advances in Instrumental Methods for Shelf Life Evaluation. In: The Stability and Shelf Life of Food. Subramaniam, P. (ed.). Woodhead Publishing Limited, U.S.A, pp. 229–251.
- Koontz J.L. 2016. Packaging Technologies to Control Lipid Oxidation. In: Oxidative Stability and Shelf Life of Foods Containing Oils and Fats. Hu, M. and Jacobsen, C. (eds.). Academic press and AOCS press, pp. 479–517.
- Laguerre M., Lecomte J. and Villeneuve P. 2007. Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: Existing methods, new trends and challenges. Progress in Lipid Research 46: 244–282.
- Larrauri M., Demaría M.G., Ryan L.C., Asensio C.M., Grosso N.R. and Nepote V. 2016.

- Chemical and Sensory Quality Preservation in Coated Almonds with the Addition of Antioxidants. *Journal of Food Science* 81: S208–S215.
- Larrauri M., Zunino M.P., Zygadlo J.A., Grosso N.R. and Nepote V. 2016. Chemical characterization and antioxidant properties of fractions separated from extract of peanut skin derived from different industrial processes. *Industrial Crops and Products* 94: 964–971.
- Lassiter B.R., Jordan D.L., Wilkerson G.G., Shew B.B. and Brandenburg R.L. 2016. Influence of Cultural and Pest Management Practices on Performance of Runner , Spanish , and Virginia Market Types in North Carolina. *Advances in Agriculture* 2016: 1–9.
- Lawless H.T. and Heymann H. 2010. *Sensory Evaluation of Food Principles and Practices*, 2nd ed. Heldman, D. R. (ed.). Springer Science & Business Media., 587 pp.
- Lawless L.J.R. and Civille G. V. 2013. Developing Lexicons: A review. *Journal of Sensory Studies* 28: 270–281.
- Li J.H., Miao J., Wu J.L., Chen S.F. and Zhang Q.Q. 2014. Preparation and characterization of active gelatin-based films incorporated with natural antioxidants. *Food Hydrocolloids* 37: 166–173.
- Lykomitros D., Fogliano V. and Capuano E. 2016. Flavor of roasted peanuts (*Arachis hypogaea*) - Part II: Correlation of volatile compounds to sensory characteristics.
- Martelli S.M., Motta C., Caon T., Alberton J., Bellettini I.C., do Prado A.C.P., Barreto P.L.M. and Soldi V. 2017. Edible carboxymethyl cellulose films containing natural antioxidant and surfactants: α -tocopherol stability, in vitro release and film properties. *LWT - Food Science and Technology* 77: 21–29.
- Martínez M.J., Nassetta M., Ricca A., Badini R., Silva M., Aguilar R., Cañas I., Rojas D., Inga M., Spahn G., Poliotti M.V., Ackerman B. y Grosso R. 2012. Análisis de la calidad e inocuidad del maní de Córdoba: contribución a su denominación de origen. *Ciencia y tecnología de los cultivos industriales* 1: 302–309.
- Martínez M.J., Silva M.P., Aguilar R., Pazos A., Cristos D., Rojas D., Nassetta M., Balzarini M.G. y Grosso N.R. 2017. Valoración de la calidad nutricional y de la inocuidad del grano de maní confitería producido en Córdoba Argentina durante cuatro campañas de cultivo. XXXII Jornada nacional del maní, General Cabrera, Córdoba, Argentina. pp. 88–90.

- Meilgaard M., Civille G. and Carr T. 2006. Sensory Evaluation Techniques, 4th ed. CRC Press, Boca Raton, 416 pp.
- Mexis S.F., Badeka A.V. and Kontominas M.G. 2009. Quality evaluation of raw ground almond kernels (*Prunus dulcis*): Effect of active and modified atmosphere packaging, container oxygen barrier and storage conditions. Innovative Food Science & Emerging Technologies 10: 580–589.
- Mutegi C.K., Wagacha J.M., Christie M.E., Kimani J. and Karanja L. 2013. Effect of storage conditions on quality and aflatoxin contamination of peanuts (*Arachis hypogaea* L.). International Journal of AgriScience 3: 746–758.
- Nakai V.K., de Oliveira Rocha L., Gonçalves E., Fonseca H., Ortega E.M.M. and Corrêa B. 2008. Distribution of fungi and aflatoxins in a stored peanut variety. Food Chemistry 106: 285–290.
- Nepote V., Olmedo R.H., Mestrallet M.G. and Grosso N.R. 2009. A study of the relationships among consumer acceptance, oxidation chemical indicators, and sensory attributes in high-oleic and normal peanuts. Journal of Food Science 74: S1-8.
- O'Keefe S.F. 2008. Nomenclature and Classification of Lipids. In: Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology. Akoh, C. C. and Min, D. B. (eds.). Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 1–36.
- Peelman N., Ragaert P., De Meulenaer B., Adons D., Peeters R., Cardon L., Van Impe F. and Devlieghere F. 2013. Application of bioplastics for food packaging. Trends in Food Science and Technology 32: 128–141.
- Powell J. 2004. Evaluation of Initial Flavor Fade in Roasted Peanuts using Sensory Analysis, Gas Chromatography-Olfactometry, Gas Chromatography-Flame Ionization Detection and Chemosensory Techniques, PhD thesis. Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA.
- Quiroga P.R., Asensio C.M. and Nepote V. 2015. Antioxidant effects of the monoterpenes carvacrol, thymol and sabinene hydrate on chemical and sensory stability of roasted sunflower seeds. Journal of the science of food and agriculture 95: 471–479.
- Raei M., Mortazavi A. and Pourazarang H. 2010. Effects of packaging materials, modified atmospheric conditions, and storage temperature on physicochemical properties of roasted pistachio nut. Food Analytical Methods 3: 129–132.
- Riveros C.G., Mestrallet M.G., Gayol M.F., Quiroga P.R., Nepote V. and Grosso N.R. 2010.

- Effect of storage on chemical and sensory profiles of peanut pastes prepared with high-oleic and normal peanuts. *Journal of the science of food and agriculture* 90: 2694–9.
- Rodil R., Quintana J.B., Basaglia G., Pietrogrande M.C. and Cela R. 2010. Determination of synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in water samples by downscaled solid-phase extraction, silylation and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1217: 6428–6435.
- Roman O., Heyd B., Broyart B., Castillo R. and Maillard M.N. 2013. Oxidative reactivity of unsaturated fatty acids from sunflower, high oleic sunflower and rapeseed oils subjected to heat treatment, under controlled conditions. *LWT - Food Science and Technology* 52: 49–59.
- Ruiz A., Ayora Cañada M.J. and Lendl B. 2001. A rapid method for peroxide value determination in edible oils based on flow analysis with Fourier transform infrared spectroscopic detection. *Analyst* 126: 242–246.
- Semmar N. and Artaud J. 2015. A new simplex-based approach predicting olive oil blend compositions from fatty acid data. *Journal of Food Composition and Analysis* 43: 149–159.
- Seppanen C.M., Song Q. and Saari Csallany A. 2010. The antioxidant functions of tocopherol and tocotrienol homologues in oils, fats, and food systems. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 87: 469–481.
- Shahidi F. and Ambigaipalan P. 2015. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects - A review. *Journal of Functional Foods* 18: 820–897.
- Shahidi F. and Zhong Y. 2005. Lipid Oxidation: Measurement Methods. In: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. pp. 357–385.
- Shi X., Davis J.P., Xia Z., Sandeep K.P., Sanders T.H. and Dean L.O. 2017. Characterization of peanuts after dry roasting, oil roasting, and blister frying. *LWT - Food Science and Technology* 75: 520–528.
- Sousa-Gallagher M.J., Tank A. and Sousa R. 2016. 14 – Emerging Technologies to Extend the Shelf Life and Stability of Fruits and Vegetables. Elsevier Ltd, 399-430 pp.
- Subramaniam P. 2016. The Stability and Shelf Life of Confectionery Products. In: *The Stability and Shelf Life of Food*. Subramaniam, P. (ed.). Woodhead Publishing Limited, U.S.A, pp. 399–430.

- Talbot G. 2016. The Stability and Shelf Life of Fats and Oils. In: *The Stability and Shelf Life of Food*. Subramaniam, P. (ed.). Woodhead Publishing Limited, U.S.A, pp. 399–430.
- Torres A.M., Barros G.G., Palacios S.A., Chulze S.N. and Battilani P. 2014. Review on pre- and post-harvest management of peanuts to minimize aflatoxin contamination. *Food Research International* 62: 11–19.
- USDA. 2017. United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service. Nutrient database for standard reference. Disponible en: <https://ndb.nal.usda.gov/ndb/search/list>. Activo julio 2017.
- Vandamme J., Nikiforov A., De Roose M., Leys C., De Cooman L. and Van Durme J. 2016. Controlled accelerated oxidation of oleic acid using a DBD plasma: Determination of volatile oxidation compounds. *Food Research International* 79: 54–63.
- Vercellotti J.R., Angelo A.J.S. and Spanier A.M. 1992. Lipid Oxidation in Foods. In: *Lipid Oxidation in Food*. St. Angelo, A. J. (ed.). American Chemical Society, Washington, DC, pp. 1–11.
- Viazis S., Beal J.K., Monahan C., Lanier W.A., Kreil K.R., Melka D.C., Boden W.D., Dion J.L., Miller Z.A., Nguyen T.-A., Gieraltowski L.B. and Zink D.L. 2015. Laboratory, Environmental, and Epidemiologic Investigation and Regulatory Enforcement Actions in Response to an Outbreak of Salmonella Bredeney Infections Linked to Peanut Butter. *Open Forum Infectious Diseases* 2: 1–8.
- Waliyar F., Osiru M., Ntare B.R., Kumar K.V.K., Sudini H., Traore A. and Diarra B. 2015. Post-harvest management of aflatoxin contamination in groundnut. *World Mycotoxin Journal* 8: 245–252.
- Wang H., Jin X. and Wu H. 2014. Modified atmosphere packaging bags of peanuts with effect of inhibition of aflatoxin growth. *Journal of Applied Polymer Science* 131: 6–11.
- Wang S., Adhikari K. and Hung Y.-C. 2017. Effects of short storage on consumer acceptability and volatile compound profile of roasted peanuts. *Food Packaging and Shelf Life* 13: 27–34.

CAPITULO II

CAMBIOS EN LA CALIDAD DE MANÍ CRUDO ALMACENADO EN DISTINTOS ENVASES EN CONDICIONES SIMULADAS DE TRANSPORTE

INTRODUCCIÓN

El maní (*Arachis Hipogaea L.*) es una legumbre anual apreciada mundialmente por su sabor y aroma. Además, el maní es una excelente fuente de ácidos grasos insaturados, proteínas, antioxidantes, minerales, vitaminas y otros micronutrientes como magnesio (Jones *et al.*, 2014; Adebisi *et al.*, 2002). Considerando esta composición y resultados de investigaciones, profesionales de la salud recomiendan un consumo frecuente de maní ya que disminuye el riesgo de padecer enfermedades cardiovasculares y produce descensos en el índice glucémico, especialmente para aquellos individuos que padecen de obesidad o diabetes debido a que esta semilla es muy rica en proteínas y contiene baja proporción de azúcares (Moreno *et al.*, 2013).

Un desafío importante para la industria manisera es preservar la calidad química, microbiológica y sensorial del maní y sus derivados, hasta la llegada al consumidor. La oxidación lipídica es una de las principales causas de deterioro. Los cambios oxidativos afectan la calidad del producto final y lo hacen menos aceptable e incluso inaceptable por los consumidores. Estas reacciones de deterioro llevan a la formación de compuestos volátiles como hidrocarburos, alcoholes, furanos, aldehídos, cetonas y ácidos. La mayoría de estos compuestos son responsables de los sabores desagradables y ciertos compuestos de oxidación son potencialmente tóxicos para la salud humana (Tzschoppe *et al.*, 2016).

Paralelamente, los granos de maní son ricos en tocoferoles. Estas moléculas naturales tienen propiedades altamente antioxidantes en bajas concentraciones y actúan como secuestrantes para contrarrestar la propagación de los radicales libres de la cadena, de modo que protegen contra la oxidación lipídica. Existen 4 tipos de tocoferoles en el maní maduro denominados: alfa (α -), beta (β -), gamma (γ -) y delta (δ -). La capacidad antioxidante de estos tocoferoles se va incrementando en el sentido: α - < β - < γ - < δ -. Siendo el δ -tocoferol

el de mayor efecto antioxidante para la protección de granos de oleaginosas mientras que el α -tocoferol, es el que posee la mayor importancia nutricional y es el que comúnmente se conoce con el nombre de vitamina E (Silva *et al.*, 2010). Dada su naturaleza lipídica, estas moléculas también son propensas a la descomposición, en especial a temperaturas elevadas y en presencia de moléculas de oxígeno, lo que lleva a una pérdida nutricional del alimento y al desencadenamiento de reacciones de formación de productos de degradación (Christopoulos y Tsantili, 2011).

Debido a que las reacciones oxidativas en los alimentos lipídicos son una preocupación constante por lo mencionado anteriormente, es importante saber cómo influyen diferentes factores sobre la tasa de oxidación lipídica, para encontrar la mejor manera de mantener la estabilidad oxidativa en el maní y sus derivados durante la cadena de comercialización. Hay muchos factores catalíticos que pueden acelerar la oxidación lipídica del maní en etapas posteriores a cosecha (Torres *et al.*, 2014). Los factores extrínsecos más importantes son las condiciones de almacenamiento, que incluyen la temperatura, disponibilidad de O₂, tiempo, exposición a la luz y humedad relativa ambiente. Los efectos de las condiciones de almacenamiento sobre maní y otras semillas oleaginosas han sido estudiadas en forma extensa (Riveros *et al.*, 2010; Silva *et al.*, 2010; Mexis *et al.*, 2009a; Mexis *et al.*, 2009b; Grosso *et al.*, 2007; Talcott, 2005; Reed *et al.*, 2002).

Una manipulación inadecuada de las condiciones de almacenamiento también puede promover el desarrollo y la colonización de microorganismos. Los cultivos en general, durante su crecimiento, están expuestos a un amplio rango de contaminación microbiológica proveniente de múltiples fuentes como por ejemplo el suelo, agua, animales y aves. En el momento de la cosecha, en algunos casos los granos son sometidos a procesos de secado mediante un tratamiento térmico suave. Esta etapa del proceso tiene por finalidad disminuir la actividad de agua, pero no elimina o disminuye carga microbiológica. De esta manera, en el manejo poscosecha, los microorganismos continúan su multiplicación y si las condiciones de almacenamiento no son buenas, nuevos microorganismos pueden colonizar el producto y contribuir, junto con la oxidación de los lípidos, a la aparición de sabores indeseables y afectar la seguridad alimentaria (Torres *et al.*, 2014).

Los procesadores de alimentos intentan reducir o prevenir la oxidación y colonización por microorganismos, mediante la aplicación de medidas especiales para controlar las condiciones de almacenamiento, como son la extracción de oxígeno, adición de antioxidantes, el uso de materiales de envasado de alta barrera, envases con flujo de nitrógeno, envasado al vacío y barreras de luz (Talcott, 2005).

Investigaciones previas han demostrado el importante rol que juegan los materiales y atmósferas de envasado en la prolongación de la vida útil de nueces, almendras y maní tostado (Raisi *et al.*, 2015; Christopoulos y Tsantili, 2011; Mexis *et al.*, 2009b).

El transporte de maní crudo durante su exportación hacia diferentes destinos se realiza principalmente en barco. El tiempo de tránsito depende del destino, pero en general abarca un periodo no menor a 60 días. Durante ese tiempo, los granos pueden atravesar condiciones muy extremas de temperatura y humedad sobre todo cuando pasa por el ecuador. De esta manera, las reacciones de oxidación y la proliferación de microorganismos pueden verse aceleradas debido a la presencia de los factores catalíticos mencionados con anterioridad (Blengino, 2014).

En la actualidad, las bolsas de polipropileno aireado (PP) son las más usadas para transportar, exportar y almacenar grandes toneladas de granos, en particular el maní, durante largos periodos de tiempo debido a su conveniencia y bajo costo. Sin embargo, los efectos de este tipo de material de envasado sobre la oxidación lipídica, la contaminación microbiológica y los atributos sensoriales de maní crudo durante las condiciones extremas de transporte en comparación con otros materiales de envasado tales como el etilen-vinil-alcohol (EVOH) son desconocidas. Los envases de EVOH son copolímeros de etileno y alcohol vinílico, que tienen muchas propiedades deseables como su resistencia a los aceites y los efectos meteorológicos, excelentes propiedades de barrera con baja permeabilidad al oxígeno y agua, capacidad para prevenir la infestación de insectos y la contaminación con olores indeseables de los alrededores (McKeen, 2012).

El **objetivo general** del presente estudio fue evaluar los cambios en la calidad de maní crudo envasado en bolsas plásticas de alta barrera al vacío y en bolsas de polipropileno en atmósfera normal, durante su almacenaje simulando condiciones de transporte extremas.

Los *objetivos específicos* fueron:

- a) Evaluar los cambios físico-químicos de maní crudo envasado en bolsas de etileno-vinil-alcohol de alta barrera al vacío y en bolsas de polipropileno aireado, durante su almacenamiento simulando condiciones de transporte extremas.
- b) Analizar los cambios microbiológicos de maní crudo envasado en bolsas de etileno-vinil-alcohol de alta barrera al vacío y en bolsas de polipropileno aireado, durante su almacenamiento simulando condiciones de transporte extremas.
- c) Evaluar los cambios sensoriales de maní crudo envasado en bolsas de etileno-vinil-alcohol de alta barrera al vacío y en bolsas de polipropileno aireado, durante su almacenamiento simulando condiciones de transporte extremas.

MATERIALES Y MÉTODOS

MATERIALES

Se utilizaron granos de maní crudo tipo Runner (cv. Granoleico), tamaño 38/42 (cosecha 2013), provistos por la compañía Lorenzati, Ruetsch & Cia (Ticino, Prov. Córdoba, Argentina).

MÉTODOS

Las muestras de maní (2 Kg) se envasaron en bolsas (25 cm x 35 cm x 3,6 cm) de dos materiales de envasado distintos: a) bolsas de polipropileno aireado (PP) (Córdoba Envases, Córdoba, Argentina) de 75 μm de espesor total y b) bolsas plásticas de alta barrera de etileno-vinil-alcohol (EVOH) de 75 μm de espesor total con una tasa de transmisión de oxígeno de 1–5 $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{bar}/\text{día}$ (DISE S.A., Córdoba, Argentina) (**Figura 2.1**) envasadas al vacío (-760 mm Hg) utilizando una máquina de envasado industrial. En ambos casos, no había espacio de cabeza en las bolsas debido a que el material de PP aireado tenía agujeros y las bolsas EVOH se envasaron al vacío.

Los granos de maní envasados fueron colocados al azar en estantes y almacenados en un depósito oscuro a 40 °C (condiciones aceleradas de almacenamiento) y 60 \pm 10% humedad relativa por 60 días. La temperatura ambiente y la humedad relativa fueron registradas utilizando un termohigrómetro (CASIO, Tokio, Japón). Las muestras fueron extraídas del almacenamiento los días 0, 20, 40 y 60 para su posterior análisis.

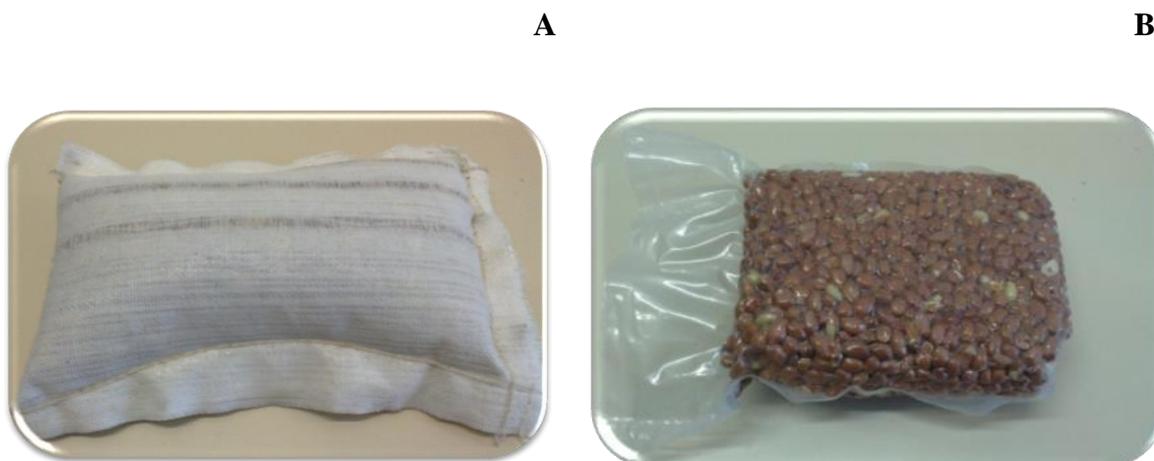


Figura 2.1. **A.** Bolsas de polipropileno aireado y **B.** Bolsas de etilen-vinil-alcohol envasadas al vacío, utilizadas para el envasado de maní crudo.

Análisis físico-químicos

Contenido de humedad

La humedad se determinó utilizando el método 27.500 (AOAC, 2010). Se secaron 2 g de maní crudo molido en estufa de circulación forzada (Garmont, Alta Gracia, Argentina) a 130 °C durante 2 hs. El porcentaje de humedad se determinó por diferencia de peso, usando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{g \text{ muestra húmeda} - g \text{ muestra seca}}{(g \text{ muestra húmeda})} \times 100 \quad (\text{ec. 2.1})$$

Indicadores de oxidación lipídica

El aceite de maní se obtuvo por prensado en frío de los granos utilizando una prensa hidráulica de 20 toneladas (HE-DU, Hermes I. Dupraz S.R.L., Córdoba, Argentina). Los indicadores de oxidación lipídica analizados en las muestras de aceite de maní fueron: índice de peróxidos, dienos y trienos conjugados e índice de acidez.

❖ **Índice de peróxidos (IP).** Se determinó de acuerdo con AOAC (2010). Se pesaron $5\pm 0,05$ g de aceite de maní y se disolvieron en 30 mL de ácido acético/cloroformo 3:2 (v/v). Posteriormente se agregaron 0,5 mL de una solución saturada de yoduro de potasio, se agitó vigorosamente y se dejó reposar en oscuridad durante 1 min. Luego se agregaron 30 mL de agua destilada y 0,5 mL de almidón al 1% (p/v) que fue utilizado como indicador del punto final. El yodo formado se tituló con tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 N. El IP fue expresado como miliequivalentes de oxígeno activo por kilogramo de aceite de maní (meqO_2/kg) y se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$IP = \frac{S \times N \times 1000}{g \text{ muestra}} \quad (\text{ec. 2.2})$$

donde: S es el volumen de solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido en la titulación.

N es la normalidad de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

❖ **Dienos (DC) y trienos conjugados (TC).** Se pesaron $0,0175\pm 0,0025$ g de aceite de maní y se disolvieron en 6 mL de n-hexano. Posteriormente se midió la absorbancia en espectrofotómetro a 232 nm para DC y a 268 nm para TC. Se utilizó n-hexano como blanco. El resultado obtenido se expresó como coeficiente de extinción molar E (1%, 1 cm) y se calculó según la siguiente fórmula (COI, 2001):

$$E(1\%, 1 \text{ cm}) = \frac{(A(\text{dienos o trienos}) \times 6)}{(m \times 100)} \quad (\text{ec. 2.3})$$

donde: A (dienos o trienos) es la absorbancia de la solución diluida.

m es el peso del aceite en gramos.

dilución: (mL solución original aceite-hexano)/(mL solución original a-h + mL n-hexano agregado).

❖ **Índice de acidez (IA).** Se mezclaron 10 mL de etanol desnaturalizado (9:1 etanol/metanol) con 10 mL de éter etílico y se agregaron 5 gotas de solución de fenolftaleína utilizada como indicador de punto final. Esa mezcla (blanco) fue neutralizada con una solución de hidróxido de potasio (KOH) 0,02 N, hasta obtener un color rosa claro. Posteriormente se adicionó esa mezcla sobre $5\pm 0,05$ g de aceite de maní. A la solución formada se la valoró frente a KOH 0,02 N hasta la aparición de color rosa claro nuevamente.

Los resultados se expresaron como g ácido oleico (PM 282)/100 g aceite de maní (AOAC, 2010) y se calcularon siguiendo la ecuación:

$$IA = \frac{(V \times 282 \times N)}{(10 \times g \text{ muestra seca})} \quad (\text{ec. 2.4})$$

donde: V es el volumen de KOH gastado en mL (mL titulación – mL blanco).

N es la normalidad del KOH.

Composición de ácidos grasos

A partir del aceite de maní, se prepararon los ésteres metílicos de los ácidos grasos (EMAGs) por transmetilación con una solución de ácido sulfúrico en metanol (30 g/L) previa saponificación con KOH 0,5 N en metanol. Los EMAGs se analizaron en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 600 (Waltham, Massachusetts, USA) equipado con un detector de ionización de llama (FID). Se usó una columna capilar SACTM-5 (30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 µm espesor; C#24156, Supelco). El gas portador fue nitrógeno (1 mL/min) y se empleó el siguiente programa de temperaturas: temperatura inicial 180 °C, con un aumento de 4 °C/min hasta 240 °C (10 min). Los tiempos de retención relativos se consideraron en relación con el del palmitato de metilo y el contenido de cada uno de los ácidos grasos identificados se expresó como valor porcentual con relación al contenido total de los mismos. La separación, identificación y cuantificación de los ácidos grasos se realizó de acuerdo con Asensio *et al.* (2015).

El índice de yodo (IY) se calculó por medio de la fórmula:

$$IY = (\% \text{ oleico} \times 0,8601) + (\% \text{ linoleico} \times 1,7321) + (\% \text{ eicosanoico} \times 0,7854) \quad (\text{ec. 2.5})$$

Contenido de tocoferoles

La concentración de tocoferoles (α , β , γ y δ) en el aceite de maní se determinó usando un equipo HPLC Agilent Serie 1100 (laboratorio de granos, EEA-INTA MANFREDI) equipado con un inyector automático standard marca Agilent Serie 1100 y los detectores

DAD y RID (*refractive index detector*) de acuerdo a Silva *et al.* (2010). Se utilizó una columna Zorbax RX-SIL (5 μm tamaño de partícula; 4,6 x 250 mm, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA). Para la fase móvil se utilizó una solución de isopropanol en hexano (0,5% v/v) y los tocoferoles se detectaron a 298 nm. La identificación y cuantificación de los picos se hizo comparando sus tiempos de retención con aquellos provenientes de estándares obtenidos de Sigma-Aldrich (St Louis, MO, USA).

Análisis de compuestos volátiles

La extracción de volátiles de las muestras de maní se realizó con una fibra de micro extracción en fase sólida (HS-SPME). Los compuestos volátiles se analizaron por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa (CG/MS) de acuerdo a Quiroga *et al.* (2015). La fibra usada fue divinilbenzeno/carboxeno/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS) (Supelco, Bellefonte, PA, USA). Las semillas de maní crudo (2 g) se molieron en mortero y se colocaron en un vial herméticamente sellado a 70 °C por 20 min (tiempo de equilibrio). La fibra fue expuesta al espacio de cabeza del vial por 10 min (tiempo de exposición) y luego fue inyectada en un CG-MS Perkin Elmer Clarus 600 acoplado a un detector de masas con trampa de iones. Para la separación de los compuestos, se usó una columna capilar ELITE 5MS (30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 μm espesor; Perkin Elmer). El programa de temperaturas de la columna fue: desde 50 °C por 10 min hasta alcanzar los 280 °C con una rampa de 4 °C/min. Se utilizó helio, como gas portador, a un flujo de 1 mL/min. La ionización para el análisis de masa, se realizó por impacto electrónico a 70 eV. La temperatura del inyector fue de 250 °C y el tiempo para la desorción de la fibra fue de 10 min en el modo *splitless* (1,5 min sin división del periodo).

La identificación de los compuestos volátiles fue realizada en modo de barrido completo (m/z 40–550) mediante una combinación de la librería de espectro de masas NIST y los tiempos de retención de estándares. En el caso donde los estándares no estuvieron disponibles, los volátiles se identificaron tentativamente usando el espectro del CG/MS solamente. La cuantificación de los picos se realizó en función de la respuesta del detector de masa (cuentas electrónicas) por gramo de muestra (maní molido) (Larrauri *et al.*, 2016; Martín *et al.*, 2016).

Análisis microbiológicos

La determinación de microorganismos aerobios mesófilos se realizó mediante el cultivo de las muestras en placas de Petri con 10-15 mL de medio TSA (Tryptona Soya Agar, Britania Lab). Para el recuento se utilizó el método de siembra en superficie. Para el análisis, 10 g de cada muestra de maní molido se mezclaron y homogeneizaron en 90 mL de agua peptonada (0,1 g/100 mL) en bolsas de muestreo estériles. Se realizaron diluciones decimales hasta 10^{-10} en tubos que contenían 9 mL de agua peptonada (0,1 g/100 mL). Se sembraron 0,1 mL de cada dilución, por duplicado, en las placas de Petri. Las placas se incubaron durante 24 hs a 37 °C. Los resultados se expresaron en unidades formadoras de colonia por g de maní (UFC/g) (FDA-BAM Online, 2001). Las placas contadas fueron aquellas que tenían entre 30-300 UFC/g.

El recuento total de hongos y levaduras se determinó de la misma manera que en la técnica anterior, excepto que se usó medio SDA (Sabouraud Dextrosa Agar, BritaniaLab) por el método de siembra en inmersión. Todas las placas se incubaron a 25 °C por 5 días. Las placas contadas fueron aquellas que tenían entre 10-100 UFC/g (ISO method 7954, 1987).

Análisis sensorial descriptivo

Las muestras de maní fueron tostadas a 170 °C por 20 min en un horno de circulación forzada (Garmont, Alta Gracia, Argentina) y blanchadas manualmente (remoción del tegumento) antes de realizar el análisis sensorial.

El análisis descriptivo fue realizado por un panel sensorial de jueces entrenados (9 panelistas: 7 mujeres y 2 hombres) con al menos 6 años de experiencia en la evaluación de productos de maní. Todos los panelistas fueron seleccionados, entrenados y calibrados de acuerdo a lo propuesto por Grosso y Resurreccion (2002). Después de ser seleccionados, todos los jueces mostraron un puntaje perfecto en el estudio de sensibilidad del gusto y la capacidad para identificar 5 de 7 sabores comúnmente encontrados en los alimentos (Plemmons y Resurreccion, 1998).

El panel sensorial se entrenó y calibró en 6 sesiones. Cada sesión de entrenamiento tuvo una duración de 3 hs. Se siguió el procedimiento de análisis descriptivo “híbrido” que

combina el método Análisis Descriptivo Cuantitativo (Tragon Corp., Redwood City, CA, USA) y el *Spectrum*TM (Sensory Spectrum, Inc., Chatham, NJ, USA) para la evaluación de las muestras (Meilgaard *et al.*, 2006). Para medir las intensidades de los atributos sensoriales, se utilizó una escala lineal no estructurada de 150 mm. Durante las sesiones de entrenamiento se entregaron una lista de definiciones y una hoja con descriptores (**Tabla 2.1**). Para cada atributo se utilizaron productos que sirven como referencias de intensidades, las que se denominan referencias estándar. Además, se utilizó un maní tostado que tuvo todos sus atributos con sus intensidades cuantificadas y sirvió como patrón comparativo durante todas las evaluaciones. A este maní tostado se lo denominó *warm up*.

Todos los tratamientos fueron evaluados en cuartos separados a temperatura ambiente bajo luz fluorescente. Se colocaron 10 g de cada muestra en recipientes plásticos codificados con un número de 3 dígitos elegido al azar. Se instó a los panelistas a realizar un testeo tanto de las referencias como del *warm-up* antes de evaluar las intensidades de los atributos en las muestras de maní. Para evaluar las muestras se utilizó un diseño de bloques aleatorios al azar. Los datos se registraron en planillas de papel.

Tabla 2.1. Atributos, definiciones, intensidades de referencia y warm up usados en el análisis descriptivo de muestras de maní.

Atributo^a	Definición	Referencia	Intensidad de la referencia^b	Intensidad del Warm up^{b,c}
Apariencia				
1. Color marrón	La intensidad o fuerza de color marrón desde marrón claro a marrón oscuro.	Poroto	10	40
2. Rugosidad	Apariencia asociada con una superficie irregular, desapareja.	Café	120	
3. Brillo	Apariencia asociada a la cantidad de luz reflejada por la superficie.	Copos de maíz ^d	110	11
		Poroto ^e	35	10
Sabor				
4. Maní tostado	Sabor y aroma asociado con un maní tostado en un punto medio.	Maní tostado medio	75	80
5. Oxidado	Sabor y aroma asociado con aceite/grasa rancia o vieja.	Maní oxidado ^f	30	0
6. Cartón	Sabor y aroma asociado a cartón húmedo.	Cartón ^g	45	8
Gusto				
7. Dulce	El gusto percibido en la lengua asociado a una solución sacarosa.	Solución de glucosa 20g Kg ⁻¹	20	20
		Solución de glucosa 50g Kg ⁻¹	50	
		Solución de glucosa 100g Kg ⁻¹	100	
8. Salado	El gusto percibido en la lengua asociado a una solución salada como la de cloruro de sodio.	Solución de NaCl 2g Kg ⁻¹	25	6
		Solución de NaCl 3.5g Kg ⁻¹	50	
		Solución de NaCl 5g Kg ⁻¹	85	
9. Ácido	El gusto percibido en la lengua asociado a un agente ácido como el ácido cítrico.	Solución de ácido cítrico 0,5g Kg ⁻¹	20	7
		Solución de ácido cítrico 0,8g Kg ⁻¹	50	
		Solución de ácido cítrico 1,5g Kg ⁻¹	100	
10. Amargo	El gusto percibido en la lengua asociado a una solución amarga como la cafeína.	Solución de cafeína 0,5g Kg ⁻¹	20	5
		Solución de cafeína 0,8g Kg ⁻¹	50	
		Solución de cafeína 1,5g Kg ⁻¹	100	
Factores de sensación				
11. Astringencia	Sensación de sequedad en boca y lengua.	Té ^h	80	17
Textura				
12. Dureza	Magnitud de sonido generado al masticar con los molares.	Almendras ⁱ	90	45
13. Crujiente	Fuerza necesaria para comprimir y romper un alimento con los	Copos de maíz ^d	110	40

^a Atributos listados en orden de percepción por los panelistas.

^b Las intensidades de los atributos se basan en una escala lineal no estructurada de 150-mm.

^c Maní tostado blanchado tipo Runner. El grado de tostado fue a punto medio.

^d Copos de maíz, Granix, Buenos Aires, Argentina.

^e Porotos, Grandiet, Córdoba, Argentina.

^f Maní tostado blanchado tipo Runner almacenado a 40 °C durante 60 días.

^g Cartón: 1 mL agua destilada absorbida por 0,5 g cartón.

^h Té: 4 saquitos de té (La Virginia, Córdoba, Argentina) en 1 L d agua destilada a 80 °C durante 10 min.

ⁱ Almendras, Grand Diet, Córdoba, Argentina.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

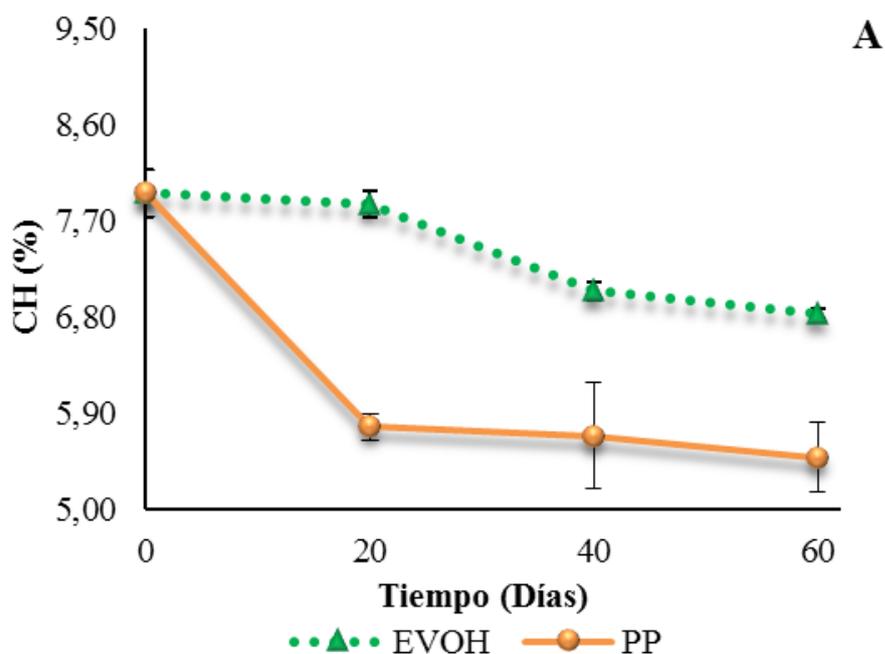
El experimento se realizó por triplicado a través de un diseño experimental completamente aleatorizado. Los datos se analizaron utilizando el programa InfoStat versión 2013p (Di Rienzo *et al.*, 2013). Se realizó un análisis de la varianza de dos vías (factores: tratamiento y tiempo) y test LSD Fisher con el propósito de encontrar diferencias significativas entre las medias del análisis químico y sensorial de las muestras de maní durante su almacenamiento ($\alpha = 0,05$).

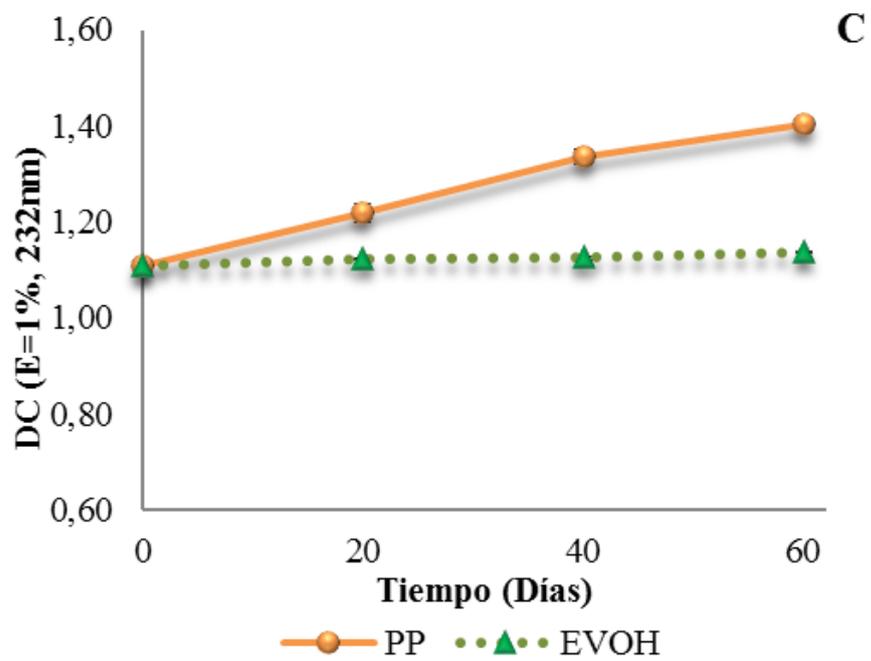
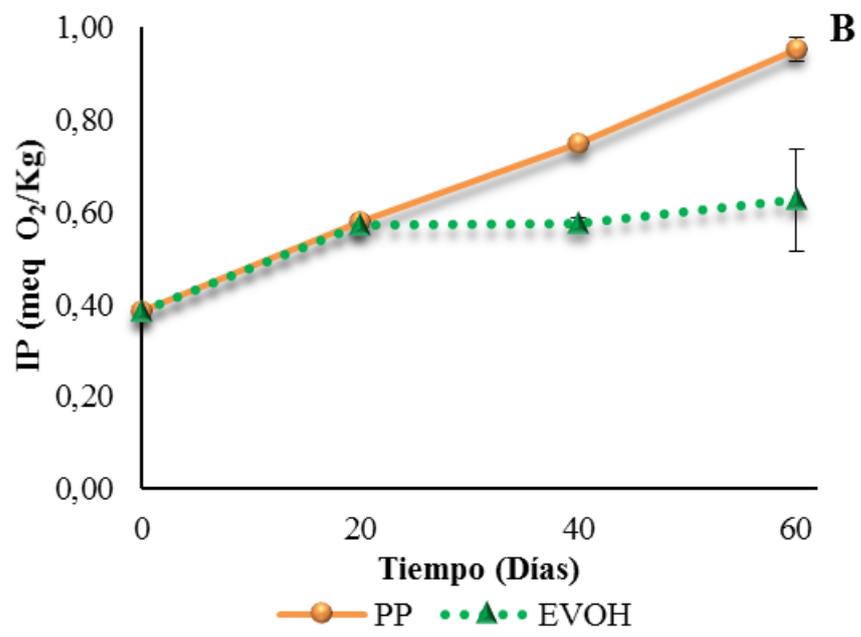
Se calcularon los coeficientes de Pearson para establecer correlaciones entre las variables dependientes. Se realizó un análisis de componentes principales (ACP) en la matriz de correlación de los datos estandarizados de las variables químicas y sensoriales. El objetivo del ACP fue explorar asociaciones entre ambos tratamientos, las variables químicas y sensoriales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cambios físico-químicos

En la **Figura 2.2** se ilustran los cambios químicos sufridos por el maní crudo envasado en bolsas de polipropileno ventilado (PP) y en bolsas plásticas de alta barrera al vacío (EVOH) durante 60 días de almacenamiento a 40 °C y 60% HR. El contenido de humedad (CH) disminuyó significativamente entre el día 0 y 60 para ambos tipos de envases, pero esta disminución fue mayor en PP que en EVOH, en el cual se mantuvo constante a partir el día 20 (**Figura 2.2, A**). Esta tendencia probablemente fue debida a la temperatura de almacenamiento usada en este ensayo (40 °C) y a la menor permeabilidad al agua en las muestras de EVOH, lo que provocó que las muestras pierdan menos humedad en este tipo de envase. Worang *et al.* (2008) también encontró resultados similares para semillas de *Jatropha curcas* L. envasadas en bolsas plásticas en comparación a aquellas envasadas en bolsas de polipropileno aireado durante el almacenamiento.





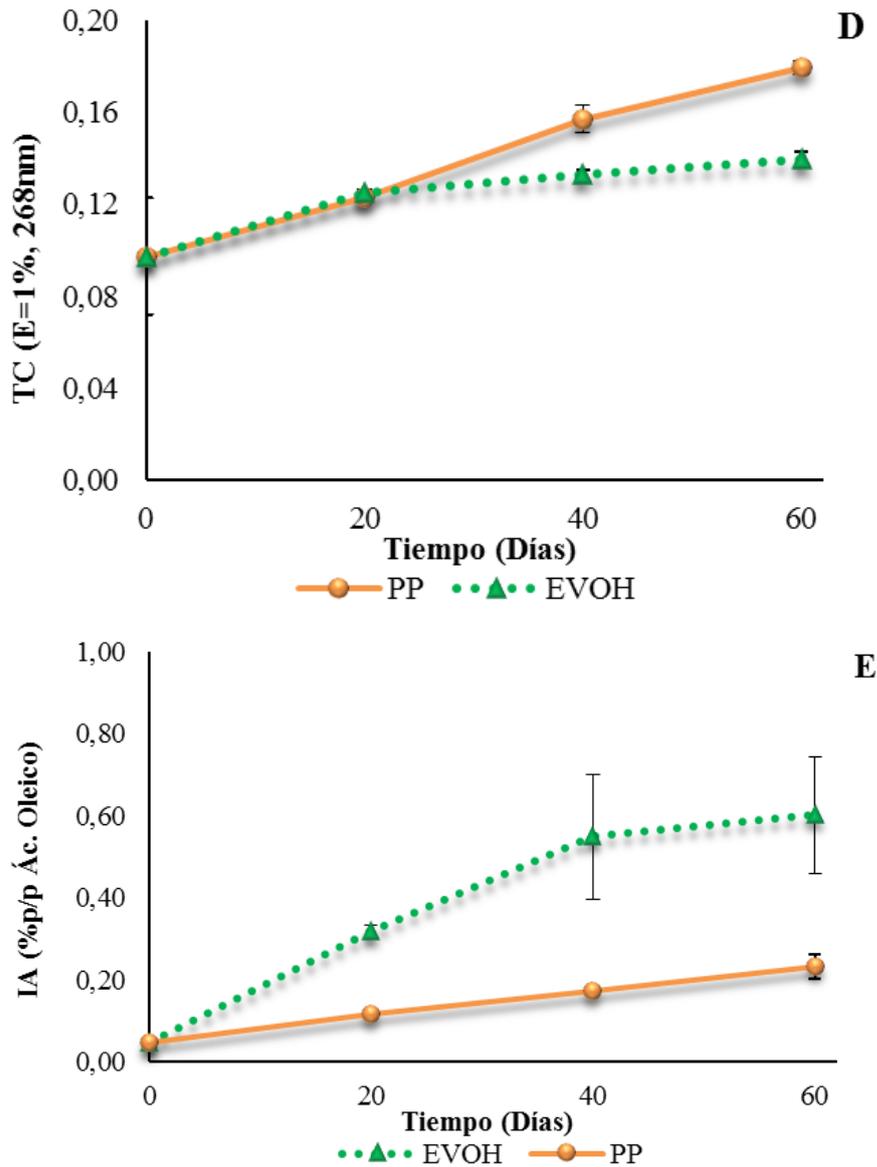


Figura 2.2. Indicadores químicos evaluados en maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío durante el almacenamiento a 40 °C y 60% humedad relativa. **A.** contenido de humedad (CH); **B.** índice de peróxidos (IP); **C.** dienos conjugados (DC); **D.** trienos conjugados (TC); **E.** índice de acidez (IA).

El índice de peróxidos (IP), dienos conjugados (DC) y trienos conjugados (TC) al inicio del almacenamiento del maní crudo fueron muy bajos (0,38 meqO₂/Kg; 1,11; y 0,10 E (1cm/1%); respectivamente). Estos valores concuerdan con aquellos encontrados por (Nepote *et al.*, 2006a). Los indicadores químicos mencionados aumentaron con el tiempo de

almacenamiento y mostraron diferencias significativas entre ambas condiciones de envasado. Este incremento fue similar a hallazgos anteriores (Riveros *et al.*, 2013; Olmedo *et al.*, 2009; Adebisi *et al.*, 2002). Con respecto al IP, el valor de tolerancia máximo especificado normalmente en maní crudo es de 2 meqO₂/Kg de aceite. Ambos materiales de envasado conservaron el IP del maní crudo por debajo de dicho límite durante el tiempo de almacenamiento. Sin embargo, las muestras envasadas en PP desarrollaron valores de IP mayores que las muestras envasadas en EVOH a lo largo de todo del almacenaje (**Figura 2.2, B**). Para DC y TC se observó un comportamiento similar como se muestra en las **Figura 2.2, C y D**.

Investigaciones anteriores (Bakkalbaşı *et al.*, 2012; Mexis *et al.*, 2009b) informaron que el efecto de la temperatura de almacenamiento sobre la oxidación lipídica es mayor que el efecto producido por la permeabilidad al oxígeno del envase y las condiciones de iluminación del ambiente. En el presente estudio, la temperatura (40 °C) y condiciones de iluminación (depósito oscuro) fueron constantes y preestablecidas; por lo tanto, los cambios observados en los indicadores oxidativos entre tratamientos fueron probablemente debido a diferencias en el tipo de envase utilizado. Las muestras de maní crudo en EVOH bajo vacío exhibieron una mejor resistencia a la oxidación lipídica con respecto al maní crudo envasado en bolsas de PP aireada. Estos resultados podrían explicarse principalmente por la menor permeabilidad al oxígeno en los envases de EVOH con respecto a los materiales de PP ventilados. También se observó que hubo menores pérdidas de humedad en las bolsas de EVOH, lo cual pudo contribuir a limitar la oxidación de los lípidos. La forma en que el agua actúa disminuyendo la peroxidación lipídica, dentro de un determinado rango de aumento de actividad de agua, se fundamenta en los enlaces que podrían establecerse entre los grupos polares de los lípidos y el agua, de modo que los lípidos son extraídos de la reacción de autooxidación. Además, el agua podría reaccionar con los radicales libres para formar productos no radicalarios y así facilitar las reacciones de terminación (Nelson y Labuza, 1992). Abegaz *et al.* (2004) investigaron el papel de la humedad en el sabor y los cambios en la calidad y demostraron que la adición de humedad en pasta de maní actúa disminuyendo el índice de peróxidos y el contenido de hexanal; así de esta manera, se puede limitar la extensión de la oxidación lipídica en estos productos.

En este estudio, el IA aumentó con el tiempo de almacenamiento para ambos materiales de envasado. Sin embargo, EVOH mostró valores de IA significativamente más altos que PP durante el almacenamiento (**Figura 2.2, E**). Los valores de IA más altos alcanzados por las muestras de maní crudo envasados en ambos materiales en el día 60, estuvieron dentro de los límites aceptables para la comercialización y consumo de productos de maní (inferiores a 1,00 g ácido oleico/100 g aceite) (CODEX-STAN-200, 1995). El índice de acidez (IA) indica el grado de descomposición lipolítica de los acilgliceroles. Estas reacciones se producen por lipasas (hidrólisis enzimática) que son producidas en las semillas o por hongos, en condiciones de alta temperatura y contenido de humedad. Otros autores (Worang *et al.*, 2008) también hallaron tendencias crecientes similares en el IA para semillas envasadas en bolsas plásticas de un material de barrera compuesto por nylon/polietileno en condiciones de vacío durante el almacenamiento. Debido a que el recuento de hongos y el contenido de humedad disminuyeron durante el almacenamiento, estos autores asumieron que la actividad lipásica podría ser debida a las enzimas de las semillas. Más aún, ellos estudiaron los porcentajes de germinación y vigor durante el almacenamiento y concluyeron que estas semillas mantienen su viabilidad durante 1 mes a partir de la cosecha. Considerando la conclusión de Worang *et al.* (2008) y los resultados observados en el presente estudio, el mayor IA en EVOH podría estar relacionado con una mayor actividad lipásica de los granos envasados en este material, lo que podría estar indicando una mayor viabilidad de estas semillas en comparación a aquellas envasadas en PP. Asimismo, el mayor contenido de humedad de las muestras envasadas en bolsas de EVOH con respecto a PP, posiblemente desempeñó un papel importante en el desarrollo de las reacciones enzimáticas hidrolíticas.

Composición de ácidos grasos

En la **Tabla 2.2** se resumen los resultados para el perfil de ácidos grasos de las muestras de maní crudo envasadas en PP y en EVOH en condiciones de vacío durante 60 días de almacenamiento a 40 °C y 60% HR. El principal ácido graso encontrado en las muestras en el día 0 de almacenamiento fue el ácido oleico, seguido por los ácidos linoleico y palmítico.

La composición de ácidos grasos en el día 0 de almacenaje, es similar a la reportada en la literatura (Riveros *et al.*, 2010; Nepote *et al.*, 2006b). Las relaciones oleico/linoleico (O/L) y saturados/insaturados (S/I) aumentaron significativamente durante el tiempo de

almacenamiento hasta el día 40 para las muestras en PP. En las muestras de EVOH, hubo diferencias significativas sólo en el día 60 con respecto al día 0 para ambos índices. Por otro lado, el índice de yodo (IY) disminuyó con el tiempo de almacenamiento para PP mientras que para EVOH no hubo diferencias significativas hasta el día 40 y entre los días 40 y 60. El maní envasado en PP mostró, en general, una mayor disminución de los ácidos grasos insaturados (ácido oleico, linoleico y eicosanoico) durante el tiempo de almacenamiento en comparación con el maní crudo en EVOH. Esto provocó un aumento relativo en los ácidos grasos saturados (ácido palmítico, esteárico, araquídico, behénico y lignocérico). Este comportamiento observado en los ácidos grasos podría explicarse por el hecho de que los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados son más susceptibles a las reacciones de oxidación y se degradan a una mayor velocidad.

Tabla 2.2. Perfil de ácidos grasos de maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y en bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío, durante el almacenamiento a 40 °C y 60% humedad relativa.

Ácidos grasos	Composición (g/100g)						
	Día 0 ^a	PP ^a			EVOH ^a		
		20 días	40 días	60 días	20 días	40 días	60 días
Ácido palmítico (C16:0)	5,37 ± 0,03a	5,49 ± 0,04c	5,70 ± 0,04d	5,77 ± 0,06d	5,38 ± 0,03ab	5,45 ± 0,06bc	5,48 ± 0,05c
Ácido heptadecanoico (C17:0)	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas
Ácido esteárico (C18:0)	1,49 ± 0,05a	1,58 ± 0,12abc	1,70 ± 0,11cd	1,77 ± 0,07d	1,52 ± 0,03ab	1,58 ± 0,02abc	1,63 ± 0,04bc
Ácido oleico (C18:1)	79,48 ± 0,06d	79,29 ± 0,01c	79,11 ± 0,04b	78,64 ± 0,05a	79,44 ± 0,05d	79,35 ± 0,07c	79,28 ± 0,03c
Ácido linoleico (C18:2)	6,05 ± 0,14e	5,61 ± 0,15c	5,21 ± 0,30b	4,94 ± 0,07a	6,00 ± 0,06de	5,83 ± 0,12cde	5,75 ± 0,05cd
Ácido araquídico (C20:0)	0,71 ± 0,09a	0,86 ± 0,11ab	1,07 ± 0,06b	1,09 ± 0,11b	0,84 ± 0,06a	0,85 ± 0,05a	0,68 ± 0,10a
Ácido eicosenoico (C20:1)	2,74 ± 0,02d	2,63 ± 0,03c	2,53 ± 0,03b	2,37 ± 0,07a	2,75 ± 0,06d	2,69 ± 0,01cd	2,72 ± 0,03d
Ácido behénico (C22:0)	2,26 ± 0,04a	2,30 ± 0,10a	2,32 ± 0,01a	2,72 ± 0,06b	2,35 ± 0,15a	2,40 ± 0,07a	2,43 ± 0,21a
Ácido erúcico (C22:1)	0,22 ± 0,04a	0,25 ± 0,05a	0,25 ± 0,01a	0,31 ± 0,04a	0,30 ± 0,01a	0,22 ± 0,05a	0,18 ± 0,02a
Ácido lignocérico (C24:0)	1,56 ± 0,04a	1,66 ± 0,04a	1,81 ± 0,06b	2,11 ± 0,14c	1,59 ± 0,05a	1,61 ± 0,07a	1,88 ± 0,06b
Relación oleico/linoleico	13,14 ± 0,30c	13,94 ± 0,21b	15,21 ± 0,82a	15,94 ± 0,31a	13,23 ± 0,15c	13,61 ± 0,29bc	13,80 ± 0,13b
Relación saturados/insaturados	0,13 ± 0,00c	0,14 ± 0,00b	0,14 ± 0,00b	0,15 ± 0,00a	0,13 ± 0,00c	0,14 ± 0,00bc	0,14 ± 0,00b
Índice de yodo	81,00 ± 0,31a	80,11 ± 0,15b	79,05 ± 0,52c	78,07 ± 0,06d	80,85 ± 0,02a	80,55 ± 0,00ab	80,30 ± 0,07b

^aMedias ± desvíos estándar seguidos por letras diferentes en cada fila, indican diferencias significativas para $\alpha = 0,05$ (n = 3, LSD Fisher).

Mexis *et al.* (2009a) investigaron el efecto del tipo de material de envasado, la presencia de secuestrantes de oxígeno y las condiciones de almacenamiento sobre la calidad oxidativa y sensorial de muestras de almendras. Basados en los resultados de los análisis de indicadores de oxidación como IP y composición de ácidos grasos e indicadores de deterioro sensorial, concluyeron que el uso de un material de alta barrera y un secuestrante de oxígeno

eran las condiciones óptimas para el envasado y almacenamiento de almendras crudas. Esos resultados son consistentes con los hallados en la presente investigación donde se encontró que las bolsas de EVOH conformadas por un material de alta barrera al oxígeno conservaron mejor el perfil de ácidos grasos del producto fresco por un periodo de tiempo más prolongado con respecto a las bolsas de PP ventiladas.

Contenido de tocoferoles

El contenido de tocoferoles en las muestras de maní se puede observar en la **Tabla 2.3**. Más del 55% del total de tocoferoles presentes en el día 0 fueron en forma de α -tocoferol. El siguiente tocoferol más abundante en las muestras fue el γ -tocoferol. Los otros tocoferoles (β - y δ -tocoferoles) tuvieron concentraciones muy bajas. Shin *et al.* (2010) también hallaron que el α y γ -tocoferol estaban en una concentración más alta que el β - y δ -tocoferol para maní alto oleico proveniente de Estados Unidos. Por el contrario, ellos informaron una mayor concentración para el γ -tocoferol con respecto al α -tocoferol. Estas diferencias pueden deberse a que el perfil de tocoferoles de un aceite comestible determinado depende del genotipo y las condiciones de crecimiento de la semilla y por ello el contenido e isoformas de los tocoferoles puede variar dentro de un amplio rango de valores (Shin *et al.* 2009, Hashim *et al.* 1993).

Tabla 2.3. Contenido de tocoferoles de maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y en bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío, durante el almacenamiento a 40 °C y 60±10% humedad relativa.

Tocoferoles	Contenido de tocoferoles (mg/100g aceite de maní)						
	Día 0 ^a	PP ^a			EVOH ^a		
		20 días	40 días	60 días	20 días	40 días	60 días
α -tocoferol	27,78 ± 0,37e	25,08 ± 0,60bc	24,19 ± 0,80ab	23,24 ± 0,37a	26,49 ± 0,19d	25,71 ± 0,81cd	25,10 ± 0,64bc
β -tocoferol	0,95 ± 0,05b	0,76 ± 0,07a	0,74 ± 0,02a	0,72 ± 0,01a	0,82 ± 0,02a	0,79 ± 0,01a	0,75 ± 0,07a
γ -tocoferol	22,00 ± 0,07e	21,41 ± 0,01c	21,19 ± 0,03b	21,01 ± 0,06a	21,88 ± 0,03de	21,78 ± 0,09d	21,54 ± 0,12c
δ -tocoferol	0,66 ± 0,02b	0,53 ± 0,01a	0,52 ± 0,01a	0,51 ± 0,00a	0,65 ± 0,00b	0,53 ± 0,00a	0,52 ± 0,01a

^aMedias ± desvíos estándar seguidos por letras diferentes en cada fila, indican diferencias significativas para $\alpha = 0,05$ (n = 3, LSD Fisher).

En este estudio se observó que el contenido de todos los tocoferoles sufrió un descenso durante el almacenaje. El α y γ -tocoferoles disminuyeron significativamente con el tiempo desde el día 0 al día 60 para ambos tratamientos, pero el decrecimiento observado para las

muestras envasadas en bolsas de PP aireadas fue mayor que la producida en muestras envasadas en EVOH al vacío. El β -tocoferol sólo mostró diferencias significativas para los días 0 y 20 para ambos tratamientos, pero desde el día 20 permaneció constante, sin diferencias significativas entre tratamientos y manteniendo valores aceptables cercanos al valor del día 0. El δ -tocoferol disminuyó con el tiempo de almacenamiento, pero las muestras en EVOH al vacío no tuvieron una disminución significativa hasta el día 40, permaneciendo invariable hasta el día 60, mientras que, para las muestras en PP, las diferencias significativas aparecieron desde el día 20 y se mantuvieron constantes hasta el final del ensayo. El α -tocoferol presentó el mayor deterioro durante el tiempo de almacenaje en ambos tratamientos. Estos resultados son consistentes con los reportados por Silva *et al.* (2010), quienes estudiaron el contenido de tocoferoles en maní tostado durante su almacenamiento. Encontraron que el α -tocoferol fue más sensible al deterioro oxidativo que el resto de los tocoferoles. Tendencias similares fueron halladas en un ensayo realizado por Elisia *et al.* (2013), donde se estudió la tasa de descomposición de los tocoferoles en aceites comestibles sometidos a tratamiento térmico a 95 °C. Estos autores concluyeron que la degradación depende de las isoformas siendo el α -tocoferol el que más descomposición sufrió seguido por el γ -tocoferol, mientras que el δ -tocoferol fue la isoforma que más se conservó.

Cabe destacar que la elevada concentración de γ -tocoferol sumado a su mejor preservación durante el periodo analizado para el actual experimento, resulta una propiedad muy importante y beneficiosa para el grano almacenado, ya que esta molécula es la de mayor poder antioxidante sobre maní, como se señaló en la introducción de este capítulo (Silva *et al.*, 2010).

La descomposición de los tocoferoles es influenciada por los mismos factores que afectan la oxidación de los lípidos insaturados (Roman *et al.*, 2013). En este estudio, todos los tocoferoles presentaron una mayor tasa de degradación en las muestras de maní envasadas en bolsas de PP que en las muestras envasadas en bolsas de EVOH bajo vacío. La mejor conservación de tocoferoles en estas últimas muestras les permite mantener una mayor actividad antioxidante con respecto al maní envasado en bolsas de PP, lo que resulta en una menor producción de indicadores de oxidación.

Compuestos orgánicos volátiles

La **Tabla 2.4** resume los compuestos orgánicos volátiles identificados en las muestras de maní crudo durante el almacenamiento. Sólo se encontraron tres picos correspondientes al día 0. Uno de ellos es el ciclobutanol que se detectó en el día 0 del almacenamiento para ambos tratamientos. Este compuesto está presente en muestras de maní crudo, mientras que para maní tostado y maní frito, sólo se encuentran trazas (Burrioni *et al.*, 1997). Estos resultados indican que el ciclobutanol podría ser un marcador de producto fresco, que es susceptible a la degradación durante el almacenamiento. Otro compuesto detectado fue el ciclopropil carbinol que apareció a lo largo del tiempo de almacenamiento en el maní en EVOH y mostró una disminución significativa hacia el día 40 no detectándose en el día 60. Otras investigaciones (Ara *et al.*, 2013) también reportaron ciclobutanol (91,70%) y ciclopropil carbinol (84,50%) para otras semillas oleaginosas (nueces).

Tabla 2.4. Compuestos volátiles (cuentas electrónicas $\cdot 10^3$) por gramo de maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y en bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío, durante el almacenamiento a 40 °C y 60% humedad relativa.

Compuestos volátiles	PP ^a				EVOH ^a		
	Día 0 ^a	20 días	40 días	60 días	20 días	40 días	60 días
<i>Alcoholes</i>							
Ciclobutanol	69 ± 1,55	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ciclopropil carbinol	18 ± 0,23a	ND	ND	ND	17 ± 0,11b	14 ± 0,18c	ND
<i>Alcanos</i>							
Undecano	ND	22 ± 0,72c	28 ± 1,46b	43 ± 0,41a	21 ± 0,77c	26 ± 1,54b	28 ± 2,26b
Dodecano	ND	60 ± 2,02c	219 ± 6,99ab	237 ± 23,22a	51 ± 0,59c	61 ± 1,33c	213 ± 15,79b
Tridecano	ND	51 ± 3,09bc	54 ± 4,56b	63 ± 5,42a	46 ± 0,29c	52 ± 4,13bc	53 ± 4,46b
Tetradecano	ND	74 ± 3,08d	2564 ± 27,40b	2753 ± 21,10a	53 ± 1,29d	55 ± 3,11d	1870 ± 23,95c
Pentadecano	ND	50 ± 1,00e	103 ± 3,18b	107 ± 0,28a	53 ± 1,35d	54 ± 1,51d	72 ± 2,74c
Hexadecano	ND	33 ± 0,96d	2115 ± 9,36b	2189 ± 4,27a	24 ± 0,48d	30 ± 1,59d	1254 ± 36,51c
Octadecano	ND	12 ± 0,80e	495 ± 3,11b	535 ± 4,56a	ND	18 ± 0,49d	270 ± 2,85c
Nonadecano	ND	15 ± 0,96d	52 ± 0,47b	56 ± 0,44a	ND	13 ± 0,65e	41 ± 0,75c
Decano,5,6-bis(2,2-dimetilpropiliden)-,(E,Z)-	670 ± 33,42a	623 ± 24,63bc	620 ± 21,31bc	381 ± 18,16d	626 ± 16,16b	611 ± 19,29bc	578 ± 14,41c

^aMedias ± desvíos estándar seguidos por letras diferentes en cada fila, indican diferencias significativas para $\alpha = 0,05$ (n = 3, LSD Fisher).

ND = No detectado

Durante el periodo de almacenamiento, también se encontró el compuesto decano,5,6-bis(2,2-dimetilpropiliden)-(E,Z). Este compuesto mostró una disminución desde el día 0 al día 60, que fue significativamente más pronunciado en muestras de PP que en muestras de EVOH. Otros autores (Haroun *et al.*, 2014) encontraron que este compuesto volátil se presentó como compuesto bioactivo en un extracto de una planta (*Artemisia herba alba*) conocida por sus efectos antimicrobianos contra algunas especies bacterianas. Resultados similares fueron reportados por Nahar *et al.* (2016) en el aceite esencial de una legumbre (*Trigonella foenum-graecum*) que pertenece a la misma familia (*Fabaceae*) que el maní. En el presente estudio, los resultados revelaron que para las muestras de maní, el ciclopropil carbinol y el decano,5,6-bis(2,2-dimetilpropiliden)-(E,Z)- mostraron tendencias similares al ciclobutanol. Éstos disminuyeron durante el tiempo de almacenamiento, con una tasa mayor para las muestras en PP. Estos compuestos podrían ser utilizados como marcadores de maní crudo fresco.

La Sociedad americana de investigación y educación en maní (*American Peanut Research and Education Society*) adoptó un procedimiento como un método tentativo de calidad, desarrollado por Crippen *et al.* (1992) quienes determinaron “huellas digitales” para comparar perfiles volátiles de diversas calidades de maní. Ellos establecieron que un “buen” maní crudo es aquel que no ha sido dañado de ninguna forma y como consecuencia produce muy pocas sustancias provenientes de la descomposición de los productos de oxidación lipídica como, por ejemplo, hexanal. Al considerar esa investigación y los pocos picos en el perfil de volátiles de maní crudo en el día 0 del presente estudio, se deduce que el material utilizado en el presente estudio se encontraba como granos de maní fresco de muy buena calidad.

Crippen *et al.* (1992) también informaron que, en muestras almacenadas bajo condiciones no ideales, aparecía otro tipo de moléculas de oxidación lipídica en forma de una serie homóloga de hidrocarburos. Estos hidrocarburos parecen afectar el sabor o podrían indicar futuros problemas en la calidad sensorial. En la presente investigación, para ambas muestras de maní desde el día 20 al 60 de almacenamiento, aparecieron nuevos picos, donde ocho de ellos fueron identificados como hidrocarburos saturados que forman la serie homóloga. La serie homóloga de hidrocarburos saturados desde el undecano al hexadecano, aparecieron en ambas muestras y tuvieron un mayor incremento en el envase de PP que en el envase de

EVOH. El heptadecano no pudo ser detectado. El octadecano y nonadecano aparecieron en bolsas de PP en los días 20, 40 y 60, pero sólo en el día 40 y 60 para las muestras en EVOH. Las bolsas de EVOH al vacío conservaron el maní crudo con un mejor perfil de volátiles, en referencia a la serie homóloga de hidrocarburos, con respecto a las bolsas de PP aireadas.

Cambios microbiológicos

La contaminación microbiana en el maní almacenado debe ser controlada para asegurar la inocuidad y la calidad del producto. Por este motivo, todas las muestras fueron analizadas en el día 0 y 60 para detectar niveles de microorganismos aerobios mesófilos, levaduras y hongos.

En el día 0 se detectaron menos de 10 UFC/g de bacterias mesofílicas aerobias y este resultado se mantuvo en el día 60. La ausencia de estos grupos de microorganismos en las muestras analizadas resultó de suma importancia ya que en estudios anteriores se informó que diversos brotes causados principalmente por *Salmonella sp.* se han asociado con productos de maní (Chang *et al.*, 2013).

Para el caso del recuento de hongos y levaduras, al inicio del almacenamiento se encontraron menos de 10 UFC/g de hongos y levaduras y al día 60 se detectaron hongos para ambas muestras de maní, pero las de EVOH (2900 UFC/g) presentaron valores superiores a las de PP (2170 UFC/g). La mayoría de los hongos son aerobios estrictos y requieren oxígeno para vivir. Aunque el microambiente en las muestras de maní almacenadas en bolsas de EVOH había sido modificado por vacío, una pequeña cantidad de oxígeno remanente probablemente permaneció dentro de la bolsa. Esta situación, combinada con el mayor contenido de humedad en estas muestras de EVOH en comparación a las muestras en PP, probablemente provocó un mayor crecimiento de hongos en el maní dentro de las bolsas de EVOH.

Si bien no hay límites específicos para el recuento total de hongos y levaduras en maní crudo debido al hecho de que estos productos deben ser tostados antes de consumir, lo cual contribuye a matar o reducir la carga de muchos microorganismos, su análisis en este ensayo fue clave debido a que su ocurrencia en maní y derivados puede producir toxicidad y carcinogenicidad en seres humanos y animales.

Aspergillus flavus y *Aspergillus parasiticus* son las especies de hongos más frecuentes responsables de la colonización y la contaminación del maní almacenado por largos periodos, y también son los productores de aflatoxinas más importantes (Torres *et al.*, 2014). En la investigación actual, los tratamientos presentaron muy bajos recuentos totales de hongos en ambas condiciones de envasado. Además, uno de los factores más importantes que contribuyen a la contaminación por hongos del maní almacenado es el alto contenido de humedad (Zorzete *et al.*, 2013). La producción de aflatoxinas generalmente está correlacionada con un contenido de humedad de 10% o superior. El rango de humedad encontrados en la presente investigación (día 0 = 7,96%, día 60 = 6,83%) es considerado como seguro para el almacenamiento de maní (Torres *et al.*, 2014).

Cambios sensoriales

Las intensidades promedio (escala 0-150 mm) de los atributos sensoriales obtenidos del análisis descriptivo en el día 0 (producto fresco) fueron: color = 49,33±0,26, rugosidad = 11,83±0,38, brillo = 10,21±0,07, maní tostado = 81,71±0,07, oxidado = 0, cartón = 8,25±0,22, dulce = 20,71±0,07, salado = 5,29±0,07, ácido = 5,12±0,13, amargo = 6,33±0,19, astringente = 18,12±0,00, dureza = 43,87±0,22 y crujiente = 42,54±0,19. Intensidades similares en los atributos evaluados fueron informados por Grosso y Resurreccion (2002) para maní fresco.

Los atributos sensoriales que cambiaron durante el tiempo de almacenamiento fueron cartón y maní tostado. Las intensidades de los sabores cartón y maní tostado para los días 0, 20, 40 y 60 para las muestras de EVOH y PP se presentan en la **Figura 2.3**. Las intensidades de sabor cartón se incrementaron con el tiempo de almacenamiento ($\alpha = 0,05$). Esta tendencia también fue observada en investigaciones anteriores (Quiroga *et al.*, 2015; Riveros *et al.*, 2013) para girasol tostado y maní tostado, respectivamente. No hubo diferencias significativas entre los materiales de envasado hasta el día 40 de almacenamiento donde las muestras envasadas en PP tuvieron mayores intensidades que las muestras en EVOH (**Figura 2.3, A**). Debido a que el sabor cartón es un atributo relacionado con la oxidación de los lípidos, estos resultados podrían indicar que el envase de EVOH al vacío pudo retardar la oxidación lipídica del maní crudo, mientras que las reacciones de deterioro lipídico continuaron en las bolsas de PP como se observó con los indicadores químicos. Estos

resultados son comparables a los resultados obtenidos por Bakkalbaşı *et al.* (2012), quienes estudiaron el efecto de los materiales de envasado, las condiciones de almacenamiento y la variedad en la estabilidad oxidativa de nueces. Estos autores llegaron a la conclusión de que el uso de un material de envasado con baja permeabilidad al oxígeno bajo vacío inhibe la peroxidación lipídica y permite extender la vida útil de las nueces por hasta 12 meses.

En este estudio, el sabor maní tostado disminuyó a lo largo del tiempo de almacenaje ($\alpha = 0,05$). Esta disminución fue mayor en el maní almacenado en bolsas de PP que en maní almacenado en bolsas plásticas de EVOH al vacío (**Figura 2.3, B**). El sabor tostado es el atributo utilizado para caracterizar el sabor a maní tostado típico y está relacionado con ciertas moléculas como las alquilpirazinas que son producidas en el proceso de tostado como consecuencia de las reacciones entre los grupos amino de proteínas con los carbohidratos (Grosso y Resurreccion, 2002). Se reportó anteriormente que una disminución en este atributo sensorial se correlacionaba con un descenso en el contenido de alquilpirazinas (Bett y Boylston, 1992). Dado que, en este estudio, el maní crudo fue tostado en el momento del análisis sensorial, los resultados podrían indicar la degradación de aminoácidos y azúcares durante el tiempo de almacenamiento. De esta manera, durante el proceso de tostado, hubo una reducción en la formación de alquilpirazinas con la subsiguiente disminución de sabor maní tostado. Como consecuencia, las puntuaciones más bajas para el atributo maní tostado observadas en las muestras de PP en comparación a las muestras de EVOH durante el almacenamiento, podrían indicar una menor tasa de deterioro de las proteínas y los hidratos de carbono en estas últimas muestras.

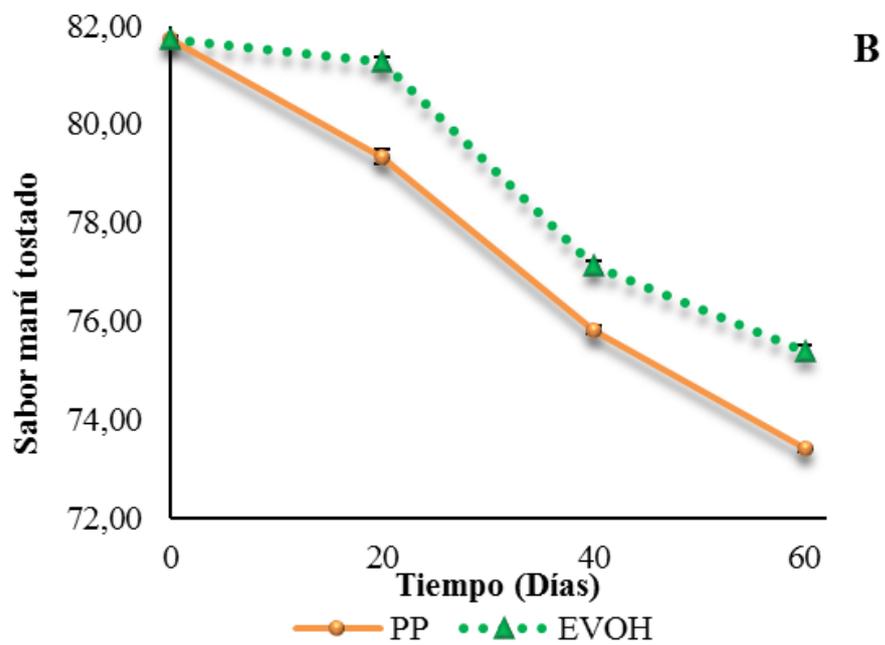
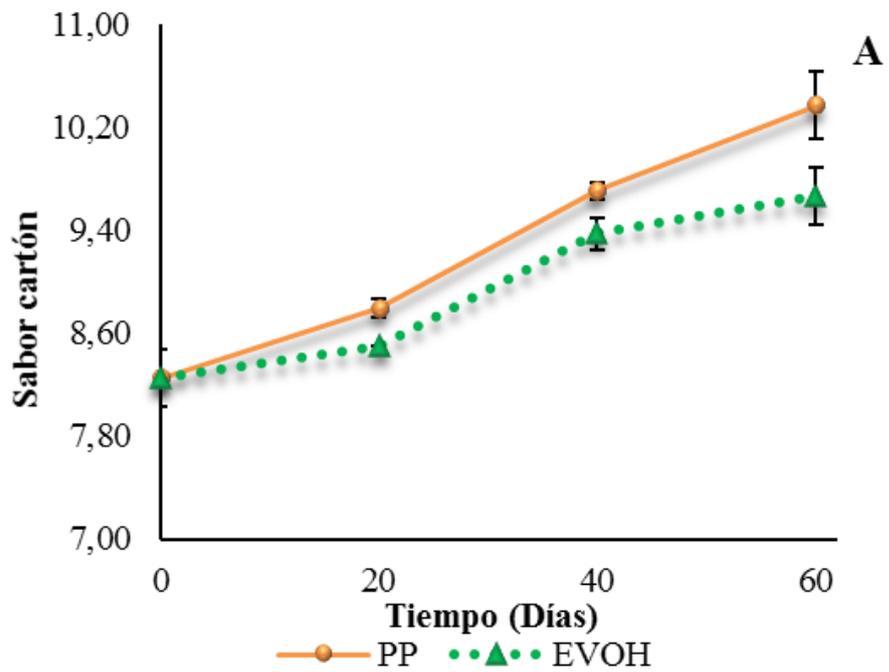


Figura 2.3. Intensidades de atributos sensoriales de maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío durante el almacenamiento a 40 °C y 60% humedad relativa. **A.** sabor cartón; **B.** sabor maní tostado.

Como se mencionó anteriormente, el contenido de humedad en un producto alimenticio como el maní, podría tener un importante efecto sobre los cambios sensoriales debido a las propiedades protectoras del agua contra el proceso de oxidación (Nelson y Labuza, 1992). Además, Reed *et al.* (2002) reportaron que los tratamientos con mayor actividad de agua en maní tostado alto oleico (MTAO) producen menos compuestos de deterioro y menores sabores desagradables en comparación a MTAO con menor actividad de agua. En la presente investigación, el maní crudo envasado en EVOH al vacío tuvo mayor contenido de humedad y menores tasas de oxidación durante el almacenaje con respecto al maní crudo envasado en PP aireado, lo cual permitió una mejor conservación de la estabilidad sensorial de las muestras envasadas en EVOH.

Análisis de componentes principales (ACP)

Se realizó un análisis de componentes principales (ACP) con el fin de comparar ambos materiales de envasado (PP o EVOH) con respecto a su capacidad para preservar la estabilidad oxidativa y la calidad sensorial de granos de maní crudo durante el almacenamiento. El biplot obtenido a partir de las dos primeras componentes principales (CP) en el ACP se presenta en la **Figura 2.4**. Las primeras dos CPs explicaron 90,2% de la variabilidad en las muestras durante los 60 días de almacenamiento. Las variables CH, IY, el contenido de tocoferoles (α , β , γ y δ -tocoferoles), volátiles relacionados con producto fresco (ciclobutanol, ciclopropil carbinol, decano, 5,6-bis(2,2-dimetilpropiliden)-(E,Z)-, y sabor maní tostado, se encontraron en el lado derecho (CP1) del biplot. Estas variables mostraron una asociación positiva entre ellas, pero se relacionaron negativamente con los indicadores de oxidación lipídica (IP, DC y TC), relación S/I, relación O/L, sabor cartón, algunos de los compuestos volátiles relacionados a problemas de sabor (undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, octadecano y nonadecano) e IA. Aunque, este último índice mostró escasa asociación, principalmente con O/L, S/I e IY.

Las muestras de maní envasadas en PP y EVOH en el día 0 se encontraron más hacia la derecha del biplot, seguidas por las muestras en EVOH en el día 20. Contrariamente, las muestras envasadas en PP en el día 40 y 60 tendieron a ubicarse más a la izquierda. Es decir, las muestras de maní crudo con menores valores para las variables relacionadas con la oxidación lipídica aparecieron al lado derecho, y las muestras de maní crudo con resultados

superiores para estas variables fueron colocados a la izquierda (valores negativos en CP1) del biplot. La mayoría de estas asociaciones fueron confirmadas mediante análisis de correlación (coeficientes de Pearson).

Hay atributos de calidad, tales como sabor, valor nutritivo, seguridad y calidad total, que deben ser preservados para garantizar la estabilidad y la aceptabilidad de maní crudo. El deterioro del maní empieza con las reacciones oxidativas primarias seguido por oxidaciones secundarias, lo cual conduce al desarrollo de la rancidez y la aparición de sabores desagradables; degradación de lípidos, proteínas, y tocoferoles; y la aparición de sustancias que poseen una relativa toxicidad. En el presente estudio, los indicadores de oxidación lipídica (IP, DC y TC) fueron usados para seguir las principales reacciones oxidativas en las muestras de maní. Estos indicadores se incrementaron con el tiempo de almacenamiento, pero mostraron valores significativamente mayores para PP que para EVOH. Los productos de oxidación inicial continuaron deteriorándose durante el almacenamiento, lo que dio lugar a la formación de compuestos volátiles de descomposición considerados indicadores de que el producto puede tener futuros problemas de sabor (undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, octadecano y nonadecano). Estos últimos compuestos volátiles aparecieron en mayor cantidad en las muestras envasadas en PP que en aquellas envasadas en EVOH.

La mayor tasa de deterioro observada en las muestras de PP con respecto a las muestras de EVOH también condujo a una mayor degradación de los ácidos grasos y tocoferoles en las primeras, debido a que estas moléculas son propensas a la oxidación. Por esa razón, las muestras en las bolsas de PP se asociaron positivamente con las relaciones S/I y O/L, y negativamente con IY y el contenido de tocoferoles. Además, la aparición de ciertas moléculas indeseables como se mencionó anteriormente, podría ser la responsable del mayor valor en las intensidades del sabor cartón observado para el maní envasado en bolsas de PP. Estos hechos indican que el maní crudo almacenado en bolsas de PP mostraron una mayor tendencia al deterioro oxidativo y la pérdida de calidad sensorial en comparación al maní crudo almacenado en bolsas de EVOH.

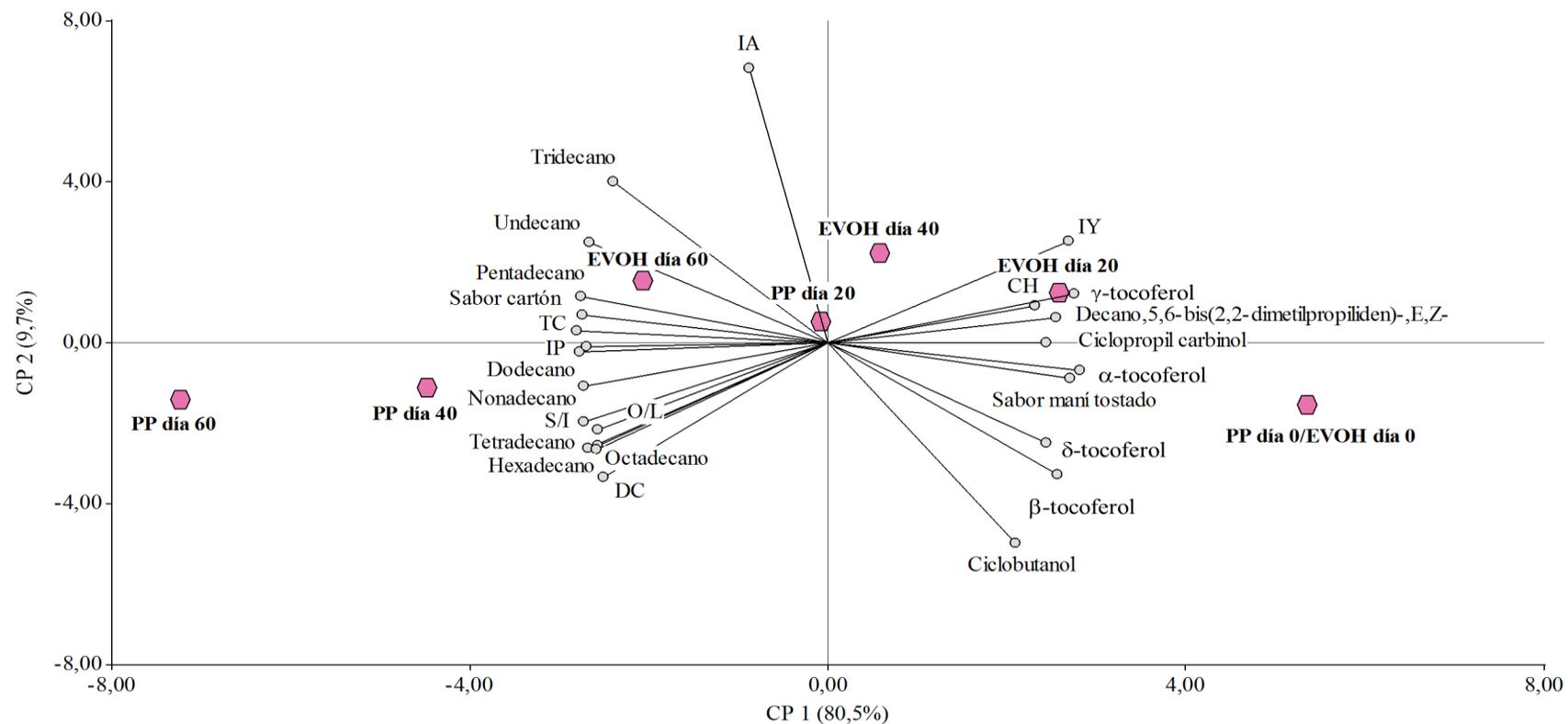


Figura 2.4. Gráfico de coordenadas de la primera y segunda componentes del análisis de componentes principales. Variables: índice de peróxidos (IP), dienos y trienos conjugados (DC y TC), índice de acidez (IA), contenido de humedad (CH), relación saturados/insaturados (S/I), relación oleico/linoleico (O/L), índice de yodo (IY), tocoferoles, atributos sensoriales descriptivos y compuestos volátiles. Tratamientos: maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y en maní crudo en bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío, evaluados a los días 0, 20, 40, y 60 de almacenamiento a 40 °C y 60% humedad relativa (n = 3).

Además, entre IP, DC, TC, IA, sabor cartón e índice O/L se observaron coeficientes de correlación superiores a 0,65. Mientras que se observaron coeficientes de correlación negativa superior a -0,65 entre estas variables y CH, sabor maní tostado, IY, α -tocoferol. Estos resultados se deben al hecho de que estas últimas variables disminuyeron, mientras que el IP, DC, TC, IA, sabor cartón e índice O/L aumentaron con el tiempo de almacenamiento. En otras investigaciones se reportaron relaciones similares entre variables sensoriales y químicas para otros productos durante su almacenamiento. Por ejemplo, Bakkalbaşı *et al.* (2012) informaron correlaciones directas entre el IP y el atributo oxidado, mientras que estos indicadores de oxidación mostraron asociaciones inversas con el contenido de ácidos grasos insaturados para nueces almacenadas en distintos envases y bajo distintas temperaturas de almacenamiento. Olmedo *et al.* (2013) hallaron correlaciones directas entre indicadores oxidativos como IP e índice de anisidina y atributos de deterioro como rancidez y fermentado en un estudio sobre estabilidad de quesos adicionados con aceites esenciales durante el almacenaje.

CONCLUSIONES

Debido a la menor permeabilidad al oxígeno de los materiales de EVOH en comparación al material de PP, las bolsas de plástico de alta barrera (EVOH) proporcionan un mayor efecto protector contra el deterioro de los parámetros químicos y calidad sensorial del maní crudo en comparación con las bolsas regulares de polipropileno (PP) aireadas durante 60 días de almacenamiento. Estos resultados también pueden ser explicados por las menores pérdidas de humedad en las bolsas de EVOH, lo cual puede contribuir a limitar la oxidación de los lípidos.

Sólo el índice de acidez, considerado un parámetro negativo para maní crudo, es la variable que aumenta en mayor proporción en las muestras de maní crudo envasado en EVOH al comienzo del almacenamiento. El mayor contenido de humedad de las muestras envasadas en bolsas de EVOH con respecto a PP, desempeña un papel importante en el desarrollo de estas reacciones enzimáticas hidrolíticas.

Los hallazgos encontrados en este estudio también demuestran que el maní crudo envasado en EVOH al vacío conserva adecuadamente su calidad microbiológica.

Aunque los envases de polipropileno aireado son, actualmente, los sistemas más utilizados para transportar y almacenar maní debido a su bajo costo, la industria del maní debería considerar la posibilidad de sustituir estos tipos de materiales por materiales de alta barrera como el etilen-vinil-alcohol (EVOH) al vacío como una alternativa para conservar un producto de mayor calidad.

De esta manera se puede recomendar las bolsas de alta barrera formuladas con EVOH dado que preservan en mejores condiciones las propiedades químicas, microbiológicas y sensoriales del maní crudo y extienden la vida útil de este producto alimenticio. Asimismo, este tipo material de envase es conocido por ser una barrera sólida y eficaz entre el producto y el entorno que impide la infestación, el crecimiento y el desarrollo de insectos.

BIBLIOGRAFÍA

- Abegaz E., Kerr W. and Koehler P. 2004. The role of moisture in flavor changes of model peanut confections during storage. *LWT - Food Science and Technology* 37: 215–225.
- Adebiyi A.P., Adeyemi I. a and Olorunda A.O. 2002. Effects of processing conditions and packaging material on the quality attributes of dry-roasted peanuts. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 82: 1465–1471.
- AOAC. 2010. Official methods of analysis of the AOAC. Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, USA,.
- Ara I., Shinwari M.M. a., Rashed S. a. and Bakir M. a. 2013. Evaluation of Antimicrobial Properties of Two Different Extracts of *Juglans regia* Tree Bark and Search for Their Compounds Using Gas Chromatography-Mass Spectrum. *International Journal of Biology* 5: 92–102.
- Asensio C.M., Grosso N.R. and Juliani R.H. 2015. Quality preservation of organic cottage cheese using oregano essential oils. *LWT - Food Science and Technology* 60: 664–671.
- Bakkalbaşı E., Yılmaz Ö.M., Javidipour I. and Artık N. 2012. Effects of packaging materials, storage conditions and variety on oxidative stability of shelled walnuts. *LWT - Food Science and Technology* 46: 203–209.
- Bett K.L. and Boylston T.D. 1992. Effect of storage on roasted peanut quality. In: *Lipid Oxidation in Food*. Angelo, A. J. S. (ed.). American Chemical Society, Washington, DC, pp. 322–343.
- Blengino C. 2014. Maní: Informe Sectorial N° 1. Dirección de Agroalimentos de la Nación- Area de estudios sectoriales. Disponible en internet en: http://www.alimentosargentinos.gob.ar/contenido/sectores/otros/mani/informes/2014_05May.pdf. Activo julio 2017.
- Burrioni L. V, Grosso N.R. and Guzma C.A. 1997. Principal Volatile Components of Raw , Roasted , and Fried Argentinean Peanut Flavors. 3190–3192.
- Chang A.S., Sreedharan A. and Schneider K.R. 2013. Peanut and peanut products: A food safety perspective. *Food Control* 32: 296–303.
- Christopoulos M.V. and Tsantili E. 2011. Effects of temperature and packaging atmosphere on total antioxidants and colour of walnut (*Juglans regia L.*) kernels during storage. *Scientia Horticulturae* 131: 49–57.
- Codex-Stan 200. 1995. Codex, Codex-Stan 200 (1995). Codex standard for peanuts, In:

- Codex Alimentarius, Vol. 7, Section 2, FAO/WHO.
- COI. 2001. Método de análisis prueba espectrofotométrica en el ultravioleta. Document COI/T 20/Doc n° 19/Rev 1. Madrid, España: International Olive Oil Council (IOOC),.
- Crippen K., Vercellotti J.R., Lovegren N.V. and Sanders T.H. 1992. Defining roasted peanut flavor quality. part 2. correlation of gc volatiles and sensory flavor attributes. In: Food Science and Human Nutrition. Charalambous, G. (ed.). Elsevier Science Publishers B.V., pp. 211–227.
- Di Rienzo J.A., Casanoves F., Balzarini M.G., Gonzalez L., Tablada M. and C.W. R. 2013. InfoStat, versión 2013p. Grupo InfoStat. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad Nacional de Córdoba. Argentina.
- Elisia I., Young J.W., Yuan Y. V. and Kitts D.D. 2013. Association between tocopherol isoform composition and lipid oxidation in selected multiple edible oils. Food Research International 52: 508–514.
- FDA-BAM Online. 2001. Bacteriological Analytical Manual Online. FDA-US Food & Drug Administration Chapter 3. Disponible en internet: <http://www.cfsan.fda.gov/~ebam/bam-toc.html>. Activo julio 2017.
- Fennema O.R. 2008. Food Chemistry, 3rd. Fennema, O. R. (ed.). Marcel Dekker, Inc., New York, 1069 pp.
- Grosso N.R. and Resurreccion A.V.A. 2002. Predicting Consumer Acceptance Ratings of Cracker-coated and Roasted Peanuts from Descriptive Analysis and Hexanal Measurements. Journal of Food Science 67: 1530–1537.
- Grosso N.R., Resurreccion A.V.A., Walker G.M. and Chinnan M.S. 2007. Cracker-coated and roasted peanuts stored under different temperatures. Journal of Food Processing and Preservation 32: 1–23.
- Haroun B.M., Elghamry A., Abdel-Shakour E.H., Elmorsy S.M. and Zahem Y.H. 2014. Effect of bioactive compounds of *Artemisia herba alba* on some bacteria isolated from El-Manzala water treatment plant. Report and Opinion 6: 59–64.
- Hashim I.B., Koehler P.E. and Eitenmiller R.R. 1993. Tocopherols in runner and virginia peanut cultivars at various maturity stages. Journal of the American Oil Chemists' Society 70: 633–635.
- ISO method 7954. 1987. General guidance for enumeration of yeasts and moulds. Colony count technique at 25°C.

- Jones J.B., Provost M., Keaver L., Breen C., Ludy M.-J. and Mattes R.D. 2014. Effects of daily consumption of one or varied peanut flavors on acceptance and intake. *Appetite* 82: 208–12.
- Larrauri M., Demaríá M.G., Ryan L.C., Asensio C.M., Grosso N.R. and Nepote V. 2016. Chemical and Sensory Quality Preservation in Coated Almonds with the Addition of Antioxidants. *Journal of Food Science* 81: S208–S215.
- Martín M.P., Nepote V. and Grosso N.R. 2016. Chemical, sensory, and microbiological stability of stored raw peanuts packaged in polypropylene ventilated bags and high barrier plastic bags. *LWT - Food Science and Technology* 68: 174–182.
- McKeen L.W. 2013. Introduction to Use of Plastics in Food Packaging. In: *Plastic Films in Food Packaging*. Ebnesajjad, S. (ed.). Elsevier Inc., Waltham, USA, pp. 1–15.
- Meilgaard M., Civille G. and Carr T. 2006. *Sensory Evaluation Techniques*, 4th ed. CRC Press, Boca Raton, 416 pp.
- Mexis S.F., Badeka A.V. and Kontominas M.G. 2009. Quality evaluation of raw ground almond kernels (*Prunus dulcis*): Effect of active and modified atmosphere packaging, container oxygen barrier and storage conditions. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 10: 580–589.
- Mexis S.F., Badeka A.V., Riganakos K.A., Karakostas K.X. and Kontominas M.G. 2009. Effect of packaging and storage conditions on quality of shelled walnuts. *Food Control* 20: 743–751.
- Moreno J.P., Johnston C.A., El-Mubasher A.A., Papaioannou M.A., Chermaine T., Gee M. and Foreyt J.P. 2013. Peanut consumption in adolescents is associated with improved weight status. *Nutrition research* 33: 552–6.
- Nahar N., Rahman Shahedur M., Rahman S.M. and Moniruzzaman M. 2016. GC-MS Analysis and Antibacterial Activity of *Trigonella foenum-graecum* Against Bacterial Pathogens. *Free Rad. Antiox.* 109–114.
- Nelson K.A. and Labuza T.P. 1992. Relationship between water and lipid oxidation rates. In: *Lipid Oxidation in Food*. St Angelo, A. J. (ed.). American Chemical Society, Washington, DC, pp. 93–103.
- Nepote V., Mestrallet M.G., Accietto R.H., Galizzi M. and Grosso N.R. 2006. Chemical and sensory stability of roasted high-oleic peanuts from Argentina. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 86: 944–952.

- Olmedo R.H., Asensio C., Nepote V., Mestrallet M.G. and Grosso N.R. 2009. Chemical and sensory stability of fried-salted peanuts flavored with oregano essential oil and olive oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 89: 2128–2136.
- Olmedo R.H., Nepote V. and Grosso N.R. 2013. Preservation of sensory and chemical properties in flavoured cheese prepared with cream cheese base using oregano and rosemary essential oils. *LWT - Food Science and Technology* 53: 409–417.
- Plemmons L.E. and Resurreccion A. 1998. A warm up sample improves reliability of responses in descriptive analysis. *Journal of Sensory Studies* 13: 359–376.
- Quiroga P.R., Asensio C.M. and Nepote V. 2015. Antioxidant effects of the monoterpenes carvacrol, thymol and sabinene hydrate on chemical and sensory stability of roasted sunflower seeds. *Journal of the science of food and agriculture* 95: 471–479.
- Raisi M., Ghorbani M., Sadeghi Mahoonak A., Kashaninejad M. and Hosseini H. 2015. Effect of storage atmosphere and temperature on the oxidative stability of almond kernels during long term storage. *Journal of Stored Products Research* 62: 16–21.
- Reed K. a, Sims C. a, Gorbet D.W. and O’Keefe S. 2002. Storage water activity affects flavor fade in high and normal oleic peanuts. *Food Research International* 35: 769–774.
- Riveros C.G., Mestrallet M.G., Gayol M.F., Quiroga P.R., Nepote V. and Grosso N.R. 2010. Effect of storage on chemical and sensory profiles of peanut pastes prepared with high-oleic and normal peanuts. *Journal of the science of food and agriculture* 90: 2694–9.
- Riveros C.G., Mestrallet M.G., Quiroga P.R., Nepote V. and Grosso N.R. 2013. Preserving sensory attributes of roasted peanuts using edible coatings. *International Journal of Food Science & Technology* 48: 850–859.
- Roman O., Heyd B., Broyart B., Castillo R. and Maillard M.N. 2013. Oxidative reactivity of unsaturated fatty acids from sunflower, high oleic sunflower and rapeseed oils subjected to heat treatment, under controlled conditions. *LWT - Food Science and Technology* 52: 49–59.
- Shin E.C., Huang Y.Z., Pegg R.B., Phillips R.D. and Eitenmiller R.R. 2009. Commercial runner peanut cultivars in the united states: Tocopherol composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57: 10289–10295.
- Shin E.C., Pegg R.B., Phillips R.D. and Eitenmiller R.R. 2010. Interrelationships among tocopherols of commercial Runner market type peanuts grown in the United States. *International Journal of Food Science and Technology* 45: 2622–2628.

- Silva M.P., Martinez M.J., Casini C. and Grosso N.R. 2010. Tocopherol content, peroxide value and sensory attributes in roasted peanuts during storage. *International Journal of Food Science & Technology* 45: 1499–1504.
- Talcott S. 2005. Polyphenolic and antioxidant changes during storage of normal, mid, and high oleic acid peanuts. *Food Chemistry* 89: 77–84.
- Torres a. M., Barros G.G., Palacios S. a., Chulze S.N. and Battilani P. 2014. Review on pre- and post-harvest management of peanuts to minimize aflatoxin contamination. *Food Research International* 62: 11–19.
- Tzschoppe M., Haase H., Höhnisch M., Jaros D. and Rohm H. 2016. Using ion mobility spectrometry for screening the autoxidation of peanuts. *Food Control* 64: 17–21.
- Worang R.L., Dharmaputra O.S., Syarief R. and Miftahuddin. 2008. The quality of physic nut (*Jatropha curcas L.*) seeds packed in plastic material during storage. *BIOTROPIA - The Southeast Asian Journal of Tropical Biology* 15: 25–36.
- Zorzete P., Baquião A.C., Atayde D.D., Reis T. a., Gonzalez E. and Corrêa B. 2013. Mycobiota, aflatoxins and cyclopiazonic acid in stored peanut cultivars. *Food Research International* 52: 380–386.

CAPITULO III

CAMBIOS EN LA CALIDAD DE MANÍ CRUDO

ALMACENADO EN DISTINTOS ENVASES EN

CONDICIONES SIMULADAS DE ALMACENAMIENTO EN

DESTINO

INTRODUCCIÓN

La cadena de comercialización del maní incluye, en general, condiciones extremas de transporte y posterior almacenamiento a largo plazo a temperatura ambiente o más baja, hasta su utilización. La industria considera al maní crudo como un ingrediente principal que puede convertirse en productos de alto valor agregado como la pasta de maní, harina de maní, aceite de maní, snacks y otros derivados. Por lo tanto, es muy importante conocer las mejores condiciones de envasado y almacenamiento para mantener la seguridad y la calidad de esta materia prima durante toda la cadena de comercialización (Cewart *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2014).

La vida útil del maní crudo almacenado a largo plazo es fuertemente afectada por factores externos, incluyendo el tipo de envase, la temperatura, la disponibilidad de oxígeno, la exposición a la luz y la humedad relativa (HR). La industria manisera indica que la selección de un material de envasado adecuado es la clave para preservar la estabilidad oxidativa y nutricional en la cadena de comercialización (Calhoun, 2013). Además, el control de la temperatura de almacenamiento es a menudo utilizado para extender la vida útil de maní crudo y derivados durante periodos muy prolongados de almacenamiento (Takash *et al.*, 2016).

Los envases se definen como una barrera de protección de su contenido frente a los efectos indeseables del ambiente circundante, evitando la infiltración al O₂ y al agua, los aromas y sabores desagradables. Las tendencias actuales en lo que respecta al envasado de alimentos con alto contenido graso, incluyen materiales poliméricos y atmósferas modificadas (McKeen, 2013).

Los materiales de polipropileno (PP) dominan la mayor parte del mercado de envases flexibles. Sin embargo, el copolímero de etilen vinil alcohol (EVOH), tiene muchas propiedades deseables ya que es una barrera frente al O₂, agua y aromas indeseables; por lo que es especialmente apropiado para el envasado de semillas oleaginosas. Cuando este tipo de envasado se combina con una forma de atmósfera modificada como es el vacío, donde la mayoría del aire en el interior es eliminado, los granos y semillas son menos susceptibles a la oxidación lipídica y al crecimiento de microorganismos (Koontz, 2016; Mutegi *et al.*, 2013).

Varios investigadores han estudiado la vida útil de maní tostado y otras semillas almacenadas en diferentes condiciones (Mourad *et al.*, 2016; Brits *et al.*, 2015; Raisi *et al.*, 2015). Sin embargo, hay pocos estudios sobre la influencia de distintas condiciones de almacenamiento en maní crudo (Lykomitros *et al.*, 2016). Además, hasta el momento, ninguna de las investigaciones previas se han centrado en la comprensión del comportamiento químico y sensorial del maní crudo durante todo el proceso de transporte y almacenamiento en destino a largo plazo bajo diferentes condiciones de temperatura.

En el Capítulo II, se llegó a la conclusión de que las bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) proveen al maní crudo de una mayor estabilidad química y sensorial en comparación a los materiales regulares de polipropileno ventilados durante 60 días de almacenamiento y 40 °C de temperatura. En ese estudio se simularon las condiciones extremas de transporte sufridas por los granos de maní crudo hasta su llegada a diferentes destinos en el mundo. Continuando con esos estudios e intentando simular las condiciones de almacenamiento en destino, el ***objetivo general*** del presente capítulo fue analizar los cambios en la calidad de maní crudo envasado en bolsas plásticas de alta barrera al vacío y maní crudo envasado en atmósfera normal, durante el almacenamiento prolongado simulando las condiciones que normalmente se usan para conservar el maní crudo en los países destino.

Los ***objetivos específicos*** fueron:

- a) Evaluar los cambios físico-químicos de maní crudo envasado en bolsas de etilen-vinil-alcohol de alta barrera al vacío y en bolsas de polipropileno aireado, durante el

almacenamiento prolongado a temperatura ambiente (25 °C) y de refrigeración (10 °C).

- b) Analizar los cambios microbiológicos de maní crudo envasado en bolsas de etileno-vinil-alcohol de alta barrera al vacío y en bolsas de polipropileno aireado, durante el almacenamiento prolongado a temperatura ambiente (25 °C) y de refrigeración (10 °C).
- c) Evaluar los cambios sensoriales de maní crudo envasado en bolsas de etileno-vinil-alcohol de alta barrera al vacío y en bolsas de polipropileno aireado, durante un almacenamiento prolongado a temperatura ambiente (25 °C) y de refrigeración (10 °C).

MATERIALES Y MÉTODOS

MATERIALES

Las muestras utilizadas para el presente ensayo correspondieron a granos de maní crudo tipo Runner (cv. Granoleico), tamaño 38/42 (cosecha 2013), provistos por la compañía Lorenzati, Ruetsch & Cia (Ticino, Prov. Córdoba, Argentina) envasados en bolsas de polipropileno aireado (PP) y en bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío a los 60 días de almacenamiento a 40 °C y humedad relativa ambiente de 60±10% (Capítulo II).

MÉTODOS

Para lograr los objetivos del presente estudio las muestras de maní crudo envasadas en las bolsas de polipropileno aireado (PP) y en las bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío fueron retiradas del depósito donde se simularon las condiciones extremas en el transporte de maní (60 días a 40 °C y 60% HR) y almacenadas en la oscuridad bajo dos condiciones de temperatura distintas: a) a temperatura ambiente (25±2 °C), y b) almacenamiento en frío (10±2 °C). La humedad relativa fue de 60-80% para ambas temperaturas. La temperatura y la humedad relativa se controlaron mediante un medidor digital de humedad y temperatura (CASIO ID-16, Tokio, Japón). Por lo tanto, el primer período (día 0) correspondió a muestras de maní crudo envasadas en bolsas de polipropileno aireado (PP) y en bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío a los 60 días de almacenamiento a 40 °C y humedad relativa ambiente de 60±10% (Capítulo II). El experimento se ejecutó durante un período de 720 días, a partir de febrero de 2014 a febrero de 2016. Cada 60 días se retiraron de cada depósito 3 muestras seleccionadas aleatoriamente para realizar análisis químicos, microbiológicos y sensoriales.

Análisis físico-químicos

Contenido de humedad

El contenido de humedad de las muestras de maní se determinó de acuerdo con el método descrito en el Capítulo II.

Indicadores de oxidación lipídica

Se analizaron el IP, los DC y el IA según los métodos descritos en el Capítulo II.

Composición de ácidos grasos

Se determinó el perfil de ácidos grasos de cada muestra según lo detallado en el Capítulo II.

Contenido de tocoferoles

Se determinaron los cambios en el contenido de tocoferoles durante el almacenamiento de acuerdo con la metodología descrita en el Capítulo II.

Análisis de compuestos volátiles

Se determinaron los compuestos volátiles durante el almacenamiento de acuerdo con el método seguido en el Capítulo II.

Análisis microbiológicos

Se realizó el recuento de hongos, levaduras y aerobios mesófilos según lo descrito en el Capítulo II.

Análisis sensorial descriptivo

Se realizó el análisis de los atributos sensoriales de las muestras de acuerdo con lo descrito en el capítulo II.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los resultados experimentales fueron valores promedio de tres repeticiones. Para estudiar el efecto del material de envasado, las condiciones de temperatura y el tiempo de almacenamiento, se utilizó un análisis de la varianza de tres vías. El test de la mínima diferencia significativa (Fisher, LSD) fue utilizado como una prueba posterior de comparación de medias entre los resultados. El nivel de significancia aceptado fue $\leq 0,05$ o menos. Las correlaciones fueron determinadas mediante el coeficiente de Pearson, que

denota la fuerza de la asociación lineal entre dos variables dependientes. El análisis de componentes principales (ACP) permitió explorar la asociación entre tratamientos, y variables químicas y sensoriales. Los datos se analizaron utilizando el programa InfoStat versión 2016 (Di Rienzo *et al.*, 2016).

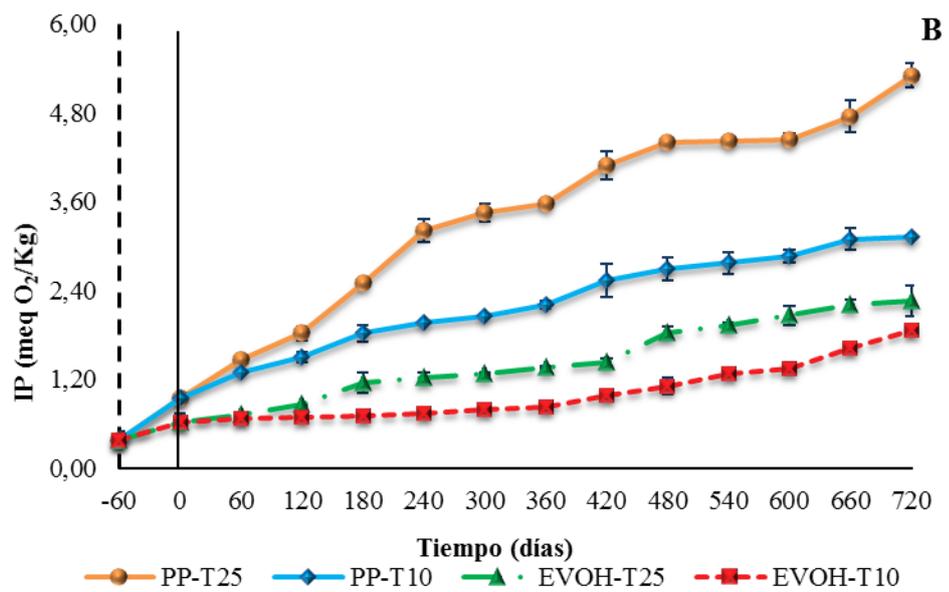
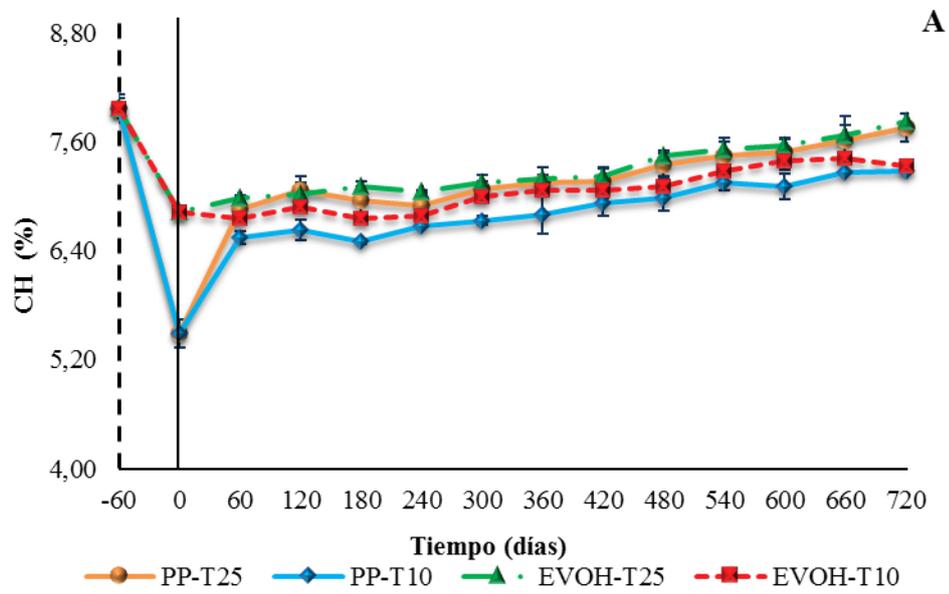
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cambios físico-químicos

En el Capítulo II, se observó que el almacenamiento a 40 °C provocó que las muestras de maní crudo pierdan agua con mayor velocidad en las bolsas de PP aireadas en comparación a las bolsas de EVOH al vacío debido a una menor permeabilidad al agua en este último envase. Para el día 60, en ese estudio previo, el CH del maní crudo para las bolsas de PP y EVOH (día 0 del presente ensayo) fueron estadísticamente diferentes ($5,49 \pm 0,33\%$ y $6,83 \pm 0,05\%$, respectivamente). Un aumento significativo ($\alpha = 0,05$) en el CH fue observado para las muestras en PP durante el almacenamiento desde el día 0 al día 60. Sin embargo, desde entonces, el CH permaneció casi constante, tanto para PP como para EVOH a 10 y 25 °C durante el resto del almacenamiento (**Figura 3.1, A**). Rodrigues *et al.* (2013) también informaron un incremento en el contenido de humedad de semillas de *Jatropha* de 12 orígenes diferentes.

Desde el día 60 no se observaron diferencias significativas para la interacción envase*temperatura*tiempo. En este estudio, la humedad relativa para ambas condiciones de temperatura sufrió una variación de entre 60-80%. Probablemente, el agua del ambiente penetró más fácilmente en las bolsas de PP aireado a 10 y 25 °C debido a los orificios presentes en este material y las diferencias de humedad interior y exterior, hasta alcanzar un equilibrio durante los primeros 60 días de almacenamiento. En el caso de las bolsas de EVOH, no hubo diferencias significativas durante todo el periodo evaluado para ambas temperaturas de almacenamiento debido, probablemente, a sus mejores propiedades de barrera al agua en comparación a PP. Raisi *et al.* (2015) también examinaron los efectos de la temperatura y la atmósfera de almacenamiento sobre la estabilidad oxidativa de almendras, durante un período de 10 meses. Al igual que en este estudio, ellos tampoco encontraron importantes cambios en el CH de las muestras y concluyeron que el CH no tendría efectos significativos sobre el progreso de la oxidación. Según estos autores, las bajas fluctuaciones en la humedad relativa ambiente en ese ensayo (30-40%) evitó variaciones importantes en el contenido de humedad de las muestras. Con respecto a la presente investigación, las humedades relativas de los ambientes (60-80%) sólo afectó el inicio del

almacenamiento, como se mencionó anteriormente, para luego no provocar cambios notorios en la humedad del maní durante el resto del almacenaje.



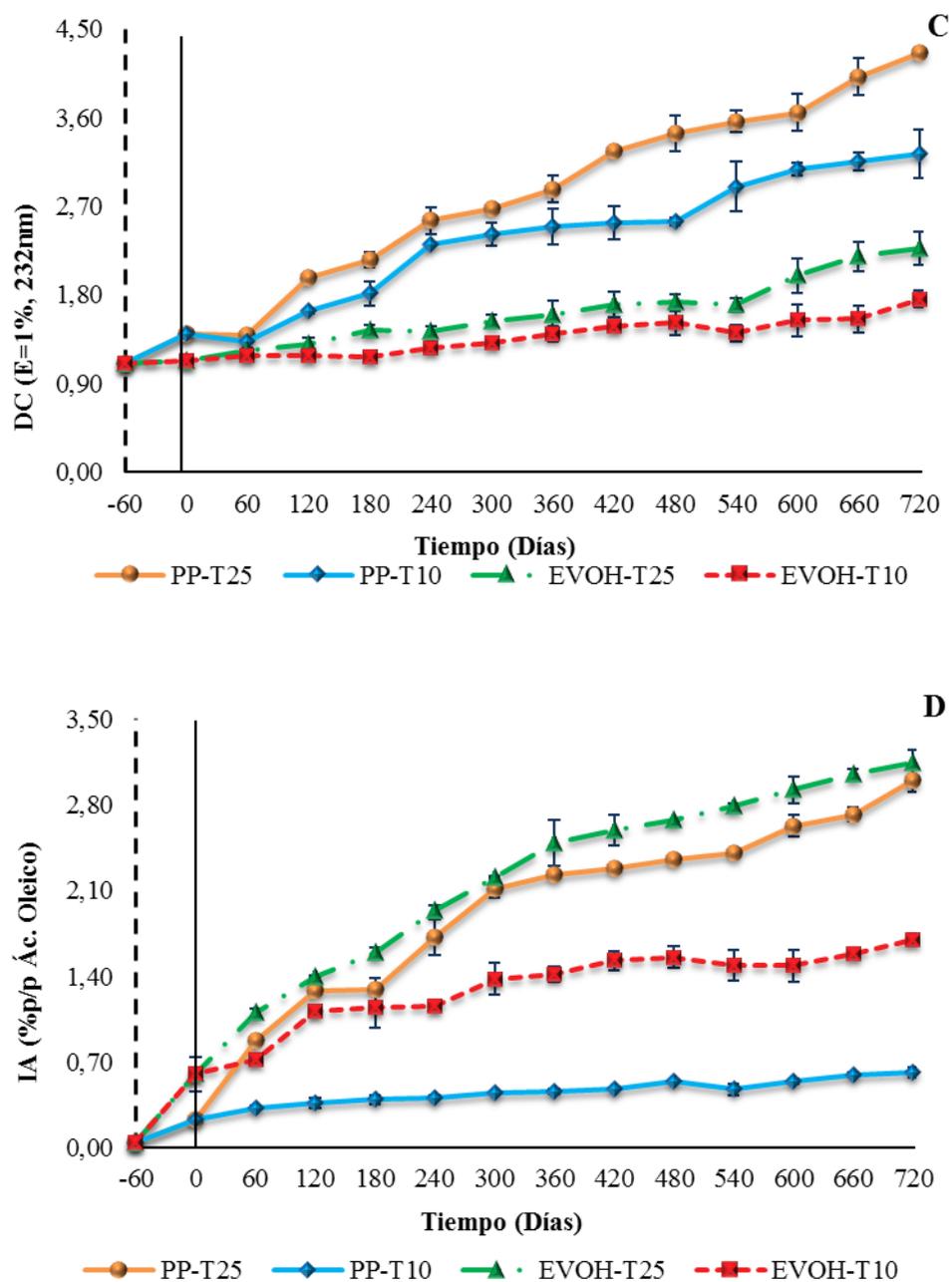


Figura 3.1. Indicadores químicos evaluados en maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío durante el almacenamiento a 10 y 25 °C durante 720 días. **A.** Contenido de humedad (CH); **B.** índice de peróxidos (IP); **C.** dienos conjugados (DC); **D.** índice de acidez (IA). Tratamientos: maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado a 10 °C (PP-T10), maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado a 25 °C (PP-T25), maní crudo envasado en bolsas de etilen-vinil-alcohol al vacío a 10 °C (EVOH-T10) y maní crudo envasado en bolsas de etilen-vinil-alcohol al vacío a 25 °C (EVOH-T25).

Mediante la visualización de la **Figura 3.1, A** y los resultados descritos anteriormente, es interesante observar que, independientemente de la condición de temperatura, las muestras almacenadas en bolsas de EVOH al vacío evitaron de mejor manera la variabilidad en el contenido de humedad de los granos de maní a pesar de las fluctuaciones en la humedad relativa del ambiente. Esta cualidad es de mucha importancia debido a que cuando el maní crudo es utilizado como materia prima para elaborar maní tostado, la variabilidad en el contenido de humedad del primero, va a producir efectos negativos en el sabor y atributo crujiente del segundo, lo cual puede llevar al deterioro de las características sensoriales de esto derivados (Shakerardekani and Karim, 2013; Abegaz *et al.*, 2004).

En relación al índice de peróxidos (IP) y los dienos conjugados (DC) se observaron efectos significativos ($\alpha = 0,05$) del tipo de envase, temperatura y periodo de almacenamiento entre los diferentes tratamientos de maní. Estos marcadores oxidativos se incrementaron en el tiempo para ambos materiales de envasado y temperaturas. Investigaciones anteriores en maní, demostraron tendencias similares (Larrauri *et al.*, 2016a; Ramadan, 2013; Grosso *et al.*, 2007). Al inicio del almacenamiento prolongado, los valores para el IP fueron $0,95 \pm 0,03$ y $0,63 \pm 0,11$ meq O_2 /Kg para PP y EVOH, respectivamente. El aumento del IP en las bolsas de EVOH fue significativamente más lento que el de las bolsas de PP para ambas condiciones de temperatura, lo cual indica mayor estabilidad oxidativa en los materiales de EVOH. Los IPs más altos y más bajos al final del período de almacenamiento se registraron para maní crudo envasado en bolsas de PP ventiladas a temperatura ambiente ($5,30$ meq O_2 /kg) y para el maní crudo envasado en EVOH bajo vacío a 10 °C ($1,86$ meq O_2 /kg), respectivamente (**Figura 3.1, B**). Además, EVOH-T10 tuvo valores de IP casi estables durante todo el almacenamiento. Estos resultados son comparables con estudios previos (Wilkin *et al.*, 2014), quienes reportaron menores tasas de oxidación lipídica para maní alto oleico envasado en bolsas plásticas de alta barrera y almacenado a bajas temperaturas. Además, Chun *et al.* (2005) informaron que para una misma temperatura de almacenaje, el maní crudo envasado en bolsas de alta barrera de poliéster al vacío presentan menores valores de IP con respecto a maní crudo envasado en el mismo envase pero aireado.

Las bolsas de alta barrera de EVOH al vacío, independientemente de la temperatura de almacenamiento, conservaron al maní crudo con un IP por debajo del límite de 2 meq O₂/Kg considerado como un parámetro de calidad indicador de producto fresco (Raisi *et al.*, 2015).

Se observaron tendencias similares a las de los peróxidos en los DC como se muestra en la **Figura 3.1, C**. En las bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío a 10 °C se encontró mayor resistencia a la oxidación lipídica de los granos de maní crudo seguidas por las de EVOH a 25 °C.

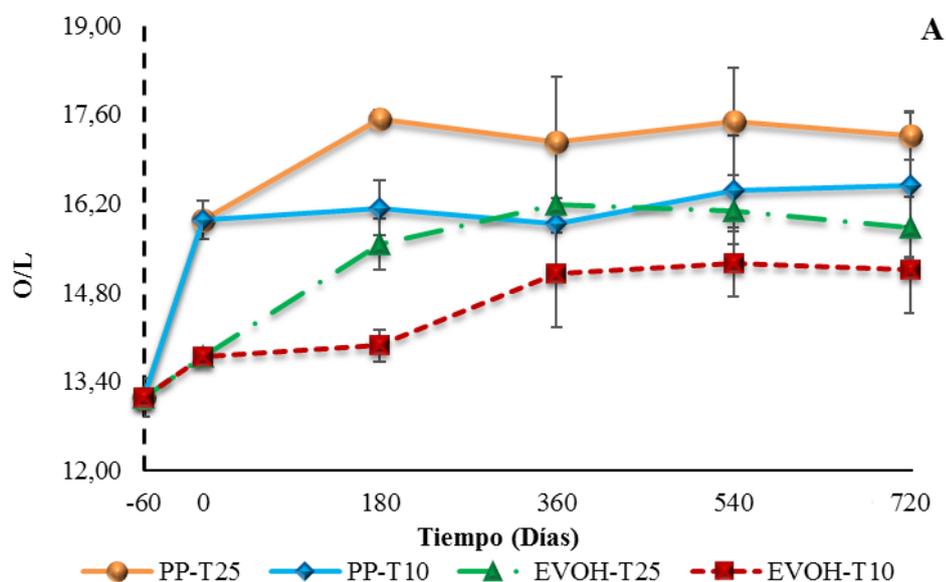
El análisis de los datos sugiere que el tipo de material del envase tuvo un efecto más pronunciado promoviendo el deterioro del maní crudo en comparación a los efectos producidos por las condiciones de temperatura. En contraposición a estos resultados, en un estudio realizado por Wilkin *et al.* (2014), la temperatura tuvo un mayor impacto que las atmósferas de envasado sobre la estabilidad oxidativa de maní tostado. Las diferencias entre esos resultados y los resultados observados en la presente investigación podrían ser atribuidas a la utilización de un tipo diferente de producto, materiales y atmósfera de envasado en la que se almacenaron los granos. Sin embargo, los resultados presentados indican que la combinación de un envase con menor permeabilidad al O₂ al vacío junto con bajas temperaturas de almacenamiento, es una mejor alternativa para conservar la estabilidad oxidativa y extender la vida útil de granos de maní durante el almacenamiento a largo plazo en comparación a los envases aireados y la temperatura ambiente. Bakkalbaşı *et al.* (2012) encontraron conclusiones similares para nueces envasadas y almacenadas en diferentes atmósferas a distintas temperaturas de almacenamiento.

El IA también se incrementó en todas las muestras con el tiempo de almacenamiento (**Figura 3.1, D**). Estos resultados concuerdan con los hallados por Domingues de Oliveira *et al.* (2016) para semillas de palma almacenadas bajo diferentes condiciones. Se encontraron diferencias significativas ($\alpha = 0,05$) para la interacción envase*temperatura*tiempo. Sin embargo para EVOH a 25 °C, el incremento fue significativamente mayor (desde 0,60±0,14 a 3,14±0,11 g ácido oleico /100g de aceite de maní) con respecto a EVOH a 10 °C y a las muestras en PP a 10 y 25 °C durante el almacenamiento. En este estudio, el incremento para el IA fue más pronunciada a 25 °C que a 10 °C en la que se mantuvo casi estable, independientemente del tipo de envase. Esto significa que la temperatura de almacenamiento

tuvo mayor impacto en la descomposición lipolítica que los materiales usados como envases. Se observaron tendencias similares en estudios anteriores que indican que las temperaturas más altas producen mayor deterioro de la materia grasa en diferentes semillas oleaginosas (Talbot, 2016; Ajith *et al.*, 2014; Rodrigues *et al.*, 2013).

Composición de ácidos grasos

Se graficaron (**Figura 3.2**) los índices que presentaron cambios más marcados durante el almacenamiento, como las relaciones de oleico/linoleico (O/L) y saturados/insaturados (S/I) e índice de yodo (IY), de los granos de maní crudo en función del tipo de envase y el tiempo de almacenamiento a 10 y 25 °C. La relación oleico/linoleico (O/L) es un parámetro variable y que caracteriza algunos cultivares. El maní normal tiene una relación O/L de 1,50-2,00 mientras que las variedades alto oleico poseen valores superiores a 9,00 para este parámetro. En este trabajo, las muestras ensayadas incluyeron cultivares alto oleico (O/L > 9,00) (Davis y Dean, 2016; Shin *et al.*, 2010).



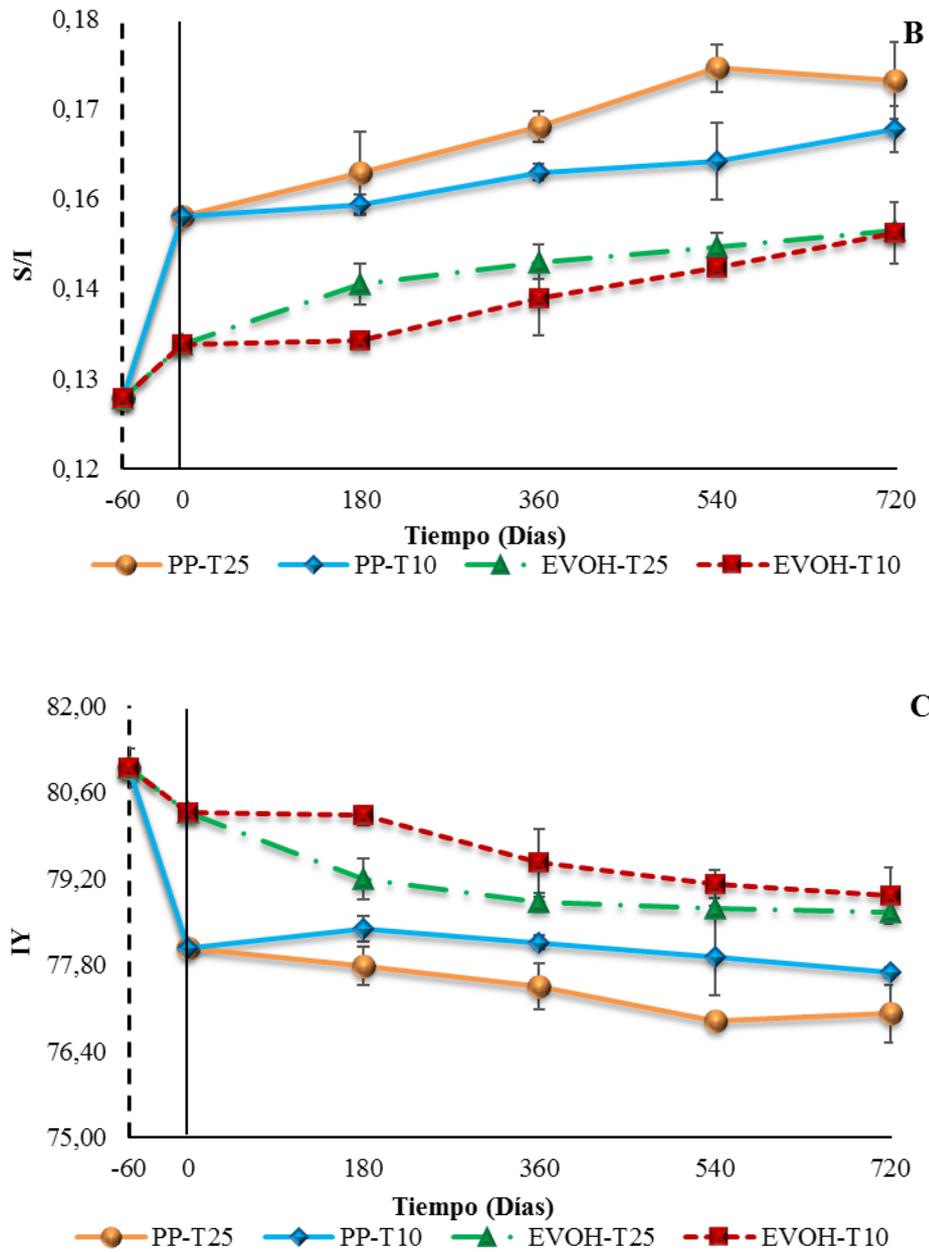


Figura 3.2. Cambios en parámetros relacionados a la composición de ácidos grasos en maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío durante el almacenamiento a 10 y 25 °C durante 720 días. **A.** Índice oleico/linoleico (O/L); **B.** Índice saturados/insaturados (S/I); **C.** Índice de yodo (IY). Tratamientos: maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado a 10 °C (PP-T10), maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado a 25 °C (PP-T25), maní crudo envasado en bolsas de etilen-vinil-alcohol al vacío a 10 °C (EVOH-T10) y maní crudo envasado en bolsas de etilen-vinil-alcohol al vacío a 25 °C (EVOH-T25).

Las relaciones O/L y S/I aumentaron significativamente con el tiempo de almacenamiento (**Figura 3.2, A y B**). Por el contrario, IY disminuyó durante el almacenamiento (**Figura 3.2, C**). Estas tendencias también fueron observadas por Kim *et al.* (2013) para aceite de soja durante el almacenamiento. No se observaron cambios notables para la interacción envase*temperatura*tiempo, lo cual significó que, durante los 720 días de almacenamiento, no existieron diferencias importantes en la composición de los ácidos grasos de cada muestra almacenada en ambos envases y condiciones de temperatura. Mourad *et al.* (2016) encontraron resultados comparables al de este estudio al concluir que no se observó alteración en el perfil lipídico de semillas de girasol almacenadas en dos diferentes materiales de envasado bajo dos condiciones de almacenamiento. Al utilizar maní alto oleico en la presente investigación, conocido por su alta estabilidad al deterioro oxidativo de los lípidos durante el almacenaje, fue probablemente un factor que contribuyó a que se produjeran cambios poco marcados en el perfil de ácidos grasos del maní crudo, independientemente de las condiciones de almacenamiento. La forma en que la composición de ácidos grasos se conserva en cultivares alto oleico ha sido foco de extensas investigaciones (Derbyshire, 2014; Riveros *et al.*, 2010; Jonnala *et al.*, 2006).

A pesar de que hubo pocas diferencias significativas en la interacción envase*temperatura*tiempo, los mencionados índices (S/I, O/L e IY) fueron significativamente ($\alpha = 0.05$) afectados por las condiciones de temperatura (10 y 25 °C) y materiales de envasado (EVOH y PP). Los materiales de EVOH a 10 °C promovieron un menor incremento S/I y O/L, y los más altos promedios de IY (0,14; 14,65 y 79,60; respectivamente). Por otra parte, los índices S/I, O/L, e IY registrados para PP a 25 °C fueron 0,17; 17,05 y 77,44; respectivamente.

De acuerdo a las diferencias significativas detectadas, el tiempo de almacenamiento tuvo un visible efecto deletéreo en el perfil lipídico y EVOH bajo vacío a temperaturas bajas (10 °C) conservaron en mejores condiciones el perfil de ácidos grasos en comparación a PP a temperatura ambiente (25 °C).

Contenido de tocoferoles

En cuanto a la composición de los tocoferoles, las estructuras α - y γ - tuvieron mayor concentración que β - y δ -tocoferol. Resultados equivalentes fueron reportados por Seppanen *et al.* (2010).

Al comienzo del ensayo de almacenamiento prolongado (día 0), las muestras de EVOH al vacío después de 60 días de almacenamiento a 40 °C (condiciones de almacenamiento correspondientes al estudio presentado en el Capítulo II) mostraron mayores niveles de α -tocoferol (25,10±0,64 mg/100 g de aceite de maní) con respecto a las muestras de PP (23,24±0,37 mg/100g de aceite de maní), pero a partir de ese punto no se observaron diferencias significativas para la interacción envase*temperatura*tiempo lo cual podría indicar que este tocoferol no sufrió una oxidación visible durante el período estudiado (**Tabla 3.1**). Otros autores (Wilkin *et al.*, 2014) también concluyeron que el α -tocoferol es el tocoferol más estable en maní alto oleico almacenado bajo diferentes condiciones.

Como se observa en la **Tabla 3.1**, el γ -tocoferol presentó el mayor deterioro durante el tiempo de almacenamiento para ambos tratamientos y temperaturas. Sin embargo, la disminución de γ -tocoferol observada para las muestras envasadas en EVOH al vacío a 10 °C comenzaron después del día 540 y fue inferior a la producida en el resto de las muestras. Chun *et al.* (2005) también demostró la efectividad de los envases al vacío para controlar la calidad de tocoferoles en maní tostado durante almacenamientos prolongados.

Tabla 3.1. Contenido de tocoferoles de maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y en bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío, durante 720 días de almacenamiento a 10 y 25 °C.

Envase	Temperatura (°C)	Tocoferoles	Contenido de tocoferoles (mg/100g aceite de maní)				
			Tiempo (días)				
			0	180	360	540	720
PP ^a	10	α-T	23.24 ± 0.37b	23.10 ± 0.08ab	23.09 ± 0.53ab	23.40 ± 0.08b	23.37 ± 0.71b
		β-T	0.72 ± 0.01c	0.53 ± 0.01a	0.57 ± 0.02ab	0.60 ± 0.02ab	0.59 ± 0.10ab
		γ-T	21.01 ± 0.06fgh	19.66 ± 0.35e	19.47 ± 0.22de	19.10 ± 0.19cde	18.19 ± 0.23ab
		δ-T	0.51 ± 0.00abc	0.56 ± 0.04de	0.58 ± 0.03e	0.51 ± 0.04abc	0.54 ± 0.01bcd
	25	α-T	23.24 ± 0.37b	22.72 ± 0.63ab	22.53 ± 0.05ab	22.98 ± 0.16ab	22.16 ± 0.71a
		β-T	0.72 ± 0.01c	0.57 ± 0.01ab	0.56 ± 0.01ab	0.56 ± 0.02ab	0.59 ± 0.03ab
		γ-T	21.01 ± 0.06fgh	19.28 ± 0.19cde	18.81 ± 0.24bcd	18.63 ± 0.51abc	18.03 ± 0.41a
		δ-T	0.51 ± 0.00abc	0.49 ± 0.03a	0.54 ± 0.03cde	0.52 ± 0.03abc	0.50 ± 0.01ab
EVOH ^a	10	α-T	25.10 ± 0.64c	24.95 ± 0.10c	25.43 ± 0.19c	25.25 ± 0.31c	25.56 ± 0.54c
		β-T	0.75 ± 0.07c	0.58 ± 0.05ab	0.54 ± 0.04a	0.63 ± 0.04b	0.60 ± 0.01ab
		γ-T	21.54 ± 0.12gh	21.64 ± 0.39h	21.55 ± 0.40gh	21.38 ± 0.10fgh	19.46 ± 0.51de
		δ-T	0.52 ± 0.01abc	0.53 ± 0.01abcd	0.53 ± 0.01abcd	0.53 ± 0.01abcd	0.53 ± 0.01abcd
	25	α-T	25.10 ± 0.64c	24.77 ± 0.33c	24.68 ± 0.47c	24.97 ± 0.72c	25.60 ± 0.31c
		β-T	0.75 ± 0.07c	0.56 ± 0.02ab	0.59 ± 0.03ab	0.63 ± 0.04b	0.57 ± 0.02ab
		γ-T	21.54 ± 0.12gh	21.29 ± 0.40fgh	20.90 ± 0.51fg	20.76 ± 0.47f	19.05 ± 0.26cde
		δ-T	0.52 ± 0.01abc	0.53 ± 0.01abcd	0.53 ± 0.01abcd	0.53 ± 0.01abcd	0.53 ± 0.01abcd

^aMedias ± desvíos estándar seguidos por letras diferentes indican diferencias significativas para la interacción envase*temperatura*tiempo ($\alpha = 0,05$; $n = 3$; LSD Fisher).

β -tocoferol disminuyó significativamente entre los días 0 y 180, y permaneció constante desde allí en adelante para ambos tratamientos y temperaturas.

Phan-Thien *et al.* (2014) destacaron que el α -tocoferol tuvo la mayor actividad antioxidante “in vivo”, lo cual, según los actuales resultados, indican que estas moléculas probablemente jugaron un papel importante en retardar los procesos de peroxidación lipídica autocatalítica particularmente para EVOH a 10 °C, resultando en una menor producción de marcadores de oxidación.

De acuerdo a Sousa-Gallagher *et al.* (2016), una de las tendencias más importantes vinculadas a la estabilidad y la vida útil de los alimentos, es la creciente área de extractos de plantas con propiedades antioxidantes naturales. Por esta razón, es muy importante conservar los tocoferoles en maní crudo, como fuente de antioxidantes naturales que ayuda a preservar su calidad y tiene valor nutricional como alimento. Los resultados presentados en esta sección han demostrado que la mejor manera de proteger a los tocoferoles de la oxidación durante un largo período de almacenamiento es mediante el envasado del maní en bolsas plásticas de EVOH al vacío a 10°C.

Compuestos orgánicos volátiles

Los volátiles generados a partir de maní tostado y otras semillas han sido extensamente estudiados y están disponibles en la literatura actual (Larrauri *et al.*, 2016; Georgiadou *et al.*, 2015; Hu *et al.*, 2014). Por el contrario, no hay muchos datos relacionados con compuestos volátiles en maní crudo (Chetschik *et al.*, 2010; Ng *et al.*, 2008). Por esta razón, es difícil comparar los resultados encontrados en la presente investigación con estudios previos. En general, nueve picos correspondientes a las clases de alcanos (undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, octadecano y nonadecano) y un compuesto complejo (decano,5,6-bis(2,2-dimetilpropiliden)-(E,Z)-) fueron identificados por CG-MS para las muestras de maní crudo. En el día 0 de almacenamiento (correspondiente al punto 60 del almacenamiento a 40 °C del Capítulo II) la serie homóloga de hidrocarburos saturados desde el undecano al hexadecano, aparecieron en ambos tipos de envases y tuvieron un mayor incremento en el envase de PP que en el envase de EVOH. Se conoce que los hidrocarburos y en particular los alcanos, se derivan de la oxidación de ácidos grasos de

cadena larga como el ácido linoleico (Mexis y Kontominas, 2009). Estudios previos se centraron en demostrar que la serie homóloga de hidrocarburos, reportados en la presente investigación, son desviaciones de los perfiles volátiles normales y aparecen en muestras almacenadas bajo condiciones no ideales indicando futuros problemas de sabor (Crippen *et al.*, 1992; Angelo *et al.*, 1984). Todos los alcanos correspondientes a la serie homóloga se incrementaron con el tiempo de almacenamiento para todas las muestras de maní y hubo diferencias significativas para la interacción envase*temperatura*tiempo. A fin de lograr una mejor visualización de los datos, el contenido total de estos hidrocarburos alicíclicos (alcanos) en cada muestra se presenta en la **Figura 3.3, A**. PP-T25 mostró el mayor incremento en el contenido de alcanos (desde 5,94 millones cuentas electrónicas/g maní crudo en el día 0 a 13,63 millones cuentas electrónicas/g maní crudo en el día 720) mientras EVOH-T10 sufrió el menor incremento (de 3,77 millones cuentas electrónicas/g maní crudo en el día 0 a 6,31 cuentas electrónicas/g maní crudo en el día 720). Es interesante observar, a partir de la **Figura 3.3, A**; que el contenido total de alcanos aumentó al final del almacenamiento. Varios ensayos han demostrado que las altas concentraciones de volátiles son buenos indicadores de reducción en la calidad del maní. Por ejemplo, investigadores anteriores (Davis y Dean, 2016) declararon que los compuestos orgánicos volátiles en maní tostado aumentaban con la temperatura mostrando un contenido de volátiles considerablemente mayor al final del almacenamiento. Otros autores también informaron alcanos en la fracción volátil de algunos productos alimenticios (Yamamoto *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2011).

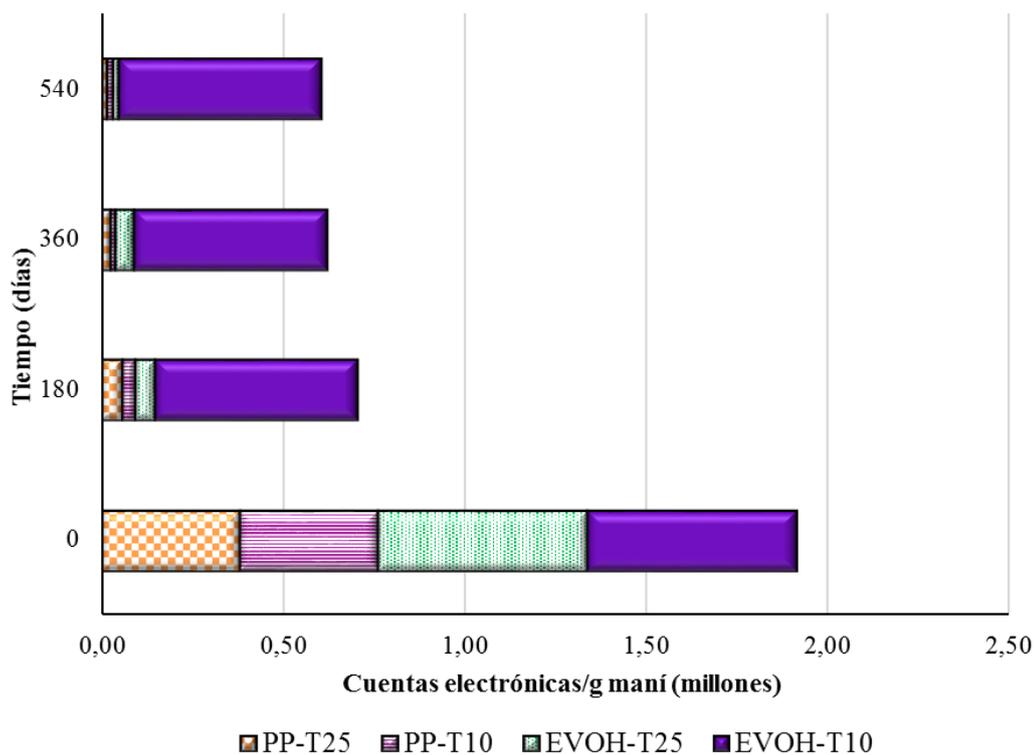
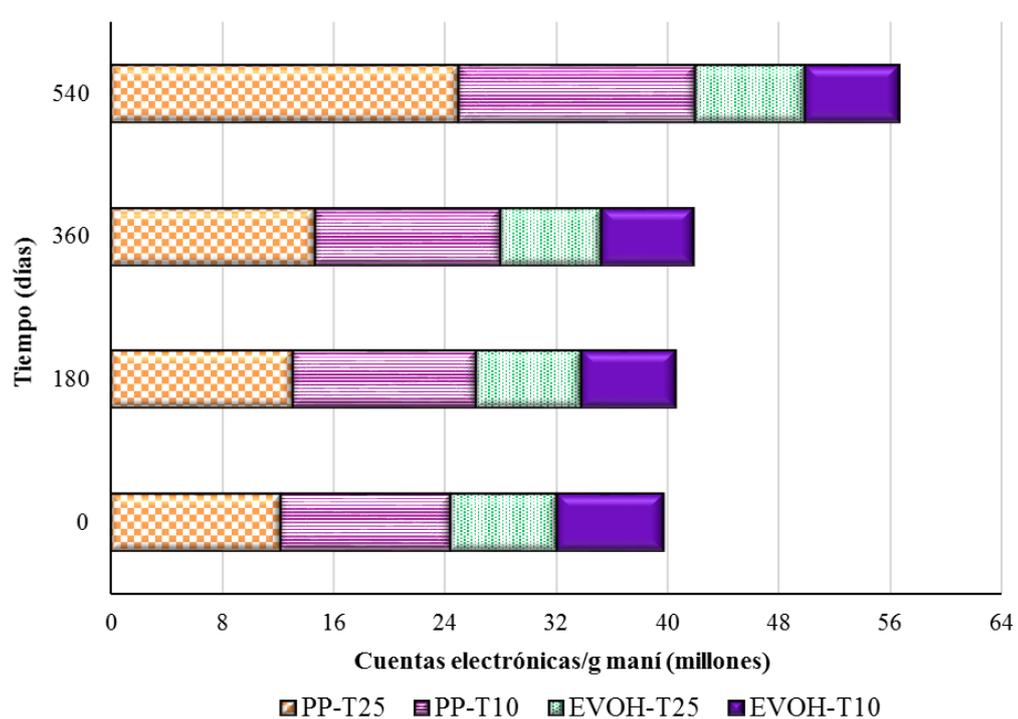


Figura 3.3. A. Contenido de alcanos; **B.** contenido de decano, 5,6-bis(2,2-dimetilpropiliden)-(E,Z)-, en maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y en bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío, durante 720 días de almacenamiento a 10 y 25 °C.

En la **Figura 3.3, B** se presentan los resultados para decano,5,6-bis(2,2-dimetilpropiliden)-(E,Z)- encontrado en muestras de maní crudo a lo largo de los 720 días de almacenamiento. En el día 0 del almacenamiento prolongado, este compuesto presentó mayores valores para las muestras envasadas en EVOH al vacío con respecto a PP. En el presente ensayo, este volátil disminuyó con el tiempo de almacenamiento para todas las muestras de maní en los distintos envases y condiciones de temperatura, pero la menor tasa de disminución fue observada para las muestras envasadas en EVOH al vacío a 10 °C. Investigaciones previas (Moniruzzaman *et al.*, 2015) establecieron que este compuesto es un importante componente activo en *Trigonella foenum-graecum*, una legumbre que es conocida por su efecto antimicrobiano contra algunas especies de bacterias y pertenece a la familia *Fabaceae*, como el maní. En el Capítulo II se llegó a la conclusión de que el compuesto decano,5,6-bis(2,2-dimetilpropiliden)-(E,Z)- podría ser un marcador de producto fresco y en el actual ensayo, se vio afectado por el tipo de envase, la temperatura y el tiempo de almacenamiento prolongado y sufrió una degradación durante el período investigado.

No se hallaron volátiles relacionados con vías conocidas de oxidación lipídica. Esto se relaciona con el bajo nivel que alcanzaron los indicadores de oxidación que se forman por reacciones de autooxidación que sufrió el maní crudo durante el almacenamiento. El bajo nivel de deterioro, probablemente se asocia con la condición alto oleico de los granos.

Para concluir, se puede decir que la baja permeabilidad al oxígeno de los envases de EVOH y las bajas temperaturas (10 °C) produjeron el menor contenido de alcanos y conservaron mejor los volátiles relacionados a producto fresco, lo que a su vez podría producir una conservación más prolongada del característico sabor de maní.

Cambios microbiológicos

En este estudio, el contenido de humedad de todas las muestras de maní alcanzó valores por debajo del 10%, el cual es considerado como el límite por debajo del cual no hay posibilidades de desarrollo de hongos productores de aflatoxinas (List, 2016). Sin embargo, se realizaron estudios microbiológicos para detectar contaminación general.

A lo largo de los 720 días de almacenamiento, se detectaron menos de 10 UFC/g de hongos, levaduras y bacterias mesofílicas aerobias para ambos envases y temperaturas de

almacenamiento, lo cual se correlaciona con el bajo contenido de humedad de las muestras. Lianou *et al.* (2016) indicaron que los factores más importantes que influyen en la proliferación de los microorganismos son las condiciones de almacenamiento aplicadas, principalmente el tipo de envase y las condiciones de temperatura. Las temperaturas y materiales de envasado utilizados en la presente investigación, probablemente, evitaron la contaminación microbiana de las muestras. No obstante, Pothakos *et al.* (2012) y Pothakos *et al.* (2014) demostraron que envasar productos alimenticios a baja temperatura al vacío permite extender su vida útil durante el almacenamiento prolongado.

Cambios sensoriales

Los atributos sensoriales incluidos en el análisis sensorial de las muestras de maní crudo envasadas en EVOH y PP a 10 y 25 °C durante 720 días de almacenamiento fueron: color, rugosidad, brillo, sabor maní tostado (ST), sabor oxidado, sabor cartón (SC), dulce, salado, amargo, ácido, astringente, dureza y crujiente. Las muestras en EVOH y PP al día 0 con 60 días de almacenamiento en el estudio previo (Capítulo II) en condiciones de deterioro aceleradas de temperatura (40 °C) mostraron diferencias significativas sólo para las intensidades de SC (10,37 y 9,67; respectivamente) y ST (73,41 y 75,37; respectivamente).

En el presente ensayo y durante los 720 días de almacenamiento, el panel sensorial de jueces entrenados fue capaz de distinguir diferencias significativas sólo en las intensidades de ST de las muestras. Para los otros atributos, no se observaron diferencias significativas ($\alpha = 0,05$). El tiempo de almacenamiento, la temperatura y el tipo de envase, tuvieron influencias significativas en el ST. Los resultados se muestran en la **Figura 3.4**. Todas las muestras presentaron disminuciones progresivas del ST a lo largo de los 720 días de almacenamiento. Estos resultados están en conformidad con los hallazgos de (Shi *et al.* (2017) quienes, de igual manera, encontraron descensos en el sabor tostado para maní tostado durante su almacenaje. La mayor tasa de disminución de ST fue para las muestras envasadas en PP a 25 °C (desde 73,41 en el día 0 a 65,00 en el día 720) con diferencias significativas después de 300 días de almacenamiento. Al final del período de almacenamiento (720 días), EVOH-T10 tuvo la mayor intensidad de ST (70,17±0,47) que fue significativamente diferente de la de otros tratamientos. Lee y Resurreccion (2006) investigaron los efectos del tiempo, las condiciones de temperatura y humedad sobre la

calidad sensorial del maní tostado durante el almacenamiento. Tales autores, también concluyeron que el atributo sabor tostado disminuye con el aumento del tiempo y la temperatura para muestras de maní tostado.

Si bien el sabor tostado comprende un gran número de complejas reacciones no enzimáticas, hay estudios, utilizando diversos genotipos de maní, que han demostrado que el contenido total de azúcar de los granos es un buen predictor, en sentido positivo, de mejor sabor tostado (Davis y Dean, 2016). Los cambios en el contenido de azúcar del maní crudo durante el almacenamiento van a afectar la calidad final del sabor tostado. Según estas investigaciones, mayores concentraciones de azúcar representan un sabor más dulce y un color más oscuro después del tostado, que a su vez producen el típico sabor a maní tostado. Por ese motivo, es aconsejable que en la materia prima para preparar maní tostado se controlen las concentraciones de azúcar con el propósito de optimizar el color y/o sabor del producto final. A pesar de las consideraciones de esos autores, cabe aclarar que en la investigación actual, los jueces no detectaron diferencias significativas para las intensidades del atributo sabor dulce ni para el color entre los diferentes tratamientos.

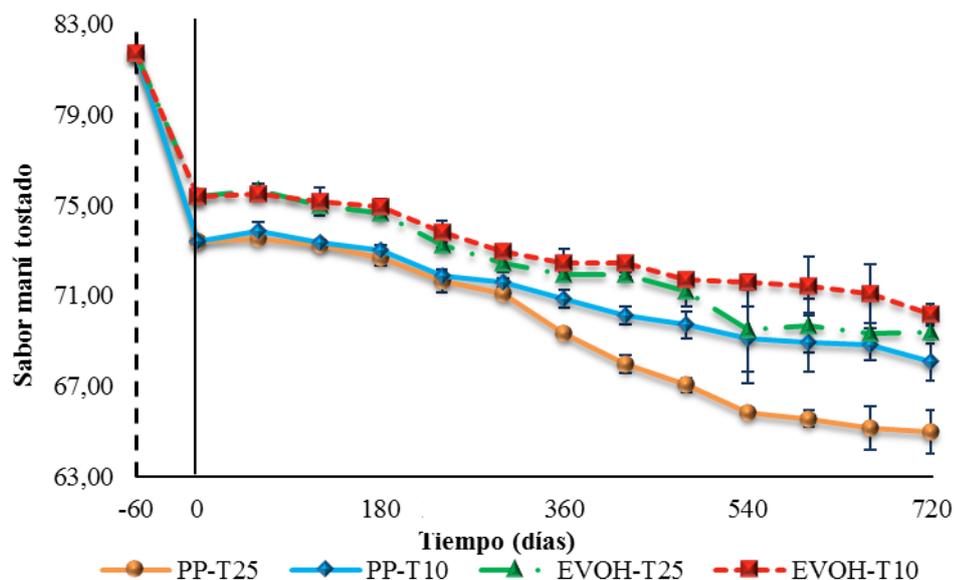


Figura 3.4. Intensidades del atributo sabor a maní tostado en maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado (PP) y bolsas plásticas de alta barrera (EVOH) al vacío durante 720 días de almacenamiento a 10 y 25 °C. Tratamientos: maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado a 10 °C (PP-T10), maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado a 25 °C (PP-T25), maní crudo envasado en bolsas de etilen-vinil-alcohol al vacío a 10 °C (EVOH-T10) y maní crudo envasado en bolsas de etilen-vinil-alcohol al vacío a 25 °C (EVOH-T25).

Varios estudios han demostrado la relación entre indicadores sensoriales de oxidación lipídica como los atributos sabor oxidado y sabor cartón, con compuestos volátiles como nonanal, octanal, hexanal, etc. que provienen del deterioro de los ácidos grasos poliinsaturados (Ling *et al.*, 2016; Quiroga *et al.*, 2015; Neta *et al.*, 2010). Como se señaló anteriormente, el panel sensorial en este estudio no distinguió los atributos negativos sabor oxidado y sabor cartón en las muestras de maní, lo cual concuerda con los resultados encontrados en el apartado de compuestos volátiles donde se señaló la ausencia de compuestos volátiles directamente asociados con la peroxidación lipídica y reacciones de autooxidación.

Análisis de componente principales (ACP)

Con el propósito de crear una impresión general de la combinación más eficaz de material de envase y temperatura, que mejor conserva la estabilidad oxidativa y sensorial de maní

crudo al final del almacenamiento prolongado, sólo se presentan en el análisis de componentes principales (ACP) los tratamientos en el tiempo 720 de almacenamiento (al final del periodo de almacenamiento evaluado). La matriz de datos de las variables estudiadas incluyeron: contenido de humedad (CH), índice de peróxidos (IP), dienos conjugados (DC), índice de acidez (IA), tocoferoles (α , β , γ y δ), ácidos grasos, relación saturados/insaturados (S/I), relación oleico/linoleico (O/L), índice de yodo (IY), compuestos volátiles [decano,5,6-bis(2,2-dimetilpropiliden)-(E,Z), undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, octadecano y nonadecano], y sabor maní tostado. En la **Figura 3.5** se muestran las dos primeras componentes principales (CP1 y CP2) que explicaron 93,8% de la variación acumulada de los datos. En el lado derecho del CP1 (mayor puntuación positiva) se ubicaron las variables: IY, ácidos grasos insaturados (18:1, 18:2 y 20:1), la mayoría de los tocoferoles (α , γ y δ -tocoferol), decano,5,6-bis(2,2-dimetilpropiliden)-(E,Z), y sabor maní tostado. Se encontraron coeficientes de correlación positiva, superiores a 0,65, entre la mayoría de las variables mencionadas anteriormente, para cada muestra de maní. Por otro lado, se asociaron inversamente con los indicadores químicos de oxidación (IP y DC), ácidos grasos saturados (16:0, 18:0, 20:0, 22:0 y 24:0), S/I, O/L y compuestos volátiles (undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, octadecano y nonadecano) que fueron colocados en el lado izquierdo del biplot. El IA y CH presentaron asociación positiva entre ellos. Sin embargo, se observó baja asociación entre estos parámetros y el resto de las variables en estudio. En otros trabajos realizados con castañas de cajú, Ajith *et al.* (2014) también encontraron una relación directa entre las variables IA y CH, indicando que el alto contenido de humedad incrementó la actividad lipásica facilitando así la degradación del aceite y la aparición de acidez.

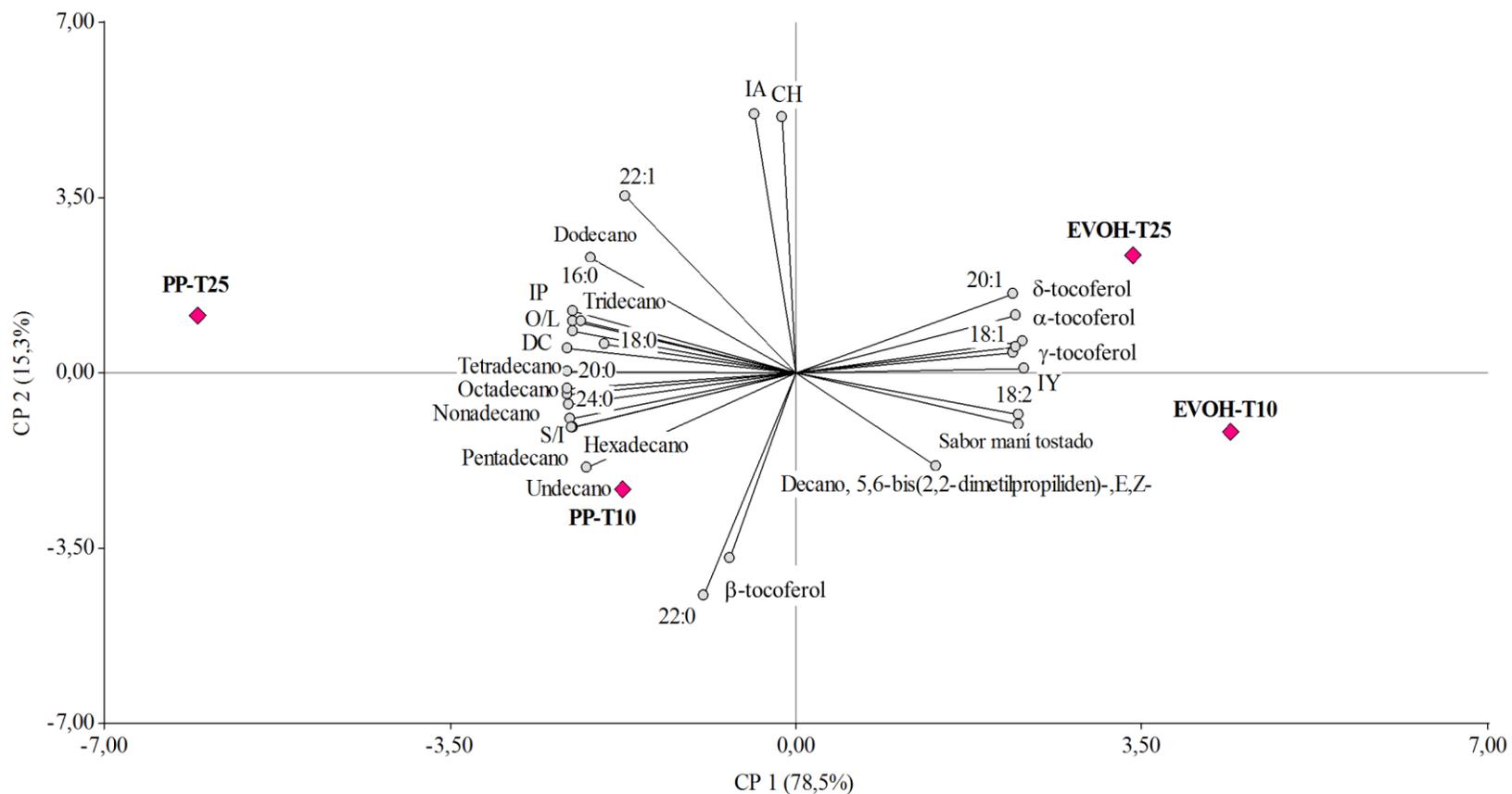


Figura 3.5. Gráfico de coordenadas de la primera y segunda componentes del análisis de componentes principales. Variables: índice de peróxidos (IP), dienos conjugados (DC), índice de acidez (IA), contenido de humedad (CH), relación saturados/insaturados (S/I), relación oleico/linoleico (O/L), índice de yodo (IY), tocoferoles, sabor maní tostado y compuestos volátiles. Tratamientos: maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado a 10 °C (PP-T10), maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireado a 25 °C (PP-T25), maní crudo envasado en bolsas de etilen-vinil-alcohol al vacío a 10 °C (EVOH-T10) y maní crudo envasado en bolsas de etilen-vinil-alcohol al vacío a 25 °C (EVOH-T25) (n = 3).

Los patrones de comportamiento de los compuestos obtenidos mediante análisis por CG/MS (volátiles y ácidos grasos) se visualizaron mejor después de realizar el ACP. Se pudo notar que los volátiles considerados como posibles marcadores de problemas oxidativos (alcanos) se situaron en el lado izquierdo del gráfico con mayores valores negativos y asociados negativamente con el decano,5,6-bis(2,2-dimetilpropiliden)-(E,Z)- que fue considerado un indicador de maní fresco. En el caso de los ácidos grasos, Ai *et al.* (2014) afirmaron que la composición lipídica obtenida por CG/MS es multivariada y los métodos univariados no fueron capaces de encontrar relaciones entre muestras. En la presente investigación, el ACP resultó eficaz en la agrupación de ácidos grasos insaturados con mayores valores de CP1 (lado derecho) e inversamente relacionados con los ácidos grasos saturados ubicados en el lado izquierdo.

Las asociaciones positivas y negativas encontradas en la presente investigación para las variables estudiadas concordaron resultados reportados por otros autores. Por ejemplo, Neta *et al.* (2010) destacaron que el sabor a maní tostado es un atributo positivo del maní tostado fresco y su disminución durante el almacenamiento se asocia con un aumento de los compuestos volátiles indeseables producidos por la oxidación de los lípidos. Además, Cheong *et al.* (2017) indicaron que los ácidos grasos insaturados experimentan una mayor reducción durante el almacenamiento a temperaturas mayores lo que lleva a la formación de productos oxidados incrementando los marcadores oxidativos como IP y DC.

Mediante la visualización de la **Figura 3.5**, puede verse que las muestras de maní envasadas en bolsas de polipropileno a 25 °C se ubicaron cercanas a las variables asociadas con la peroxidación lipídica (valores negativos en CP1). La otra muestra que también mostró este tipo de asociación, pero en menor grado, fue PP-T10. Por el contrario, la muestra de maní envasadas en EVOH bajo vacío a 10 °C apareció más a la derecha (valores positivos en CP1), formando un ángulo cercano a 180° con PP-T25, lo que indica una correlación negativa entre PP-T25 y EVOH-T10. Esas asociaciones se confirmaron mediante los coeficientes de Pearson. La otra muestra que tiene una asociación similar con estas variables es la EVOH-T25.

Una investigación llevada a cabo por Evans (2011) llegó a la conclusión de que el control de la temperatura y los métodos y materiales de envasado, son una parte esencial de la

producción integral de alimentos. Más aún, el efecto combinado de los materiales de alta barrera, atmósfera al vacío y baja temperatura constituyen la mejor manera para alcanzar una vida útil más prolongada. En la investigación actual, los resultados del ACP indicaron que las bolsas de plástico de alta barrera al vacío en condiciones refrigeradas (10 °C) proporcionaron una barrera más eficaz contra el deterioro sensorial y oxidativo durante el almacenamiento prolongado de maní crudo, lo cual redundará en una mejor posición como producto en el mercado, dada la mayor eficacia que tiene en conservar los parámetros de calidad.

CONCLUSIONES

En este estudio se exploraron los cambios físico-químicos, microbiológicos y sensoriales sufridos por el maní crudo durante su almacenaje en dos tipos de materiales de envasado diferentes (PP y EVOH al vacío) y dos temperaturas de almacenamiento (refrigeración: 10 °C y temperatura ambiente: 25 °C).

Analizando los resultados obtenidos, se puede concluir que los envases de polipropileno aireado (PP) usados comúnmente para el transporte y almacenamiento en destino de grandes cantidades de maní, son menos adecuados para la conservación de la calidad de este producto hasta la llegada al consumidor ya que su alta permeabilidad al oxígeno, aceleran los procesos oxidativos y degradativos del grano. En contraposición, la menor permeabilidad al oxígeno y al agua de los materiales de alta barrera (EVOH) evita en mejor medida los avances de la oxidación lipídica en los granos de maní crudo.

A su vez, las bajas temperaturas (10 °C) contribuyen a retrasar la descomposición de las muestras con respecto al almacenamiento a temperatura ambiente donde los procesos de deterioro oxidativo se aceleran y conllevan a cambios químicos y sensoriales más marcados.

Así, los efectos combinados del uso de un material de alta barrera (EVOH) al vacío y la aplicación de temperaturas de refrigeración (10 °C) sobre maní crudo, contribuyen eficazmente a retrasar su oxidación y deterioro sensorial en comparación a la temperatura ambiente y la atmósfera normal. De esta manera, las muestras preservan mejor los parámetros de calidad y las propiedades nutricionales (ácidos grasos insaturados y tocoferoles) y sensoriales, lo cual garantiza que los productos derivados conserven estos mismos atributos positivos al momento de su fabricación.

BIBLIOGRAFÍA

- Abegaz E., Kerr W. and Koehler P. 2004. The role of moisture in flavor changes of model peanut confections during storage. *LWT - Food Science and Technology* 37: 215–225.
- Ai F.F., Bin J., Zhang Z.M., Huang J.H., Wang J.B., Liang Y.Z., Yu L. and Yang Z.Y. 2014. Application of random forests to select premium quality vegetable oils by their fatty acid composition. *Food Chemistry* 143: 472–478.
- Ajith S., Pramod S., Prabha Kumari C.P. and Potty V.P. 2014. Effect of storage temperatures and humidity on proximate composition, peroxide value and iodine value of raw cashew nuts. *Journal of Food Science and Technology* 52: 4631–4636.
- Angelo A.J.S., Lovegren N. V. and Vinnett C.H. 1984. Volatile “Fingerprint” Profile of Raw Peanuts as an Indicator of Quality. *Peanut Science* 11: 36–40.
- Bakkalbaşı E., Yılmaz Ö.M., Javidipour I. and Artık N. 2012. Effects of packaging materials, storage conditions and variety on oxidative stability of shelled walnuts. *LWT - Food Science and Technology* 46: 203–209.
- Brits G.J., Brown N.A.C., Calitz F.J. and Van Staden J. 2015. Effects of storage under low temperature, room temperature and in the soil on viability and vigour of *Leucospermum cordifolium* (*Proteaceae*) seeds. *South African Journal of Botany* 97: 1–8.
- Calhoun S. 2013. Improving the quality and safety of peanuts. In: *Improving the Safety and Quality of Nuts*. Harris, L. (ed.). Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, pp. 330–349.
- Cheong A.M., Tan C.P. and Nyam K.L. 2017. Physicochemical, oxidative and anti-oxidant stabilities of kenaf seed oil-in-water nanoemulsions under different storage temperatures. *Industrial Crops and Products* 95: 374–382.
- Chetschik I., Granvogl M. and Schieberle P. 2010. Quantitation of key peanut aroma compounds in raw peanuts and pan-roasted peanut meal. Aroma reconstitution and comparison with commercial peanut products. *Journal of agricultural and food chemistry* 58: 11018–26.
- Chun J., Lee J. and Eitenmiller R.R. 2005. Vitamin E and Oxidative Stability During Storage of Raw and Dry Roasted Peanuts Packaged under Air and Vacuum. *Journal of Food Science* 70: C292–C297.
- Cowart D., Powell S., Locke M., Starling R. and Takash J. 2016. Raw Peanut Processing. In: *Peanuts: Genetics, Processing, and Utilization*. pp. 381–403.

- Crippen K., Vercellotti J.R., Lovegren N.V. and Sanders T.H. 1992. Defining roasted peanut flavor quality. part 2. correlation of gc volatiles and sensory flavor attributes. In: Food Science and Human Nutrition. Charalambous, G. (ed.). Elsevier Science Publishers B.V., pp. 211–227.
- Davis J.P. and Dean L.L. 2016. Peanut Composition, Flavor and Nutrition. In: Peanuts: Genetics, Processing, and Utilization. Stalker, T. and Wilson, R. F. (eds.). Elsevier, USA, pp. 289–345.
- Derbyshire E.J. 2014. A review of the nutritional composition, organoleptic characteristics and biological effects of the high oleic peanut. *International journal of food sciences and nutrition* 65: 781–90.
- Di Rienzo J.A., Casanoves F., Balzarini M.G., Gonzalez L., Tablada M. and Robledo C.W. 2016. InfoStat, versión 2016. Grupo InfoStat. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad Nacional de Córdoba. Argentina.
- Domingues de Oliveira R.A., da Conceição Neves S., Ribeiro L.M., Nascimento Lopes P.S. and Oliveira Silvério F. 2016. Storage, oil quality and cryopreservation of babassu palm seeds. *Industrial Crops and Products* 91: 332–339.
- Evans J. 2011. Effects of food and beverage storage, distribution, display and consumer handling on shelf life. In: Food and Beverage Stability and Shelf Life. Kilcast, D. and Subramaniam, P. (eds.). Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, pp. 273–302.
- Georgiadou M., Gardeli C., Komaitis M., Tsitsigiannis D.I., Paplomatas E.J., Sotirakoglou K. and Yanniotis S. 2015. Volatile profiles of healthy and aflatoxin contaminated pistachios. *Food Research International* 74: 89–96.
- Grosso N.R., Resurreccion A.V.A., Walker G.M. and Chinnan M.S. 2007. Cracker-coated and roasted peanuts stored under different temperatures. *Journal of Food Processing and Preservation* 32: 1–23.
- Hu W., Zhang L., Li P., Wang X., Zhang Q., Xu B., Sun X., Ma F. and Ding X. 2014. Characterization of volatile components in four vegetable oils by headspace two-dimensional comprehensive chromatography time-of-flight mass spectrometry. *Talanta* 129: 629–35.
- Jonnala R.S., Dunford N.T. and Dashiell K.E. 2006. Tocopherol, phytosterol and phospholipid compositions of new high oleic peanut cultivars. *Journal of Food Composition and Analysis* 19: 601–605.

- Kim T.S., Yeo J., Kim J.Y., Kim M.J. and Lee J. 2013. Determination of the degree of oxidation in highly-oxidised lipids using profile changes of fatty acids. *Food Chemistry* 138: 1792–1799.
- Koontz J.L. 2016. Packaging Technologies to Control Lipid Oxidation. In: *Oxidative Stability and Shelf Life of Foods Containing Oils and Fats*. Hu, M. and Jacobsen, C. (eds.). Academic press and AOCS press, pp. 479–517.
- Larrauri M., Demaría M.G., Ryan L.C., Asensio C.M., Grosso N.R. and Nepote V. 2016. Chemical and Sensory Quality Preservation in Coated Almonds with the Addition of Antioxidants. *Journal of Food Science* 81: S208–S215.
- Lee C.M. and Resurreccion A.V.A. 2006. Consumer acceptance of roasted peanuts affected by storage temperature and humidity conditions. *LWT - Food Science and Technology* 39: 872–882.
- Lianou A., Panagou E.Z. and Nychas G.-J.E. 2016. Microbiological Spoilage of Foods and Beverages. In: *The Stability and Shelf Life of Food*. Subramaniam, P. (ed.). Woodhead Publishing Limited, USA, pp. 3–42.
- Ling B., Yang X., Li R. and Wang S. 2016. Physicochemical properties, volatile compounds, and oxidative stability of cold pressed kernel oils from raw and roasted pistachio (*Pistacia vera L. Var Kerman*). *European Journal of Lipid Science and Technology* 118: 1368–1379.
- List G.R. 2016. Processing and Food Uses of Peanut Oil and Protein. In: *Peanuts: Genetics, Processing, and Utilization*. Stalker, T. and Wilson, R. (eds.). Elsevier Inc., USA, pp. 405–428.
- Liu X.J., Jin Q.Z., Liu Y.F., Huang J.H., Wang X.G., Mao W.Y. and Wang S.S. 2011. Changes in volatile compounds of peanut oil during the roasting process for production of aromatic roasted peanut oil. *Journal of Food Science* 76: 404–412.
- Lykomitros D., Fogliano V. and Capuano E. 2016. Flavor of roasted peanuts (*Arachis hypogaea*) - Part I: Effect of raw material and processing technology on flavor, color and fatty acid composition of peanuts. *Food Research International* 89: 860–869.
- McKeen L.W. 2013. Introduction to Use of Plastics in Food Packaging. In: *Plastic Films in Food Packaging*. Ebnesajjad, S. (ed.). Elsevier Inc., Waltham, USA, pp. 1–15.
- Mexis S.F. and Kontominas M.G. 2009. Effect of gamma irradiation on the physico-chemical and sensory properties of raw shelled peanuts (*Arachis hypogaea L.*) and

- pistachio nuts (*Pistacia vera* L.). *Journal of the Science of Food and Agriculture* 89: 867–875.
- Moniruzzaman, Shahinuzzaman, Haque A., Khatun R. and Yaakob Z. 2015. Gas chromatography mass spectrometry analysis and in vitro antibacterial activity of essential oil from *Trigonella foenum-graecum*. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine* 5: 1033–1036.
- Mourad A.L., Regitano Neto A., Rauen de Oliveira Miguel A.M., Aparecida Henriques E. and Vercelino Alves R.M. 2016. Storage stability of three genotypes of sunflower seeds. *Industrial Crops and Products* 80: 6–16.
- Mutegi C.K., Wagacha J.M., Christie M.E., Kimani J. and Karanja L. 2013. Effect of storage conditions on quality and aflatoxin contamination of peanuts (*Arachis hypogaea* L.). *International Journal of AgriScience* 3: 746–758.
- Neta E.R., Sanders T. and Drake M.A. 2010. Understanding Peanut Flavor: A Current Review. In: *Handbook of Fruit and Vegetable Flavors*. Hui, Y. H. (ed.). John Wiley & Sons, Inc., pp. 985–1022.
- Ng E.C., Dunford N.T. and Chenault K. 2008. Chemical characteristics and volatile profile of genetically modified peanut cultivars. *Journal of bioscience and bioengineering* 106: 350–6.
- Phan-Thien K.-Y., Wright G.C., Tillman B.L. and Lee N.A. 2014. Peanut antioxidants: Part 1. Genotypic variation and genotype-by-environment interaction in antioxidant capacity of raw kernels. *LWT - Food Science and Technology* 57: 306–311.
- Pothakos V., Samapundo S. and Devlieghere F. 2012. Total mesophilic counts underestimate in many cases the contamination levels of psychrotrophic lactic acid bacteria (LAB) in chilled-stored food products at the end of their shelf-life. *Food Microbiology* 32: 437–443.
- Pothakos V., Snauwaert C., De Vos P., Huys G. and Devlieghere F. 2014. Psychrotrophic members of *Leuconostoc gasicomitatum*, *Leuconostoc gelidum* and *Lactococcus piscium* dominate at the end of shelf-life in packaged and chilled-stored food products in Belgium. *Food Microbiology* 39: 61–67.
- Quiroga P.R., Asensio C.M. and Nepote V. 2015. Antioxidant effects of the monoterpenes carvacrol, thymol and sabinene hydrate on chemical and sensory stability of roasted sunflower seeds. *Journal of the science of food and agriculture* 95: 471–479.

- Raisi M., Ghorbani M., Sadeghi Mahoonak A., Kashaninejad M. and Hosseini H. 2015. Effect of storage atmosphere and temperature on the oxidative stability of almond kernels during long term storage. *Journal of Stored Products Research* 62: 16–21.
- Ramadan M.F. 2013. Healthy blends of high linoleic sunflower oil with selected cold pressed oils: Functionality, stability and antioxidative characteristics. *Industrial Crops and Products* 43: 65–72.
- Riveros C.G., Mestrallet M.G., Gayol M.F., Quiroga P.R., Nepote V. and Grosso N.R. 2010. Effect of storage on chemical and sensory profiles of peanut pastes prepared with high-oleic and normal peanuts. *Journal of the science of food and agriculture* 90: 2694–9.
- Rodrigues J., Miranda I., Gominho J., Vasconcelos M., Barradas G., Pereira H., Bianchi-de-Aguiar F. and Ferreira-Dias S. 2013. Variability in oil content and composition and storage stability of seeds from *Jatropha curcas L.* grown in Mozambique. *Industrial Crops and Products* 50: 828–837.
- Seppanen C.M., Song Q. and Saari Csallany A. 2010. The antioxidant functions of tocopherol and tocotrienol homologues in oils, fats, and food systems. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 87: 469–481.
- Shakerardekani A. and Karim R. 2013. Effect of different types of plastic packaging films on the moisture and aflatoxin contents of pistachio nuts during storage. *Journal of Food Science and Technology* 50: 409–411.
- Shi X., Davis J.P., Xia Z., Sandeep K.P., Sanders T.H. and Dean L.O. 2017. Characterization of peanuts after dry roasting, oil roasting, and blister frying. *LWT - Food Science and Technology* 75: 520–528.
- Shin E.C., Craft B.D., Pegg R.B., Phillips R.D. and Eitenmiller R.R. 2010. Chemometric approach to fatty acid profiles in Runner-type peanut cultivars by principal component analysis (PCA). *Food Chemistry* 119: 1262–1270.
- Sousa-Gallagher M.J., Tank A. and Sousa R. 2016. *The Stability and Shelf Life of Food*. Elsevier Ltd, 399-430 pp.
- Takash J., Calhoun S. and Zimmer K. 2016. Good management practices for shelled goods cold storage and shelled goods dry storage. In: *American Peanut Council Good Management Practices*.
- Talbot G. 2016. *The Stability and Shelf Life of Fats and Oils*. In: *The Stability and Shelf Life of Food*. Subramaniam, P. (ed.). Woodhead Publishing Limited, U.S.A, pp. 399–

430.

- Wang H., Jin X. and Wu H. 2014. Modified atmosphere packaging bags of peanuts with effect of inhibition of aflatoxin growth. *Journal of Applied Polymer Science* 131: 6–11.
- Wilkin J.D., Ashton I.P., Fielding L.M. and Tatham A.S. 2014. Storage Stability of Whole and Nibbed, Conventional and High Oleic Peanuts (*Arachis hypogaea L.*). *Food and Bioprocess Technology* 7: 105–113.
- Yamamoto M., Baldermann S., Yoshikawa K., Fujita A., Mase N. and Watanabe N. 2014. Determination of volatile compounds in four commercial samples of Japanese green algae using solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry. *The Scientific World Journal* 2014: 289780.

CAPITULO IV

ESTABILIDAD QUÍMICA Y SENSORIAL DE MANÍ TOSTADO RECUBIERTO CON PELÍCULAS COMESTIBLES DE PROTEÍNAS DE MANÍ Y CON ANTIOXIDANTES

INTRODUCCIÓN

Los granos de maní crudo son utilizados para la elaboración de productos con valor agregado como el maní tostado. Para lograr el proceso de tostado, el grano crudo es tratado térmicamente a temperaturas superiores a 125 °C para favorecer las reacciones no-enzimáticas que contribuyen a desarrollar el sabor, textura y color deseado. Existen dos maneras de producir el tostado: el uso de aceites comestibles mediante el proceso de fritura o el uso de aire caliente en hornos (Chang *et al.*, 2013).

A partir de resultados de varios estudios, se ha comprobado que la estabilidad oxidativa del maní tostado es inferior en comparación al producto crudo. Esto se fundamenta en que, durante el proceso de tostado, parte del agua es eliminada de los tejidos y esto crea poros por donde el oxígeno puede migrar y ponerse en contacto con los ácidos grasos más rápidamente (Mate y Krochta, 1998). De esta manera, el proceso térmico que modifica las propiedades químicas, físicas y sensoriales del maní dejándolo apto para consumo humano, paralelamente dispara el inicio de reacciones que conducen a su deterioro químico (Shi *et al.*, 2017; Wilkin *et al.*, 2014). Por consiguiente, el maní tostado se ve mucho más afectado que el maní crudo, y es crítico cuidar del producto considerando las condiciones de envasado y almacenamiento a las cuales va ser sometido.

Los materiales sintéticos provenientes de derivados del petróleo utilizados actualmente para el envasado de alimentos tienen como finalidad protegerlo frente a la oxidación, la permeabilidad al agua y además actuar como una barrera mecánica impidiendo daños sobre el alimento que contienen. Sin embargo, estos envases generan sustancias tóxicas y los costos para producirlos son muy altos (Fortunati *et al.*, 2017).

La necesidad de métodos alternativos que contribuyan a evitar la contaminación medioambiental y sean menos costosos, ha generado el reemplazo de los envases sintéticos por materiales biodegradables que incluyen polímeros como lípidos, polisacáridos y proteínas. Los films en base a polisacáridos, son un tipo de material que ha sido estudiado extensamente por varios investigadores (Sessini *et al.*, 2016). Sin embargo, las proteínas son una de las materias primas de mayor interés para la elaboración de envases biodegradables debido a su habilidad de formar redes tridimensionales, lo que otorga buenas propiedades como formadoras de coberturas y películas; además, tienen una amplia disponibilidad y bajo costo (Reddy *et al.*, 2013).

Una alternativa que está siendo estudiada en la actualidad, es la elaboración de materiales de envasado en base a harinas provenientes de distintos granos y semillas (Valderrama Solano y Rojas de Gante, 2014). Estos materiales, por su naturaleza, son mezclas complejas naturales de polisacáridos, lípidos y proteínas.

Durante el prensado de los granos de maní para la generación de aceite, se obtiene como sub-producto el “expeller” o torta de maní. A partir de este sub-producto se puede elaborar una harina de maní desengrasada (HMD) y un concentrado proteico de maní (50-55% proteínas) que se destina principalmente a la alimentación animal. Sin embargo, puede ser considerada fuente natural y materia prima promisoría para la elaboración de materiales para el envasado de alimentos. Estas nuevas aplicaciones pueden agregar valor a la industria manisera, ya que transforman un sub-producto (torta de maní) en materia prima para el desarrollo de películas económicas y biodegradables. En estudios previos se han elaborado películas en base a proteínas de maní obtenidas por purificación de la HMD (Wu *et al.*, 2009). La mayoría de esos estudios utilizan métodos para purificar la harina de maní, extraer las proteínas e investigar las propiedades de esos materiales poliméricos, pero no existen muchas investigaciones sobre su aplicación directa para proteger algún alimento susceptible al deterioro.

Los envases elaborados a partir de polímeros biodegradables deben cumplir con todas las exigencias que requiere un envase primario, sin embargo, en la práctica, esto sólo puede ocurrir si se aplican tecnologías muy sofisticadas y por ende a un precio alto, lo que constituye un obstáculo para que los bioenvases puedan reemplazar a los envases sintéticos. Surge así otra alternativa de uso, aplicarlos como coberturas comestible directamente sobre

la superficie del alimento a proteger utilizando métodos como la inmersión y el asperjado tipo spray (Kang *et al.*, 2013). Estas coberturas, aunque no reemplazan totalmente la utilización de un material sintético como envase primario, protegen al alimento de la oxidación y así extienden su vida útil. De esta manera, los alimentos recubiertos pueden ser envasados en materiales con menores barreras y por ende menos costosos.

Las coberturas comestibles pueden ser aplicadas como vehículo para la incorporación de sustancias antioxidantes y antimicrobianas, lo cual tiene un valor agregado para la conservación de la calidad del alimento recubierto (Li *et al.*, 2014). Esta incorporación permite generar coberturas activas, en las cuales el antioxidante agregado puede ser liberado al alimento y actuar para detener o ralentizar los procesos de deterioro. Los antioxidantes sintéticos comúnmente usados (BHA, BHT) poseen un uso restringido como aditivos alimentarios debido a los riesgos que ocasionan a la salud humana. Debido a esa preocupación, se ha incrementado la demanda de uso de antioxidantes provenientes de fuentes naturales como una alternativa más segura (Dhital *et al.*, 2017). El tegumento de maní obtenido por un proceso industrial de blanchado y posterior purificación, permite obtener un extracto muy rico en polifenoles, que ha demostrado tener gran actividad antioxidante, constituyendo así un potencial aditivo alimentario natural que puede utilizarse como agente conservante (Larrauri *et al.*, 2016b).

Varios estudios se han enfocado en la aplicación de coberturas comestibles sobre maní tostado. Chinma *et al.* (2014) desarrollaron una cobertura comestible en base a almidón de mandioca y concentrado proteico de soja para la conservación de los atributos de calidad de maní tostado. Kang *et al.* (2013) evaluaron los efectos de la aplicación de una película comestible activa en base a un aislado proteico de soja con la adición de un antioxidante natural sobre la estabilidad oxidativa de nueces. No obstante, tanto las proteínas de maní como también las provenientes de soja y nuez, han demostrado tener alta capacidad de actuar como alérgenos en individuos susceptibles. Las alergias pueden producir desde irritaciones y eritemas en la piel hasta importantes síntomas de anafilaxis con edema de glotis (Calhoun, 2013). Con la finalidad de evitar el potenciamiento del efecto alérgico de un alimento por la incorporación de proteínas de distintas fuentes, resulta interesante pensar en la protección a la oxidación de maní tostado mediante la utilización de coberturas comestibles elaboradas con componentes obtenidos de este mismo grano.

El desarrollo y aplicación de coberturas comestibles activas en base a harina de maní desengrasada sin purificación posterior y con la incorporación de polifenoles de tegumento de maní para la conservación de maní tostado no ha sido estudiada hasta el momento. Más aún, no hay estudios que permitan comparar la estabilidad oxidativa de maní tostado recubierto con películas comestibles respecto a maní tostado en atmósferas modificadas de alta barrera.

El *objetivo general* del presente estudio fue evaluar la estabilidad química y sensorial durante el almacenamiento de maní tostado recubierto con películas a base de concentrado proteico de maní y adicionadas con antioxidantes.

Los *objetivos específicos* fueron:

- a) Obtener harina de maní desengrasada (HMD) y determinar su composición química.
- b) Elaborar una cobertura comestible en base a HMD con la incorporación de agentes antioxidantes naturales y sintéticos.
- c) Evaluar los efectos conservantes de la cobertura comestible elaborada sobre la calidad química y sensorial de maní tostado, en un estudio de almacenamiento en condiciones aceleradas de oxidación.

MATERIALES Y METODOS

MATERIALES

Se utilizaron granos de maní crudo blanchado y partidos tipo “Runner” (cv. Granoleico) cosecha 2016, tamaño 38/42, provistos por la compañía Lorenzati, Ruetsch & Cia SA (Ticino, Prov. Córdoba, Argentina).

Como antioxidante natural se usó una fracción purificada de tegumento de maní blanchado obtenida mediante partición con solventes de diferente polaridad. La fracción utilizada en este estudio fue aquella que presentó el mayor contenido de fenoles totales (716,14 mg EAG/g) y una alta actividad antioxidante frente al radical DPPH ($IC_{50} = 1,51 \mu\text{g/mL}$) de acuerdo a lo informado por Larrauri *et al.* (2016b). Además, se utilizó BHT como antioxidante sintético.

MÉTODOS

Obtención de harina de maní deslipidizada (HMD)

Los granos de maní crudo blanchados fueron molidos en mortero y sometidos a un proceso de extracción de materia grasa con n-hexano como solvente en equipo Soxhlet durante 10 hs. El producto obtenido se secó en estufa de circulación forzada a 40 °C para eliminar los restos de n-hexano. Posteriormente se realizó un proceso de extracción de carbohidratos solubles, también en equipo Soxhlet utilizando una solución etanol/agua (70/30) durante 6 hs. El extracto se secó nuevamente en estufa a 40 °C para eliminar los restos de etanol/agua y fue tamizado utilizando una malla de 150 *mesh* con la finalidad de estandarizar la granulometría de la harina obtenida. De esta manera se obtuvo una harina de maní con menor contenido de lípidos y de azúcares que la materia prima original y se la llamó harina de maní deslipidizada (HMD).

Composición química general del maní crudo y de HMD

Sobre los granos de maní crudo y HMD, se hicieron las siguientes determinaciones:

- ❖ **Humedad.** Se secaron 2 g de muestra en estufa de circulación forzada a 130 °C hasta peso constante (AOAC, 2010), y se determinó el porcentaje de humedad por diferencia de peso, según la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{g \text{ muestra húmeda} - g \text{ muestra seca}}{(g \text{ muestra húmeda})} \times 100 \quad (\text{ec. 4.1})$$

- ❖ **Materia grasa.** Se realizó mediante extracción sólido-líquido utilizando equipo Soxhlet, con n-hexano como solvente, durante 12 hs. La materia grasa se calculó por diferencia de peso de las muestras antes y después de la extracción (AOAC, 2010), según la fórmula:

$$\% \text{ Aceite} = \frac{g \text{ aceite}}{g \text{ muestra}} \times 100 \quad (\text{ec. 4.2})$$

- ❖ **Proteínas.** Se determinó el porcentaje de nitrógeno por el método de Kjeldhal en 0,5 g de muestra. Para convertir el porcentaje de nitrógeno en porcentaje de proteínas se utilizó el factor 5,46, siendo este factor el utilizado para maní y todos sus productos derivados (AOAC, 2010).

$$\% \text{ Proteína} = \frac{Vg \times N \times 1,4}{g \text{ muestra}} \times 5,46 \quad (\text{ec. 4.3})$$

donde: Vg es el volumen gastado de H₂SO₄

N es la Normalidad de la solución de H₂SO₄

- ❖ **Perfil de aminoácidos.** Se pesó 1 g de harina de maní y se sometió a hidrólisis ácida a reflujo con ácido clorhídrico 6 N por 24 hs (AOAC, 2010). Los hidrolizados fueron filtrados y derivatizados con etoximetilenmalonato de dietilo y se analizaron por HPLC utilizando un equipo Perkin Elmer 200 equipado con un detector UV-visible y una columna Zorbax eclipse Plus C18 (Agilent Technologies) (Alaiz *et al.*, 1992). Los resultados se expresaron en g aminoácidos/100 g proteína.
- ❖ **Fibra cruda.** La fibra cruda se determinó de acuerdo con un procedimiento aprobado por la AOCS denominado técnica de los sobres de filtrado (AOCS Standard Procedure

Ba 6a-05, 2017) utilizando un equipo de digestión (ANKOM 200) capaz de realizar la digestión a 100 °C manteniendo una presión de 10-25 psi. Se pesaron entre 0,95-1,00 g de muestra de harina que fueron colocados en una bolsa de filtrado (F57 o F58, ANKOM Technology). Posteriormente, todas las bolsas selladas fueron colocadas en el equipo de digestión. Se adicionó una solución de H₂SO₄ (0,255 N) al compartimiento de las muestras y se realizó la digestión a 100 °C por 40 min. Una vez terminada la digestión, se lavó el compartimiento con agua y se adicionó NaOH (0,313 N). Se realizó la digestión a 100 °C por 40 min. Al finalizar se lavó nuevamente con agua y se colocaron los sobres de filtro en acetona por 5 min. Los sobres secos fueron colocados en estufa a 102 °C durante 4 hs y luego sometidos a incineración durante 2 hs a 600 °C. Para los cálculos se utilizó la fórmula:

$$\% \text{ Fibra cruda} = \frac{100 \times (g \text{ muestra después de la incineración} - (g \text{ sobre vacío} \times C1))}{g \text{ muestra}} \quad (\text{ec. 4.4})$$

donde: $C1 = \frac{g \text{ sobre blanco después de la incineración}}{g \text{ sobre blanco vacío}}$ (Factor de corrección blanco)

- ❖ **Cenizas.** Las muestras se incineraron en horno mufla a 550 °C durante 6 hs. El porcentaje de cenizas se determinó por la diferencia de peso antes y después de la incineración (AOAC, 2010), utilizando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{g \text{ después de la incineración}}{g \text{ antes de la incineración}} \times 100 \quad (\text{ec. 4.5})$$

- ❖ **Hidratos de carbono.** El contenido de hidratos de carbono totales se calculó en forma teórica mediante la siguiente fórmula (Gayol *et al.*, 2013):

$$\% \text{ Hidratos de carbono} = 100 - \% \text{ lípidos} - \% \text{ proteínas} - \% \text{ fibra cruda} - \% \text{ cenizas} \quad (\text{ec. 4.5})$$

Elaboración de coberturas comestibles en base a HMD con la incorporación de antioxidantes naturales y sintéticos

Para la elaboración de la cobertura comestible se siguió el método descrito por Borneo *et al.* (2016) con algunas modificaciones. La HMD se dispersó en agua destilada (4,0 g/100 mL) durante 15 min. Se ajustó el pH a 9 con NaOH 0,1 N y se adicionó glicerol (30 g/100 g harina) como agente plastificante. La dispersión se mezcló en agitador magnético durante 15 min a 70 °C. Finalmente, las soluciones de las coberturas fueron sometidas a tratamiento ultrasónico durante 15 min para eliminar las burbujas de aire. Las concentraciones usadas en esta preparación se basaron en resultados de estudios previos (Riveros *et al.*, 2013; Aguirre *et al.*, 2011).

Para las coberturas adicionadas con antioxidantes, estos compuestos fueron agregados en el mismo momento de adición del glicerol. En el caso de los polifenoles provenientes del tegumento de maní, se adicionaron a una concentración de 0,2% p/v (Larrauri *et al.*, 2016a) y para el BHT, a una concentración de 0,02% p/v, que es el límite permitido en el Código Alimentario Argentino (CAA, 2014). Ambas sustancias son insolubles en agua y por ello fueron disueltas previamente en 1 mL de solución de etanol/agua (70/30) y luego agregadas a la dispersión.

Preparación de las muestras y tratamientos

Las muestras de maní a recubrir se obtuvieron por tostado de los granos de maní crudo en horno de circulación forzada (Garmont, Alta Gracia, Argentina) a 170 °C durante 20 min.

Para el proceso de recubrimiento se utilizó una paila rotativa de acero inoxidable (Erweka GmbH, Heusenstamm, Alemania) con circulación externa de aire a 60 °C a través de una manguera (**Figura 4.1**). Las condiciones fueron: 200 rpm de velocidad de rotación, 3% de concentración de cobertura y 25 min de aplicación tipo spray utilizando una pistola pulverizadora eléctrica con compresor (Dowen Pagio, Bell Ville, Córdoba, Argentina). Al finalizar el proceso, los granos se dejaron rotando durante 10 min más con el aire a 60 °C con el objeto de obtener un grano con la humedad característica del maní tostado al finalizar el recubrimiento (entre 1,2 – 2,0 %).



Figura 4.1. Paila rotativa utilizada para el recubrimiento de las muestras de maní tostado.

Se prepararon los siguientes tratamientos de maní tostado (1200 g por tratamiento):

- a) MT-CN = muestra control, granos sin cobertura en atmósfera normal.
- b) MT-CoC = granos con cobertura elaborada en base a harina de maní (HM), en atmósfera normal.
- c) MT-CoCe = granos con cobertura elaborada en base a HM centrifugada, en atmósfera normal.
- d) MT-CoP = granos con cobertura elaborada en base a HM adicionada con tegumento de maní (antioxidante natural), en atmósfera normal.

- e) MT-CoBHT = granos con cobertura elaborada en base a HM adicionada con BHT (antioxidante sintético), en atmósfera normal.
- f) MT-CAB = granos sin cobertura en bolsas de alta barrera envasadas al vacío, como una referencia comparativa de métodos de envasado de maní tostado en escala industrial.

Para lograr el tratamiento MT-CoCe, la cobertura en base a HM fue centrifugada a 4000 rpm durante 5 min y el sobrenadante fue aplicado sobre el grano tostado.

Para trabajar las muestras envasadas en atmósfera normal, se usaron bolsas de polietileno sin barrera frente al oxígeno y al vapor de agua. En el caso del material de alta barrera, se utilizaron bolsas elaboradas a partir de EVOH y se envasaron al vacío (-760 mmHg) utilizando una máquina de envasado al vacío industrial.

Análisis de la estabilidad química y sensorial del maní tostado y muestreo

Las muestras envasadas (MT-CN, MT-CoC, MT-CoCe, MT-CoP, MT-CoBHT y MT-CAB) fueron almacenadas durante 180 días en horno de circulación forzada (marca Yunboshi, origen China) a 40 °C para reproducir condiciones aceleradas de almacenamiento. Cada 60 días se realizaron análisis químicos (índice de peróxidos, dienos y trienos conjugados), contenido de tocoferoles, análisis de compuestos volátiles y se realizaron pruebas sensoriales descriptivas, con el objetivo de evaluar la estabilidad química y sensorial de las muestras.

Análisis químicos

El aceite de maní tostado utilizado en los análisis químicos, se obtuvo por prensado en frío, a partir de las muestras de maní tostado almacenadas con y sin cobertura. Para el prensado se utilizó una prensa hidráulica de 20 toneladas (HE-DU, Hermes I. Dupraz S.R.L., Córdoba, Argentina). Sobre el aceite extraído, se determinaron los siguientes indicadores de deterioro oxidativo: índice de peróxidos (IP), dienos conjugados (DC) y trienos conjugados (TC).

- ❖ **Índice de peróxidos (IP).** Se determinó de acuerdo con la metodología descrita en el capítulo II.

- ❖ **Dienos y trienos conjugados (DC, TC).** Se determinó de acuerdo con la metodología descrita en el capítulo II.

Contenido de tocoferoles

Se determinó de acuerdo con la metodología descrita en el capítulo II, utilizando un equipo HPLC (Perkin Elmer series 200).

Análisis de compuestos volátiles

Se determinaron de acuerdo con la metodología descrita en el capítulo II.

Análisis sensorial descriptivo

Se determinó de acuerdo con la metodología descrita en el capítulo II.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los datos experimentales fueron productos de 3 repeticiones y los resultados obtenidos fueron analizados empleando el programa estadístico InfoStat versión 2016 (Di Rienzo *et al.*, 2016). Se realizó un análisis de varianza de dos vías (interacción tratamiento*tiempo) con test posterior de LSD Fisher que fue utilizado para comparar y detectar diferencias significativas ($\alpha = 0,05$) entre los distintos tratamientos en su capacidad para preservar la estabilidad química y sensorial del maní tostado. Se calcularon medias y desvíos estándar.

Se determinaron correlaciones positivas y negativas entre las variables químicas y sensoriales mediante los coeficientes de Pearson. Finalmente, los datos estandarizados de las variables químicas y sensoriales fueron sometidos al análisis de componentes principales (ACP) para detectar relaciones directas e inversas entre tratamientos y variables en un sentido multivariado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición química general del maní crudo y de la HMD obtenida

En la **Tabla 4.1** se muestra la composición química general del maní crudo utilizado como materia prima y de la HMD que fue empleada luego, para la elaboración de las coberturas comestibles. La composición proximal de ambos productos presentó valores similares a aquellos encontrados en estudios previos (Toomer, 2017; Wu *et al.*, 2009).

Tabla 4.1. Composición química general de maní crudo y de la harina de maní deslipidizada.

Composición	Porcentajes (g/100g)*	
	Grano de maní crudo	Harina de maní deslipidizada
Humedad	6,19±0,06a	11,41±0,13b
Lípidos	46,70±1,89b	4,06±0,21a
Proteínas	27,63±1,01a	53,22±0,03b
Carbohidratos	14,34±0,95	23,90±0,28
Fibra cruda	3,05±0,04a	3,36±0,02b
Cenizas	2,10±0,01a	4,05±0,09b

*Medias \pm desvíos estándar seguidos por letras diferentes en cada fila indican diferencias significativas en las propiedades medidas entre tratamientos ($\alpha = 0,05$, $n = 3$, LSD Fisher).

El proceso de obtención de HMD permitió aumentar el contenido de proteínas desde 27,63 g/100 g en los granos de maní, hasta 53,22 g/100 g para HMD. Si bien los métodos de purificación utilizados para producir concentrados proteicos a partir de harina de maní permiten obtener productos con un contenido de proteínas de alrededor de 70-80 g/100 g (Gayol *et al.*, 2013), la técnica usada en el presente estudio evitó la aplicación de la serie de pasos necesarios para aislar las proteínas desde la harina de maní, que suelen resultar complicados y costosos. Además, existe un mecanismo que puede disminuir la capacidad de extracción de los lípidos durante el proceso de obtención de la harina deslipidizada y se debe a la formación de una emulsión entre los éstos y las proteínas del grano lo cual puede influir

en el contenido de proteínas del producto final. Este fenómeno fue observado por Yu *et al.* (2007) quienes encontraron que los concentrados proteicos de maní obtenidos a partir de materiales crudos poseen menor concentración de proteínas que aquellos obtenidos de materiales tostados y esto se debe a que el maní crudo presenta mayor contenido de lípidos que forma emulsiones fuertes con las proteínas y dificultan su extracción.

La deslipidización logró reducir el contenido de aceite en la HMD en forma significativa con respecto al grano crudo del cual se partió (de 46,70 a 4,06 g/100g en la HMD) ($\alpha = 0,05$). Este hecho podría indicar que las coberturas comestibles elaboradas a partir de HMD no estarían aportando cantidades significativas de ácidos grasos insaturados lo cual las volvería menos propensas al ataque por el oxígeno y más adecuadas para la protección de productos oleaginosos muy susceptibles al daño oxidativo. Sin embargo, Noshirvani *et al.* (2017) indicaron los efectos beneficiosos de los componentes lipídicos sobre la hidrofobicidad de películas elaboradas a partir de carboxi-metil-celulosa, informando disminuciones en la permeabilidad al vapor de agua de estos films por el agregado de sustancias lipídicas como ácido oleico. Este hecho podría estar indicando que, en la investigación actual, el aceite remanente presente en la HMD podría influir positivamente en las propiedades de barrera frente al agua de las coberturas comestibles elaboradas.

El contenido de cenizas y de fibra cruda aumentó en la HMD obtenida en comparación al grano crudo como puede verse en la **Tabla 4.2**. En el caso del contenido de fibra cruda, el incremento observado en la HMD, si bien fue estadísticamente significativo, no fue muy importante ya que en el grano crudo el valor hallado fue de 3,05 g/100g mientras que en la HMD sólo se incrementó hasta 3,36 g/100g. El mayor contenido de cenizas observado para la HMD en comparación al maní crudo podría deberse al mayor contenido mineral en esta última.

Los mayores componentes de la HMD, como consecuencia del proceso realizado para su obtención, fueron proteínas y carbohidratos. Ling, Zhang, *et al.* (2016) encontraron resultados similares para harina deslipidizada obtenida de semillas de pistacho. Debido a que varios estudios han indicado las propiedades de barrera frente al oxígeno y al agua, de películas realizadas a partir de proteínas y carbohidratos para su aplicación en alimentos (Li *et al.*, 2015; Chinma *et al.*, 2012), el mayor porcentaje de proteínas y carbohidratos en la

HMD sumado al menor contenido en aceite, la convierte en una materia prima muy adecuada para la elaboración de coberturas comestibles que resguarden a los alimentos susceptibles frente a los daños que puedan causar el agua y el oxígeno.

La **Tabla 4.2** presenta el perfil de aminoácidos (AAs) hallado en la HMD. Estos resultados fueron similares a los informados por USDA (2017). Los AAs que se encontraron en mayor proporción fueron el ácido glutámico (16,18 g/100 g proteína) seguido por la arginina (12,27 g/100 g proteína). Venkatachalan y Sathe (2006) indicaron que arginina está relacionado con efectos antioxidantes y antiinflamatorios, lo que podría ser un beneficio a la hora de la utilización de harina de maní deslipidizada para la producción de coberturas comestibles, ya que influiría positivamente en el efecto protector frente a la oxidación lipídica deseado en estas películas. Además, Teixeira *et al.*, (2014) en su estudio sobre películas comestibles provenientes de proteínas de pescado, indicaron que la alta actividad antioxidante observada en estos films podría ser debida a los grupos sulfhidrilo libres de metionina y tirosina. En la presente investigación, la metionina fue el que se halló en menor concentración (0,89 g/100 g proteína). Sin embargo, la concentración hallada para tirosina (4,56 g/100 g proteína) podría promover efectos antioxidantes junto con aquellos producidos por la arginina, en las coberturas preparadas a partir de HMD.

Teng *et al.* (2012) indicaron que entre los factores que promueven la firmeza de la red proteica durante la formación de las películas comestibles y fomentan el incremento en las propiedades de barrera, tanto al oxígeno como al agua, se encuentran las interacciones que se producen en las cadenas laterales de los AAs hidrofóbicos. En esta investigación, HMD presentó gran proporción de aminoácidos hidrofóbicos (glicina, valina, alanina, isoleucina, leucina, metionina, prolina y fenilalanina) de acuerdo con lo observado en la **Tabla 4.2**. La presencia de este grupo de aminoácidos podría causar una mayor estabilidad de la estructura tridimensional de las proteínas en las coberturas lo que posteriormente se traduciría en mayor estabilidad de los alimentos recubiertos con estos films.

Tabla 4.2. Composición de aminoácidos (g/100g proteína) de la harina de maní deslipidizada.

Aminoácidos	Concentración (g/100g proteínas) ^a
<i>Ácidos</i>	
Ac. Aspártico	7,51±0,34
Ac. Glutámico	16,18±0,59
<i>Básicos</i>	
Lisina ^b	3,28±0,02
Arginina	12,27±0,15
Histidina ^b	5,06±0,10
Serina	2,69±0,05
<i>Neutros apolares</i>	
Glicina	7,60±0,04
Valina ^b	4,68±0,04
Alanina	3,90±0,05
Isoleucina ^b	4,06±0,04
Leucina ^b	7,41±0,05
Metionina ^b	0,89±0,08
Prolina	3,54±0,16
<i>Neutros aromáticos</i>	
Fenilalanina ^b	6,47±0,07
Tirosina ^b	4,56±0,05
<i>Neutros polares</i>	
Treonina ^b	3,45±0,08
Cisteína ^b	5,97±0,29

^aValores expresados como media ± desvío estándar, en base seca (n = 3).

^bAminoácidos esenciales.

De acuerdo con lo mencionado hasta el momento, el tipo de AAs en las coberturas comestibles elaboradas a partir de proteínas, podrían influir en las propiedades finales de estas películas. Esto fue informado en Pérez *et al.* (2016), quienes detectaron que un alto contenido de AAs aromáticos en la estructura de las proteínas de suero de leche utilizadas para la elaboración de películas comestibles, les otorga excelentes propiedades de barrera a la luz a las películas comestibles, que es considerada un iniciador de reacciones de oxidación

ya que promueve la formación de radicales libres (Fennema, 2008). En el estudio actual, la presencia de los AAs aromáticos fenilalanina y tirosina, podrían promover un incremento en las propiedades de conservación de las coberturas comestibles elaboradas.

También es interesante remarcar que el contenido total de aminoácidos esenciales (AAEs) alcanzó aproximadamente el 46% del total de aminoácidos encontrados y los valores hallados superaron aquellos fijados por FAO/WHO (2007) como el mínimo requerido para la nutrición humana. El único aminoácido esencial no hallado en la HMD fue el triptófano. El alto contenido en AAEs de la HMD, además, aportaría una alta calidad nutricional a los derivados elaborados a partir de ella como lo son las películas comestibles. Este aumento en la calidad nutritiva finalmente se extendería a los alimentos a recubrir.

Estudio de estabilidad química de las muestras de maní tostado

Análisis químicos

Los resultados de la medición de los indicadores de oxidación lipídica como el índice de peróxidos (IP), dienos conjugados (DC) y trienos conjugados (TC) del estudio de almacenamiento de maní tostado se muestran en la **Figura 4.2**. Estos indicadores de oxidación lipídica aumentaron con el tiempo de almacenaje para todos los tratamientos y hubo diferencias significativas ($\alpha = 0,05$) para la interacción tratamiento*tiempo. Chinma *et al.* (2014) hallaron tendencias similares para estos indicadores de oxidación en un estudio sobre la aplicación de coberturas comestibles de almidón y proteína de soja sobre maní tostado.

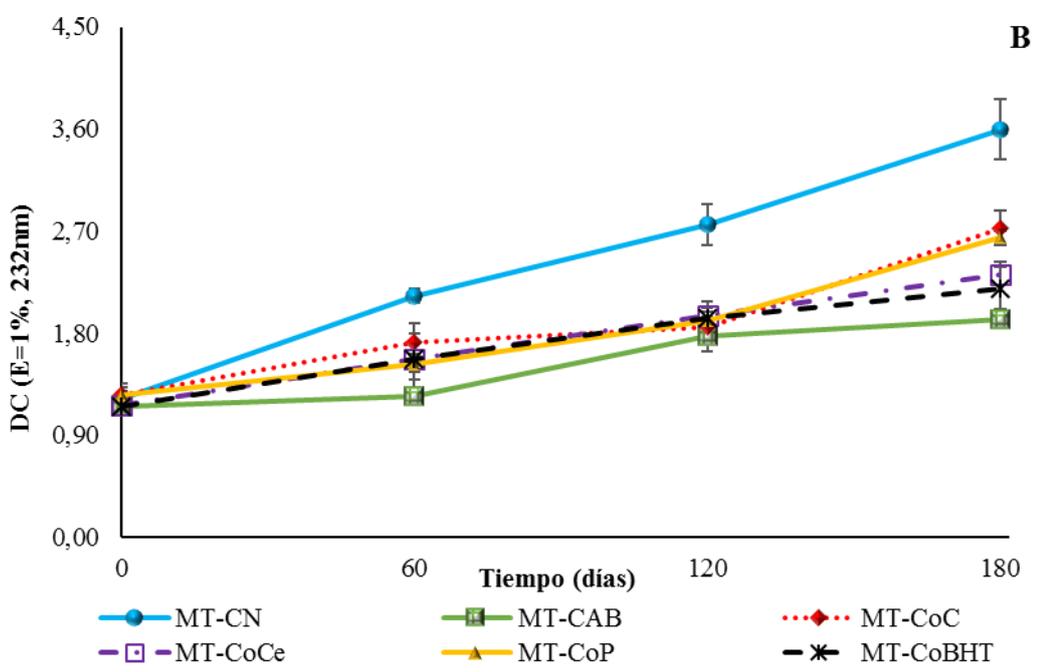
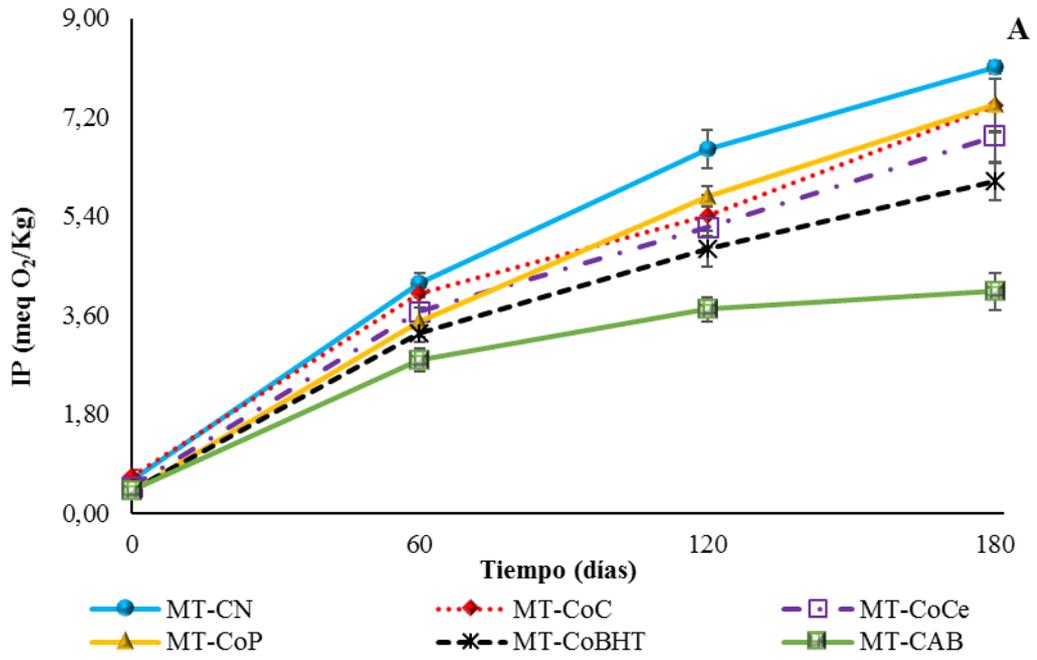
Inicialmente, todas las muestras tuvieron bajos valores promedio de IP (0,51 meq O₂/Kg) (**Figura 4.2, A**). A partir del día 60 de almacenamiento, los tratamientos MT-CN y MT-CAB fueron los que mayores diferencias significativas presentaron entre sí y con relación al resto de los tratamientos. Concretamente, MT-CN fue la muestra que mayor incremento presentó para IP durante el almacenamiento llegando a valores de 8,10 meqO₂/Kg al final del estudio (día 180). Contrariamente, el IP en las muestras de MT-CAB aumentó muy lentamente durante el transcurso del almacenaje alcanzando los valores más bajos en el día 180 (4,03 meq O₂/Kg) seguidos por aquellos obtenidos para las muestras MT-CoBHT (6,04 meqO₂/Kg). Más aún, durante los primeros 60 días del estudio en condiciones aceleradas de

almacenamiento, ambos tratamientos (MT-CAB y MT-CoBHT) mantuvieron los valores de IP cercanos a 10 meqO₂/Kg que es el límite de tolerancia para maní tostado en el mercado.

El resto de los tratamientos presentaron valores intermedios de IP hacia el día 180 (MT-CoCe = 6,85 meqO₂/Kg, MT-CoC = 7,41 meqO₂/Kg y MT-CoP = 7,43 meqO₂/Kg) y no presentaron diferencias estadísticamente significativas entre ellos para las distintas tasas de incremento globales a lo largo del tiempo analizado.

Los DC y TC presentaron tendencias análogas al IP, aunque la mayor diferencia significativa ($\alpha = 0,05$) fue observada entre las muestras sin cobertura en atmósfera normal (MT-CN) con respecto al resto de los tratamientos. MT-CN presentó valores para DC desde 1,22 a 3,60 E (1 cm/1%) en día 0 y 180, respectivamente; mientras que para TC los valores fueron desde 0,10 (día 0) a 0,37 E (1 cm/1%) (día 180) (**Figura 4.2, B y C**).

Los resultados encontrados hasta el momento indican, por un lado, que el maní tostado sin recubrimiento comestible envasado en atmósfera de alta barrera al vacío (MT-CAB) efectivamente presentó la mayor estabilidad oxidativa durante el almacenamiento en condiciones aceleradas. La eficiente protección ejercida por este tipo de envases y tecnologías de envasado al vacío sobre alimentos susceptibles al deterioro ha sido ampliamente estudiada con anterioridad (Gómez-Estaca *et al.*, 2014; Berk, 2013). Por otro lado, los granos de maní recubiertos con coberturas comestibles presentaron, en general, una estabilidad superior en comparación al producto control sin recubrir envasado en atmósfera normal. Debido a que todos los tratamientos con cobertura se envasaron en atmósfera normal al igual que el control sin recubrir (MT-CN) esto estaría indicando que las coberturas comestibles actuaron como barrera disminuyendo la llegada del oxígeno al grano de maní tostado y así retardaron la oxidación de estas muestras en comparación con la muestra control sin cobertura envasadas en atmósfera normal. Investigaciones anteriores también reportaron estos efectos de protección de distintos tipos de cubiertas comestibles sobre la calidad oxidativa de otros granos de oleaginosas y frutas (Dhital *et al.*, 2017; Sabaghi *et al.*, 2015).



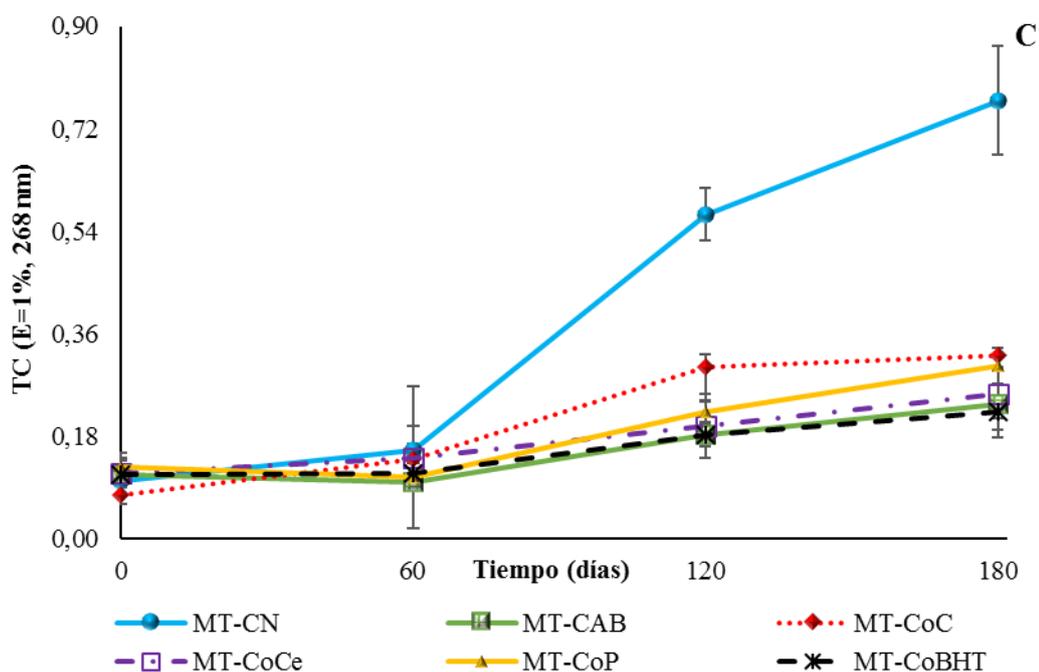


Figura 4.2. Indicadores de oxidación lipídica evaluados en los tratamientos de maní tostado durante 180 días de almacenamiento a 40 °C. **A. Índice de peróxidos (IP); B. Dienos conjugados (DC); C. Trienos conjugados (TC).** Tratamientos: MT-CN = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera normal; MT-CAB = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera alta barrera al vacío; MT-CoC = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní; MT-CoCe = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní centrifugada; MT-CoP = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con tegumento de maní; MT-CoBHT = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con BHT.

Como ya se ha mencionado, el maní tostado recubierto con cobertura comestible y adicionada con BHT presentó tendencias muy similares al MT-CAB en cuanto al valor de IP. Es decir, conservó en mayor medida la calidad oxidativa del producto fresco durante el almacenamiento en comparación al resto de las coberturas. Esto podría indicar que al efecto protector que presentaron las coberturas comestibles probablemente se sumó la capacidad antioxidante del BHT, lo cual promovió resultados potenciadores en la capacidad de protección frente al oxígeno de estas coberturas comestibles activas sobre el maní. Kang *et al.* (2013) también demostraron que el agregado de un antioxidante, como la catequina, a una cobertura comestible de proteínas de soja produce un mejor efecto de protección frente a la oxidación lipídica en comparación a las coberturas sin antioxidante en la conservación de granos de nueces. Al mismo tiempo, varios autores han estudiado los efectos

antioxidantes del BHT y el aumento en la estabilidad de los productos recubiertos con coberturas comestibles adicionadas con este antioxidante sintético (Bodbodak y Rafiee, 2016; Larrauri *et al.*, 2016a; Su *et al.*, 2012).

El mejor efecto protector observado por la aplicación de coberturas con la adición de antioxidantes ha sido estudiado con anterioridad (Larrauri *et al.*, 2016b) y se debe, por un lado, a la composición química única de estas sustancias que les otorga propiedades antioxidantes ampliamente conocidas. Pero, sumado a lo anterior, se ha observado que, durante el proceso de elaboración de las coberturas, podría existir un entrecruzamiento entre grupos químicos provenientes de estos antioxidantes y aminoácidos provenientes de las cadenas poliméricas de las proteínas que conforman la película comestible. De esta manera, dicho entrecruzamiento reduciría la permeabilidad a la entrada del oxígeno hacia el alimento lo cual jugaría un rol clave en la protección frente a la oxidación (Atarés *et al.*, 2011).

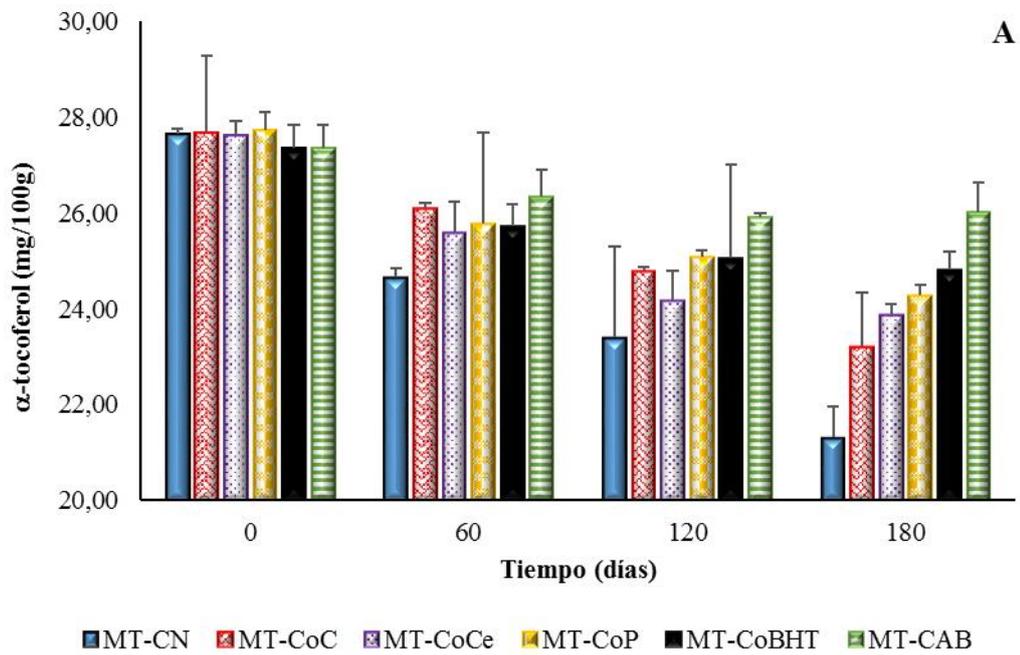
Muchas investigaciones han hecho hincapié en el beneficio para la salud humana del reemplazo de antioxidantes sintéticos por aquellos de origen natural (Asensio *et al.*, 2015; Embuscado, 2015; Fabra *et al.*, 2011). En el actual estudio y a partir de la información que brinda la **Figura 4.2, A**, pudo observarse que las coberturas activas enriquecidas con fracciones purificadas de tegumento de maní (antioxidante natural) produjeron menores incrementos en el IP del maní tostado respecto al Control (MT-CN) pero mayores en comparación a aquellas muestras con coberturas con BHT. Estos resultados podrían estar indicando que, a lo largo del almacenamiento, los polifenoles se podrían ir deteriorando y descomponiendo debido probablemente a las elevadas temperaturas usadas para crear las condiciones aceleradas de oxidación. En forma similar, Haq y Hasnain (2014) no hallaron mejoras en la estabilidad oxidativa de granos de maní por la aplicación de coberturas comestibles en base a polisacáridos con el agregado de α -tocoferol como antioxidante natural en comparación a la misma cobertura sin la adición de este antioxidante. Por el contrario, muchas investigaciones han indicado mayores efectos antioxidantes de distintos compuestos de origen natural en comparación a antioxidantes sintéticos como BHT (Shahidi y Ambigaipalan, 2015).

Contenido de tocoferoles

Los cambios en el contenido de tocoferoles de maní tostado en el estudio de almacenamiento se presentan en la **Figura 4.3**.

El α -tocoferol fue el que se encontró en mayor proporción en el día 0 de almacenaje (27,56 mg/100 g de aceite) y fue seguido por el γ -tocoferol (22,16 mg/100 g de aceite). Los tocoferoles β - y δ - se encontraron en bajas concentraciones en el día 0 (0,46 y 0,95 mg/100 g de aceite, respectivamente).

El contenido de los tocoferoles α -, γ - y δ - disminuyeron con el tiempo de almacenamiento ($\alpha = 0,05$). Este descenso puede ser debido al hecho de que, a pesar de que estas sustancias actúan como antioxidantes protegiendo los alimentos, al poseer estructura fenólica se van consumiendo durante el proceso de oxidación (Rossi *et al.*, 2007).



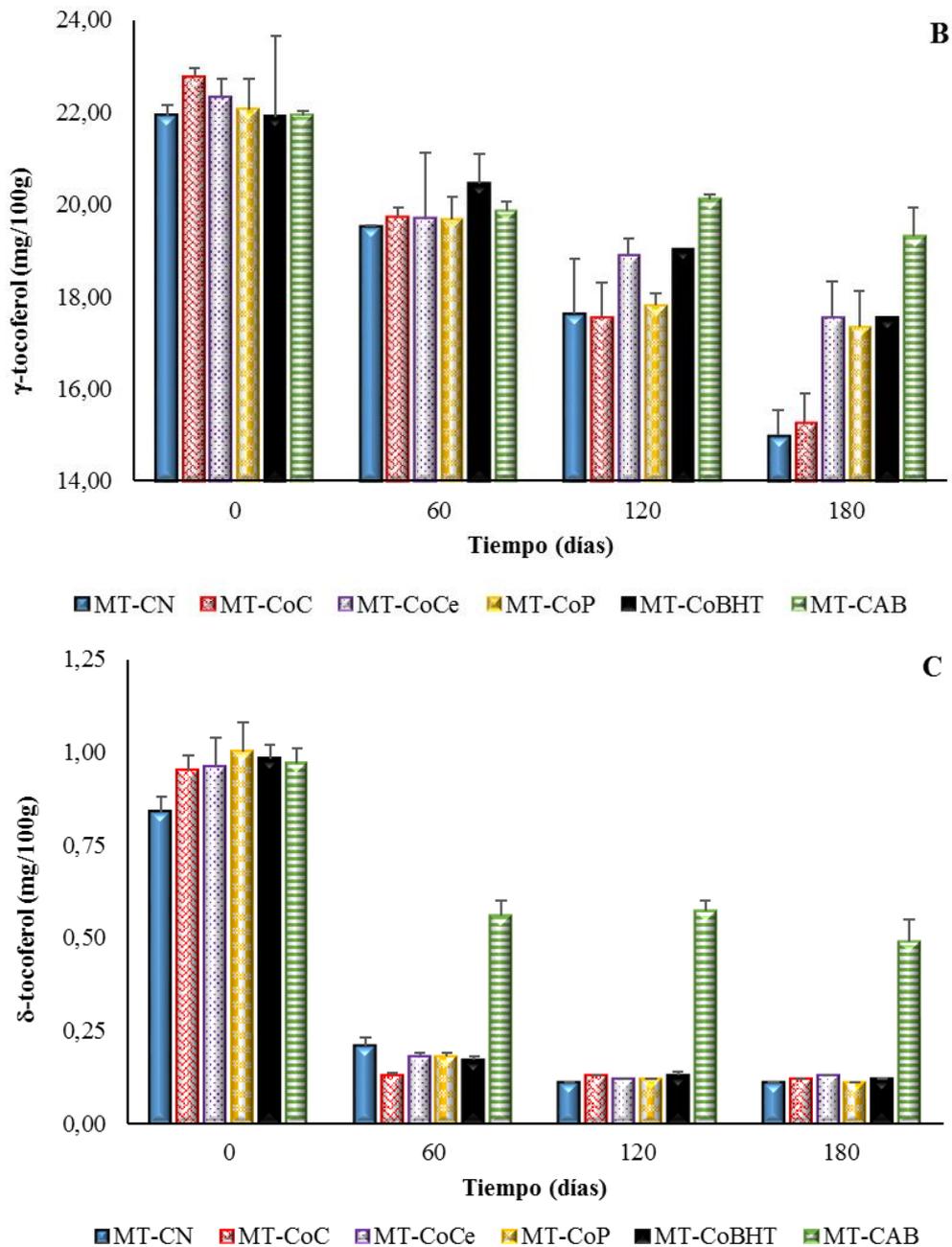


Figura 4.3. Cambios en el contenido de tocoferoles en los tratamientos de maní tostado durante 180 días de almacenamiento a 40 °C. **A. α -tocopherol; B. γ -tocopherol; C. δ -tocopherol.** Tratamientos: MT-CN = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera normal; MT-CAB = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera alta barrera al vacío; MT-CoC = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní; MT-CoCe = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní centrifugada; MT-CoP = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con tegumento de maní; MT-CoBHT = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con BHT.

Para α -tocoferol (**Figura 4.3, A**), la mayor disminución en su contenido se observó para MT-CN (desde 27,65 mg/100 g aceite para el día 0 hasta 21,32 mg/100 g aceite para el día 180) en comparación al resto de los tratamientos. Las muestras de maní tostado con cobertura comestible con o sin el agregado de antioxidantes, no presentaron diferencias significativas entre sí durante el almacenamiento y los valores en el contenido de α -tocoferol fueron similares a aquellos encontrados para MT-CAB excepto en el día 180 donde las diferencias significativas se hicieron más importantes y este último tratamiento tuvo el mayor contenido de α -tocoferol (26,01 mg/100 g aceite).

Los resultados observados de los cambios en el contenido de α -tocoferol durante el almacenamiento de los distintos tratamientos, indica, por un lado, que las coberturas comestibles fueron capaces de preservar este tocoferol a lo largo del tiempo estudiado en mejor medida que la muestra control sin recubrir envasados en atmósfera normal. Además, que el agregado de antioxidantes naturales o sintéticos no tuvo efectos sobre el incremento en la conservación de este compuesto. Pero uno de los hallazgos más interesantes fue el hecho de que las coberturas comestibles, en general, protegieron al α -tocoferol en la misma medida que lo hicieran las bolsas de alta barrera al vacío (MT-CAB), a pesar de las altas temperaturas utilizadas para simular las condiciones de oxidación acelerada (40 °C). Al respecto, Martelli *et al.* (2017) reportaron que el α -tocoferol es estable aún a altas temperaturas pero sólo en ausencia de oxígeno y protegido de la luz. En la presente investigación, donde los granos de maní tostado fueron sometidos a altas temperaturas, la estabilidad en el α -tocoferol observada para las muestras con coberturas comestibles elaboradas a partir de HMD, pudo ser debida a la capacidad de estas películas de actuar como membrana poco permeable al oxígeno disminuyendo el deterioro de estos componentes lipídicos. Además, de acuerdo con lo observado en la composición de aminoácidos de la HMD empleada para la elaboración de las cubiertas comestibles, la presencia de hidrocarburos aromáticos (fenilalanina y tirosina) podrían actuar eficientemente reduciendo el impacto de los rayos ultravioletas sobre los granos, actuando de esta manera como una barrera a la luz (Pérez *et al.*, 2016).

Para el γ -tocoferol (**Figura 4.3, B**), el descenso fue mucho más marcado que para el α -tocoferol. Estos resultados contrastan con aquellos hallados por Elisia *et al.* (2013), quienes indicaron que el α -tocoferol es la isoforma más fácilmente degrada durante el calentamiento

seguido por el γ -tocoferol analizado en aceites vegetales provenientes de otras semillas oleaginosas (canola, maíz, girasol, soja y sésamo).

Se observó una disminución muy importante en el contenido de γ -tocoferol para MT-CN entre el día 0 (21,91 mg/100 g aceite) y 180 (14,99 mg/100 g aceite). Los valores encontrados para este tocoferol en el resto de las muestras fueron estadísticamente más altos que los presentados para MT-CN durante todo el almacenamiento. MT-CAB conservó el contenido en este tocoferol casi estable durante el almacenamiento del maní tostado. Sólo se observó una disminución entre el día 0 y 60 para luego permanecer constante hasta el final del periodo evaluado. Mientras tanto, para los tratamientos con cobertura comestible, los resultados fueron más bajos que en MT-CAB en forma similar a lo observado para el α -tocoferol, remarcando nuevamente la mejor capacidad de los envases de alta barrera, en la preservación de la estabilidad frente a proceso de deterioro oxidativo con respecto a los envases obtenidos de biopolímeros (Duncan, 2011).

Con respecto al contenido de δ -tocoferol (**Figura 4.3, C**), MT-CAB fue el único tratamiento que mejor preservó el contenido de este tocoferol durante el almacenaje (desde 0,97 mg/100 g aceite para el día 0, hasta 0,49 mg/100 g aceite para el día 180) presentando diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0,05$) con el resto de los tratamientos. Si bien MT-CAB mostró un descenso significativo desde el día 0 al 60, los valores permanecieron estables a partir de allí y hasta el final del almacenamiento. Para el resto de los tratamientos el contenido de δ -tocoferol tuvo una tasa de disminución muy marcada entre el día 0 y 60 para permanecer estables desde ese momento, pero no se observaron diferencias significativas entre tratamientos.

Los envases de alta barrera al vacío fueron los únicos capaces de preservar el contenido de δ -tocoferol del maní tostado casi constante a lo largo del almacenamiento mientras que para los otros tratamientos de maní tostado con cobertura y sin cobertura en atmósfera normal, se observó un importante deterioro de este tocoferol durante período de almacenamiento, lo cual significa que las coberturas comestibles no lograron retardar su descomposición. Sin embargo, debido a que este tocoferol es el que presenta menores concentraciones en maní, su capacidad antioxidante probablemente no influya en forma significativa en comparación a la actividad que presentan α y γ -tocoferol.

De acuerdo a los resultados observados, en general, los tocoferoles presentaron una menor tasa de descomposición para las muestras almacenadas en envases de alta barrera al vacío, sin embargo, un importante hallazgo fue que las coberturas comestibles con y sin el agregado de antioxidantes, permitieron retardar la tasa de degradación de estos tocoferoles (particularmente α y γ -tocoferol), con respecto a las muestras control sin cobertura envasadas en atmósfera normal (MT-CN). Chun *et al.* (2005) concluyeron que las concentraciones de tocoferoles, especialmente el α y γ -tocoferol, disminuyen drásticamente cuando las muestras de maní tostado están en contacto con el aire en comparación a aquellas muestras envasadas al vacío. Esto significa que, para el actual estudio, las coberturas comestibles, aunque en menor medida que las bolsas de alta barrera, constituyeron una barrera frente al oxígeno que protegió a los tocoferoles α - y γ -tocoferol disminuyendo su deterioro durante el tiempo analizado manteniendo un mejor perfil hacia el final de almacenamiento.

Los hallazgos en el análisis de tocoferoles durante el almacenamiento de maní tostado con y sin cubiertas comestibles, acentúan el hecho de tener en cuenta el uso de coberturas comestibles provenientes de biopolímeros para la protección y aumento de la vida útil de alimentos oleaginosos. De esta manera, estas coberturas elaboradas a partir de HMD se convierten en una alternativa natural para prolongar la estabilidad de los alimentos, y disminuir el uso de materiales sintéticos de alta barrera como envase primario reemplazando estos últimos por materiales de envase menos costosos.

Análisis de compuestos volátiles

Aquellos volátiles cuya detección de área e identificación pudo realizarse en forma exitosa por HS-SPME/CG-MS fueron: 3-metilpiridina, hexanal, 2,5-dimetilpirazina, γ -valerolactona, 4-cianobenzofenona, 3-metiltridecano y decano-5,6-bis(2,2-dimetilpropiliden)-(E,Z)-. Además de estos compuestos, otros picos fueron observados en los cromatogramas, pero su pequeña área dificultó una identificación y cuantificación adecuada. Liu *et al.* (2011) en un estudio realizado sobre los cambios en los compuestos volátiles durante el tostado de maní, destacaron que la combinación de un proceso de tostado largo (alrededor de 50 min) sumado a la utilización de una temperatura bastante elevada (200 °C), es necesaria para la obtención de una razonable cantidad de compuestos volátiles como

pirazinas y otros. Probablemente, las temperaturas de tostado (170 °C) y tiempo (20 min.) empleados en esta investigación para tostar el maní, no favoreció la generación de una gran cantidad y variedad de volátiles.

Los compuestos 3-metilpiridina, 2,5-dimetilpirazina y decano-5,6-bis(2,2-dimetilpropiliden)-(E,Z)- fueron encontrados en todos los tratamientos de maní tostado. En el día 0 de almacenamiento, los valores arrojados para estos compuestos fueron: 62×10^3 , 54×10^3 y 72×10^3 cuentas electrónicas/g de maní tostado para 3-metilpiridina, 2,5-dimetilpirazina y decano,5,6-bis(2,2-dimetilpropiliden)-(E,Z)-, respectivamente.

Tanto 3-metilpiridina como 2,5-dimetilpirazina disminuyeron con el tiempo de almacenamiento y hubo diferencias significativas ($\alpha = 0,05$) para la interacción tratamiento*tiempo para todos los tratamientos excepto para MT-CAB, MT-CoP y MT-CoBHT. En estos 3 tratamientos, estas sustancias permanecieron estables a lo largo del período analizado. Los resultados para los cambios en el contenido de 2,5-dimetilpirazina y 3-metilpiridina pueden observarse en la **Figura 4.4, A y B**, respectivamente. MT-CN presentó la mayor tasa de disminución tanto para 3-metilpiridina como para 2,5-dimetilpirazina en relación con el resto de los tratamientos. En el día 180, no se detectó presencia de ninguno de estos volátiles para estas muestras. Powell *et al.* (2004) indicaron que la disminución en el contenido de compuestos heterocíclicos como piridinas o pirazinas durante el almacenamiento, puede ser debida al deterioro oxidativo causado sobre estas moléculas por los radicales lipídicos formados durante la oxidación. En la **Figura 4.4** puede observarse que las barras apiladas permitieron ver el progreso de la disminución total (para todos los tratamientos) en el contenido tanto de pirazinas como de piridinas. Debido a que en el estudio actual y como consecuencia de los análisis en los indicadores lipídicos, se observó un proceso de oxidación más pronunciado en aquellas muestras de maní sin recubrir en atmósfera normal, efectivamente los radicales formados pueden haber afectado el contenido de pirazinas y piridinas durante el almacenaje y haberlo hecho en mayor medida para estas muestras (MT-CN). De allí que la disminución total observada está influenciada más que nada por las pérdidas de pirazinas y piridinas.

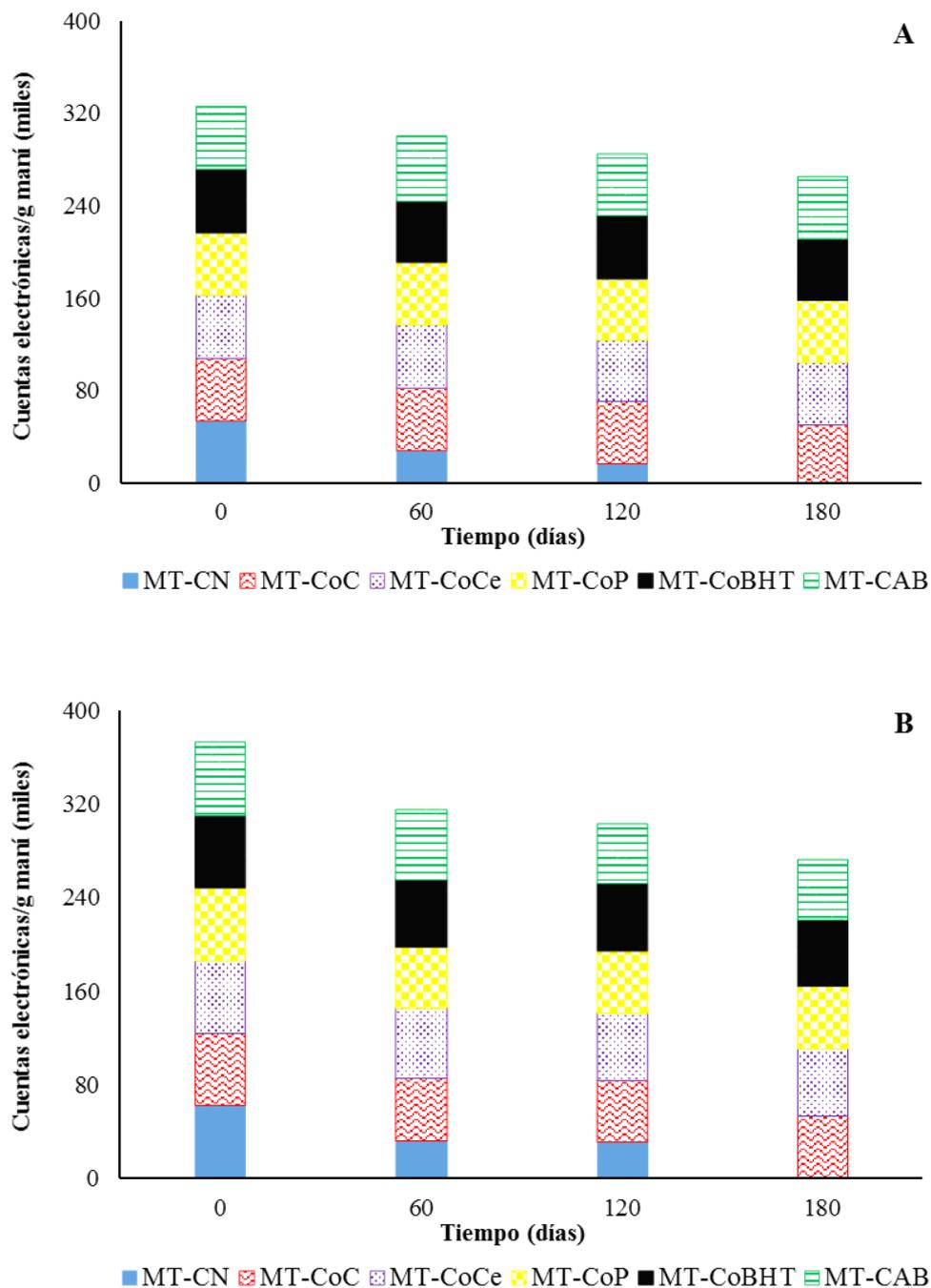


Figura 4.4. Cambios en el contenido de volátiles en los tratamientos de maní tostado durante 180 días de almacenamiento a 40 °C. **A.** 2,5–dimetilpirazina; **B.** 3–metilpiridina. Tratamientos: MT-CN = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera normal; MT-CAB = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera alta barrera al vacío; MT-CoC = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní; MT-CoCe = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní centrifugada; MT-CoP = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con tegumento de maní; MT-CoBHT = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con BHT.

Las pirazinas y piridinas son compuestos formados a través de reacciones de pardeamiento no enzimático (reacciones de Maillard) entre los azúcares y aminoácidos durante el proceso de tostado a altas temperaturas relacionadas como las moléculas que otorgan el típico aroma a tostado de estos productos (Liu *et al.*, 2011). La disminución en la detección de estos compuestos en el maní tostado, sobre todo para el caso de las pirazinas, se relaciona con una disminución en el sabor a maní tostado e indica una disminución en la calidad sensorial de las muestras. Es decir, que la presencia de estos compuestos heterocíclicos son indicadores de un producto de maní fresco. En la presente investigación, el maní tostado sin recubrimiento almacenado en atmósfera normal (MT-CN), al presentar la mayor disminución de 2,5-dimetilpirazina en el tiempo, probablemente también presente una menor aptitud sensorial, al poseer menos sabor a maní tostado. Por el contrario, MT-CAB, MT-CoP y MT-CoBHT, probablemente van a conservar una mejor calidad sensorial, ya que no mostraron diferencias en los valores de esta pirazina a lo largo del almacenamiento. Sobre todo, es importante señalar que en este caso, el agregado de BHT o fracciones de polifenoles del tegumento de maní a la cobertura comestible, permitieron a éstas un mejor efecto protector sobre este compuesto volátil estudiado.

El decano,5,6-bis(2,2-dimetilpropiliden)- (E,Z)-, no presentó variaciones ni en el tiempo ni para los distintos tratamientos de maní. Por lo tanto, esta molécula no está bajo discusión en este estudio.

Los volátiles hexanal, γ -valerolactona, 4-cianobenzofenona y 3-metiltridecano sólo se detectaron en las muestras de maní tostado sin cobertura comestible envasadas en atmósfera normal (MT-CN). En el caso del 3-metiltridecano, éste se encontró en todos los períodos del muestreo para este tratamiento y presentó un incremento en el tiempo que sólo fue significativo entre el día 0 (5×10^3 cuentas electrónicas/g de maní tostado) y el día 180 (8×10^3 cuentas electrónicas/g de maní tostado). Los volátiles: hexanal, γ -valerolactona y 4-cianobenzofenona sólo fueron detectadas en el día 180 del tratamiento MT-CN (6×10^3 , 13×10^3 y 5×10^3 cuentas electrónicas/g de maní tostado, respectivamente). Varios autores detectaron estos compuestos volátiles, entre otros, como parte de los productos de oxidación lipídica de los ácidos grasos insaturados (Wang *et al.*, 2017b; Tzschoppe *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2014). Entre ellos, el hexanal es uno de los principales productos de oxidación del ácido linoleico y es usado como un indicador de deterioro en alimentos. Los resultados

indicaron que las muestras de maní sin recubrimiento y en atmósfera normal fueron las que mayores productos del deterioro de los ácidos grasos presentaron en el almacenamiento. Más aún, estos resultados refuerzan las conclusiones obtenidas en la evaluación de los anteriores parámetros de oxidación (IP, DC, TC y contenido de tocoferoles) sobre el comportamiento del maní tostado cubierto con películas comestibles elaboradas en base a HMD, resaltando en este caso el mayor efecto protector de estas coberturas sobre aquellos volátiles relacionados a producto fresco y la menor generación de volátiles de oxidación que favorecerían la aparición de olores y sabores desagradables en los productos de maní tostado con la consecuente pérdida de su calidad sensorial.

Estabilidad sensorial de las muestras de maní tostado

Las intensidades de los atributos sensoriales de los tratamientos de maní tostado obtenidas del análisis sensorial descriptivo en producto fresco (día 0 de almacenamiento) se presentan en la **Tabla 4.3**. En general, todas las muestras tuvieron intensidades promedio similares en los distintos atributos sensoriales, excepto en intensidad de color donde aquellas muestras de maní recubiertas con cobertura comestible adicionada con polifenoles provenientes de tegumento de maní (MT-CoP) mostraron intensidades significativamente ($\alpha = 0,05$) superiores (57,44) en comparación al resto de los tratamientos. Esto se debe probablemente al color más intenso de los extractos de tegumento de maní utilizados como fuente de polifenoles. Larrauri *et al.* (2016a) también hallaron valores superiores para almendras recubiertas con extractos obtenidos de tegumento de maní en comparación a almendras sin recubrir.

Para el atributo brillo, las intensidades de este atributo en las muestras control sin cobertura comestible en atmósfera normal (MT-CN) y aquellas en bolsas de alta barrera al vacío (MT-CAB) no mostraron diferencias significativas entre sí ($\alpha = 0,05$), pero si fueron menores con el resto de los tratamientos con cobertura comestible. Estos resultados indican que las coberturas comestibles aportaron brillo a los granos de maní recubiertos.

En el día 0 de almacenaje, los jueces sensoriales no detectaron intensidades para el atributo oxidado, tal como se espera para muestras de maní frescas.

Tabla 4.3. Escala de intensidad de los atributos sensoriales evaluados en los tratamientos de maní tostado (día 0 de almacenamiento).

Atributos sensoriales	Maní tostado (escala de intensidad 0-150mm)					
	MT-CN*	MT-CAB*	MT-CoC*	MT-CoCe*	MT-CoP*	MT-CoBHT*
Intensidad de color	38,94±,69a	39,50±1,20a	38,61±1,50a	42,00±2,36a	57,44±0,10b	39,50±1,20a
Brillo	12,50±0,00a	11,94±0,50a	23,11±1,51b	23,89±1,54b	23,28±0,48b	23,44±1,50b
Rugosidad	14,83±2,86a	14,61±0,35a	14,55±0,58a	14,11±0,35a	15,95±0,10a	14,61±0,35a
Oxidado	0,00±0,00a	0,00±0,00a	0,00±0,00a	0,00±0,00a	0,00±0,00a	0,00±0,00a
Cartón	7,67±0,44a	7,72±0,10a	8,00±0,29a	7,39±0,10a	7,61±0,42a	7,72±0,10a
Maní tostado	71,39±0,35a	69,83±1,83a	71,00±0,93a	69,94±2,28a	71,28±2,43a	69,83±1,83a
Amargo	7,44±0,48a	8,00±0,17a	7,94±0,51a	8,00±0,76a	8,50±0,44a	8,00±0,17a
Ácido	2,33±0,16a	2,72±0,10a	3,16±0,16a	2,56±0,38a	2,11±0,10a	2,72±0,10a
Salado	2,83±0,16a	2,44±0,19a	2,33±0,00a	2,17±0,16a	2,11±0,10a	2,44±0,19a
Dulce	22,94±1,11a	21,11±0,59a	20,67±0,60a	21,00±0,17a	22,67±1,09a	21,11±0,59a
Astringencia	20,33±0,58a	20,39±0,48a	20,28±0,51a	20,00±0,50a	20,39±0,35a	20,39±0,48a
Dureza	43,72±0,51a	43,28±1,11a	43,77±1,07a	43,94±1,17a	43,61±0,63a	43,28±1,11a
Crujiente	41,61±0,84a	41,17±0,73a	42,17±1,30a	39,61±0,51a	39,44±1,84a	41,17±0,73a

*Medias ± desvíos estándar seguidos por letras diferentes en cada fila indican diferencias significativas en los atributos medidos entre tratamientos ($\alpha = 0,05$, $n = 3$, LSD Fisher).

Tratamientos: MT-CN = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera normal; MT-CAB = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera alta barrera al vacío; MT-CoC = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní; MT-CoCe = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní centrifugada; MT-CoP = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con tegumento de maní; MT-CoBHT = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con BHT.

Las intensidades de algunos atributos sensoriales que cambiaron significativamente durante el almacenamiento ($\alpha = 0,05$) se presentan en la **Figura 4.5**. Las intensidades de color para las muestras MT-CoP disminuyeron en forma significativa entre el día 0 y 60 posteriormente permaneciendo estables hasta final del almacenamiento (**Figura 4.5, A**). El color es un atributo muy importante a la hora de evaluar la aceptabilidad de un alimento por parte del consumidor (Chinma *et al.*, 2012). Las cubiertas comestibles con el agregado de extracto de té verde como antioxidante, Sabaghi *et al.* (2015) indicaron que a mayor proporción de extracto agregado, más oscura se volvía la superficie de nueces y menor era la aceptabilidad (menores puntajes) por parte de los jueces sensoriales. Esto sugiere que probablemente lo mismo puede ocurrir con las coberturas comestibles adicionadas con polifenoles de maní, las cuales debido al color más oscuro que otorgan al grano de maní podrían resultar menos aceptables por los consumidores. El resto de los tratamientos no mostraron diferencias significativas durante todo el periodo de almacenamiento para este atributo sensorial.

Las intensidades de los sabores cartón, oxidado y astringencia se incrementaron con el tiempo de almacenaje y presentaron diferencias estadísticamente significativas para la interacción tratamiento*tiempo. Larrauri *et al.* (2016a) también hallaron incrementos similares para los atributos cartón y oxidado en muestras de almendras recubiertas con distintas coberturas comestibles. Sin embargo, estos autores no encontraron diferencias significativas para el atributo astringencia durante el almacenaje. Para oxidado y cartón, ambos atributos relacionados con deterioro oxidativo y aparición de compuestos indeseables, MT-CN fue la muestra que sufrió el mayor el incremento de intensidad durante el periodo estudiado (desde 0 en el día 0 hasta 13,30 en el día 180, para oxidado; y desde 7,67 en el día 0 hasta 15,23 en el día 180, para cartón) (**Figura 4.5, B y C, respectivamente**).

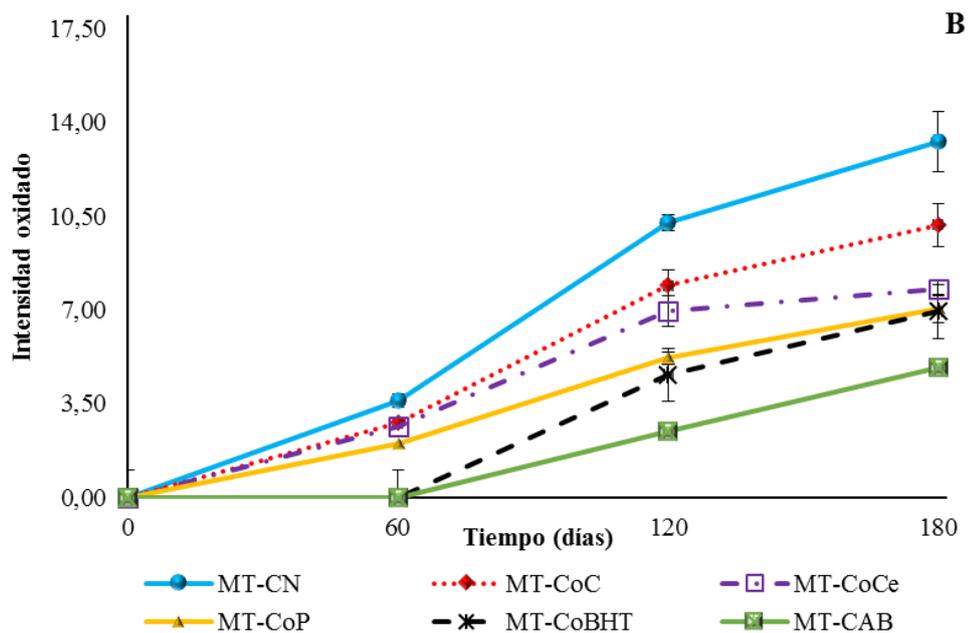
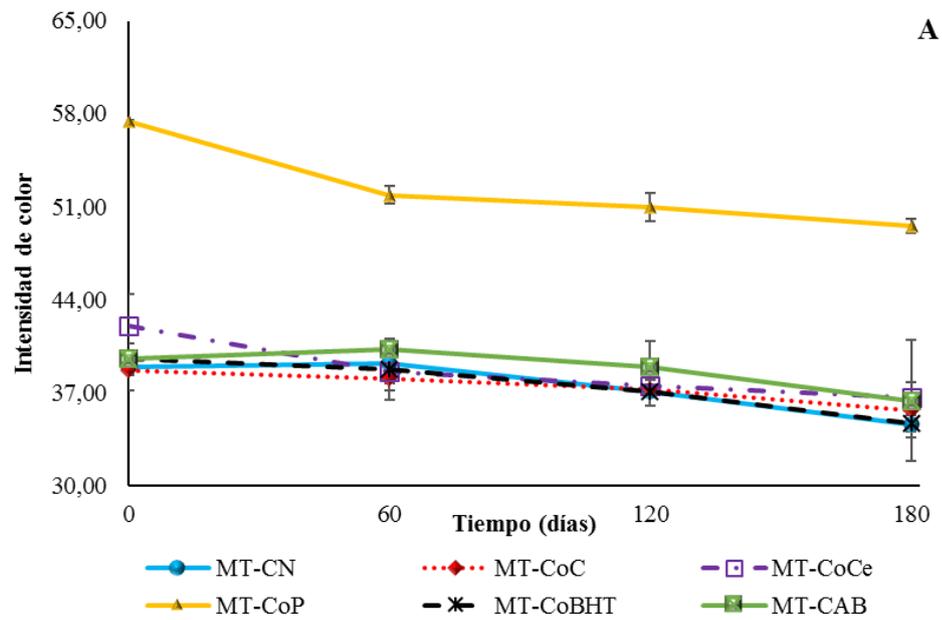
Para el resto de los tratamientos donde se aplicaron coberturas comestibles, el panel sensorial distinguió mayores intensidades de sabor oxidado y cartón durante el almacenamiento para CT-CoC en comparación con las muestras con cobertura y adición de antioxidantes (MT-CoP y MT-CoBHT). Éstas últimas no presentaron diferencias significativas entre sí, ni con el maní tostado almacenado en atmósfera modificada de alta barrera que hacia el final del almacenamiento, los valores encontrados fueron los más bajos

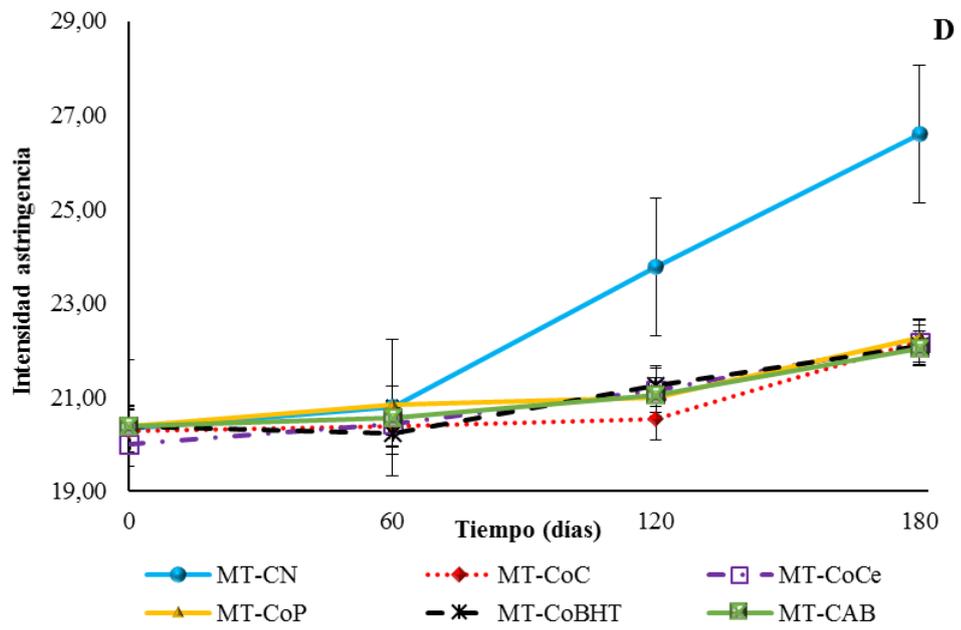
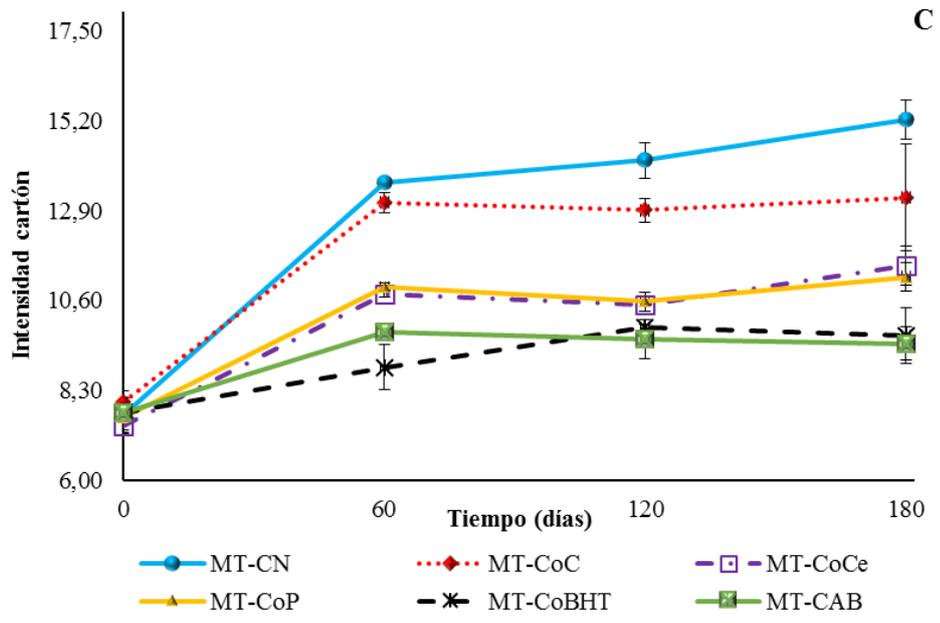
de todos los tratamientos. Los resultados encontrados se correlacionan con los resultados observados en el perfil de volátiles analizados en la sección anterior. Las muestras de maní recubiertas con películas comestibles con y sin el agregado de antioxidantes en atmósfera normal disminuyeron la aparición de sustancias de oxidación lipídica en igual medida que las muestras de maní almacenadas en envases alta barrera al vacío. Mientras que los granos de maní sin coberturas y almacenados en una atmósfera normal, no pudieron retardar el efecto deletéreo del oxígeno y la aparición de sabores desagradables provenientes de la oxidación lipídica. Resultados similares en la evaluación sensorial de maní tostado recubierto con películas comestibles de almidón y proteínas de soja fueron encontradas por Chinma *et al.* (2014).

Para el atributo astringencia, se observaron cambios significativos sólo para las muestras MT-CN que presentaron aumentos significativos a partir del día 60. Mientras tanto, el resto de los tratamientos no mostraron cambios en este atributo a lo largo del periodo analizado (**Figura 4.5, D**). Debido a que la astringencia es un atributo sensorial negativo, ya que causa una sensación de sequedad que es poco aceptable para consumidores de productos de maní. Es interesante destacar que las coberturas comestibles disminuyeron el incremento de la intensidad de este atributo negativo por parte de los jueces entrenados. Sin embargo, Zhao y McDaniel (2005) indicaron que cierta coberturas comestibles elaboradas con el polisacárido quitosano, pueden generar la aparición de astringencia en las muestras recubiertas con estas películas.

El atributo maní tostado disminuyó durante el tiempo estudiado, siendo este descenso más marcado para MT-CN que para el resto de las muestras (**Figura 4.5, E**). Este atributo sensorial está relacionado con productos frescos y ausencia de compuestos de oxidación desagradables. Las menores tasas de descenso en sus intensidades se registraron para las muestras con coberturas comestibles en comparación al maní tostado sin recubrimiento envasado en atmósfera normal. Este resultado indica que el recubrimiento cumplió una función de barrera y promovió el mantenimiento de la calidad sensorial de los granos de maní durante su almacenamiento. En contraste con estos resultados, Riveros *et al.* (2016) notaron mayores intensidades para el atributo maní tostado en tratamientos de girasol tostado sin recubrir en comparación a aquellos tratamientos con coberturas comestibles y aceites esenciales como antioxidantes. De esta manera concluyeron que el agregado de cobertura

comestible junto con la adición de aceites esenciales en calidad de antioxidantes naturales crea un nuevo atributo sensorial que puede enmascarar y afectar el sabor típico del tostado del producto final. El intenso aroma de los aceites esenciales usados generó un efecto de ocultamiento de los sabores de maní tostado en esos estudios. En la presente investigación, tanto el BHT como los polifenoles no aportaron ni sabores ni aromas que pudieran enmascarar el atributo maní tostado.





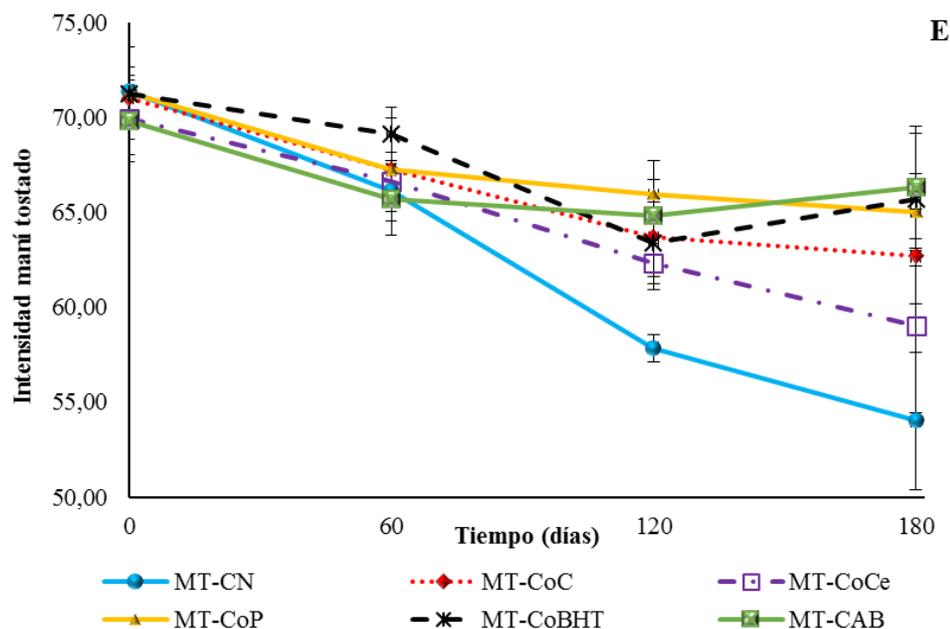


Figura 4.5. Cambios en la intensidad de algunos atributos sensoriales en los tratamientos de maní tostado durante 180 días de almacenamiento a 40 °C. **A. Color; B. Oxidado; C. Cartón; D. Astringencia; E. Maní tostado.**

Tratamientos: MT-CN = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera normal; MT-CAB = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera alta barrera al vacío; MT-CoC = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní; MT-CoCe = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní centrifugada; MT-CoP = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con tegumento de maní; MT-CoBHT = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con BHT.

Análisis de componente principales (ACP)

El ACP se llevó a cabo con el objetivo de comparar los distintos tratamientos aplicados sobre maní tostado con respecto a su capacidad para preservar la estabilidad química y sensorial de estos granos durante el almacenamiento. En la **Figura 4.6** se muestra el gráfico obtenido a partir de las 2 primeras componentes principales (CP) del ACP. Las dos primeras CP explicaron el 87,1% de la variabilidad total de los tratamientos durante los 180 días de almacenaje. Este porcentaje se considera adecuado para poder establecer correlaciones entre las variables. Las variables estudiadas fueron: IP, DC, TC, contenido de tocoferoles (α , β , γ y δ), volátiles (3-metilpiridina, 2,5-dimetilpirazina, hexanal, γ -valerolactona, 3-

metiltridecano y 4-cianobenzofenona) y los atributos sensoriales que presentaron diferencias significativas entre los tratamientos (color, oxidado, cartón, astringencia y maní tostado).

Las variables IP, DC, TC, sabor cartón, astringencia, sabor oxidado, hexanal, γ -valerolactona, 3-metiltridecano y 4-cianobenzofenona se ubicaron sobre el cuadrante derecho del gráfico (CP1) de ACP, lo que indicó una correlación positiva entre estos parámetros que a su vez se relacionan al deterioro de las muestras. Simultáneamente, estos parámetros se asociaron negativamente con color, maní tostado, los distintos tocoferoles y los volátiles 2,5-dimetilpirazina y 3-metilpiridina. Estas últimas variables, de acuerdo con lo mencionado en secciones anteriores, resultaron variables que tienen influencias positivas en la estabilidad del maní tostado. El tratamiento MT-CN se ubicó del lado derecho de la CP1 y por ello se correlacionó positivamente con las variables indicadoras de deterioro ubicadas en este cuadrante. En este caso se puede observar claramente que esta muestra presentó los mayores valores para los marcadores de oxidación lipídica (IP, DC, TC) mientras que los tocoferoles α - y γ - fueron los que mayor descomposición sufrieron ya que se observa una buena correlación negativa entre MT-CN y estos antioxidantes. Esto indica que el aceite de este grano fue el que mayor oxidación sufrió a lo largo del almacenamiento con mayores pérdidas en su calidad sensorial. Las muestras MT-CAB, MT-CoP, MT-CoBHT y MT-CoCe se ubicaron en el lado opuesto a las variables indicadoras de deterioro, en el cuadrante izquierdo junto con las variables relacionadas con la estabilidad química y sensorial. Esto indica que estas muestras se correlacionaron negativamente con las variables de deterioro, es decir, sufrieron un menor deterioro de sus parámetros de calidad durante el almacenamiento. Estas correlaciones fueron confirmadas mediante análisis de los coeficientes de correlación de Pearson.

Mediante la visualización de la **Figura 4.6**, puede observarse que las muestras MT-CoP y MT-CoBHT se encontraron más a la izquierda con respecto a los tratamientos MT-CoCe y a MT-CoC. Esto evidencia que, para el sentido multivariado, el agregado de antioxidantes naturales (tegumento de maní) o sintéticos (BHT) a las coberturas comestibles promovió una mayor estabilidad química y sensorial del maní tostado, con respecto a las muestras de maní con cobertura comestible sola.

Previos autores también indicaron correlaciones positivas o negativas entre las variables químicas y sensoriales para maní tostado. Por ejemplo, Wang *et al.* (2017a) indicaron que la 2,5-dimetilpirazina presenta una importante correlación positiva con el sabor a maní tostado mientras que aldehídos como nonanal, octanal y hexanal presentan relaciones positivas con el sabor oxidado para muestras de maní tostado. Además, Wei *et al.* (2015) destacaron las correlaciones positivas existentes entre los indicadores de oxidación lipídica como el IP, ciertos volátiles y atributos sensoriales obtenidos a partir del análisis de dichos volátiles usando la tecnología de nariz electrónica.

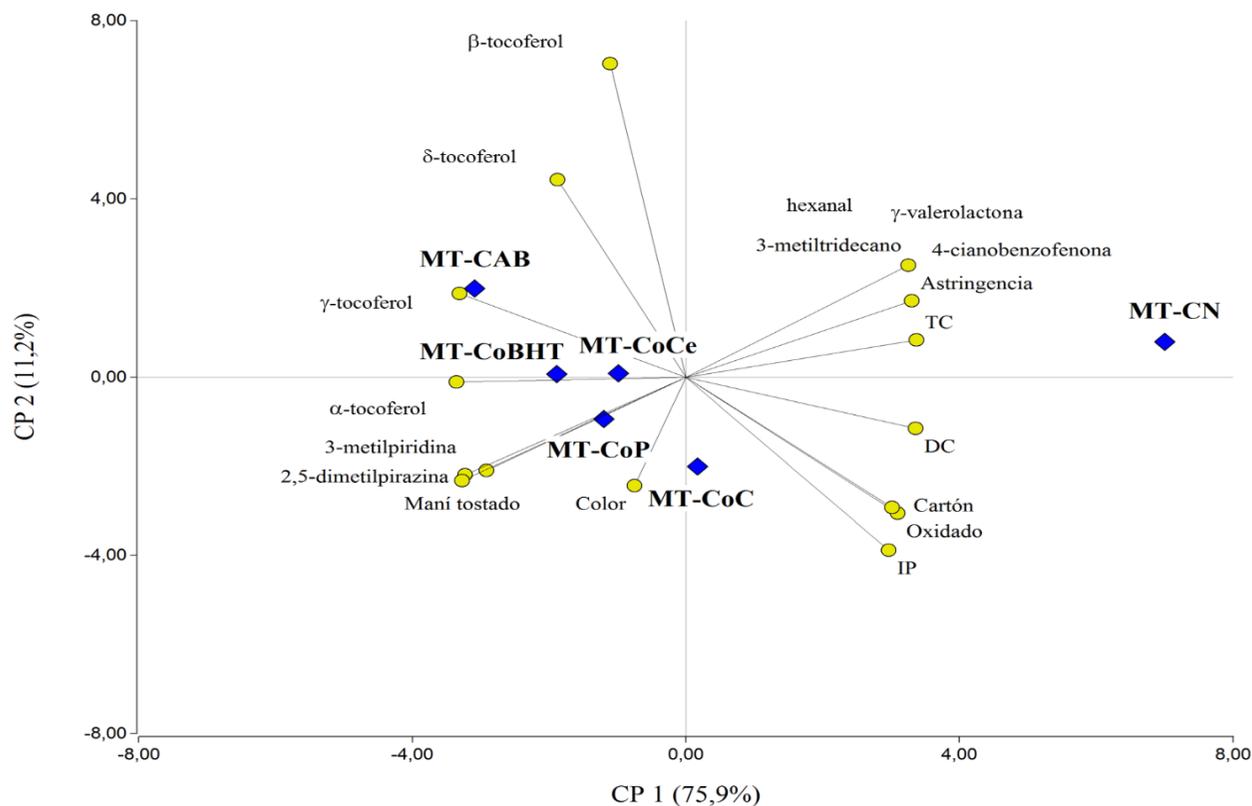


Figura 4.6. Gráfico de coordenadas de la primera y segunda componentes del análisis de componentes principales. Variables: índice de peróxidos (IP), dienos conjugados (DC), trienos conjugados (TC), contenido de tocoferoles, volátiles (3-metilpiridina, 2,5-dimetilpirazina, hexanal, γ -valerolactona, 3-metiltridecano y 4-cianobenzofenona), oxidado, cartón, astringencia y maní tostado. Tratamientos: MT-CN = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera normal; MT-CAB = maní tostado sin recubrimiento en atmósfera alta barrera al vacío; MT-CoC = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní; MT-CoCe = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní centrifugada; MT-CoP = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con tegumento de maní; MT-CoBHT = maní tostado recubierto con cobertura en base a harina de maní suplementada con BHT.

CONCLUSIONES

La utilización de coberturas comestibles a base de harina de maní deslipidizada enriquecida con antioxidantes y aplicadas sobre granos de maní tostado permite retardar los procesos de peroxidación lipídica, mejorando las propiedades sensoriales y extendiendo la vida útil de este producto con respecto al maní tostado sin coberturas y envasados en atmósfera normal.

El uso de envases con materiales de baja permeabilidad al oxígeno y la aplicación de tecnologías de atmósfera modificada (vacío), si bien mejora los efectos de protección de la calidad química y sensorial de los granos de maní tostado, aumentan los costos de producción y envasado. Asimismo, la demanda de los consumidores por productos de origen natural biodegradables que promuevan el desarrollo sustentable como parte de la cadena de valor en los sistemas de producción, convierte a las coberturas comestibles en una alternativa para la industria, que actúa como una barrera frente al oxígeno y permite el uso de materiales amigables con el medio ambiente, más accesibles y que evitan la contaminación.

BIBLIOGRAFÍA

- Aguirre A., Borneo R. and León A.E. 2011. Properties of triticale flour protein based films. *LWT - Food Science and Technology* 44: 1853–1858.
- Alaiz M., Navarro J.L., Girón J. and Vioque E. 1992. Amino acid analysis by high-performance liquid chromatography after derivatization with diethyl ethoxymethylenemalonate. *Journal of Chromatography A* 591: 181–186.
- AOAC. 2010. Official methods of analysis of the AOAC. Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, USA,.
- AOCS Standard Procedure Ba 6a-05. 2017. Crude Fiber Analysis in Feeds - Filter Bag Technique (for A200 and A200I). In: *Official Methods and Recommended Practices of the AOAC*. 7th ed. The American Oil Chemists' Society. IL, USA.
- Asensio C.M., Grosso N.R. and Juliani R.H. 2015. Quality preservation of organic cottage cheese using oregano essential oils. *LWT - Food Science and Technology* 60: 664–671.
- Atarés L., Pérez-Masiá R. and Chiralt A. 2011. The role of some antioxidants in the HPMC film properties and lipid protection in coated toasted almonds. *Journal of Food Engineering* 104: 649–656.
- Berk Z. 2013. *Food Process Engineering and Technology* Taylor, S. L. (ed.). Elsevier Inc., 259-277 pp.
- Bodbodak S. and Rafiee Z. 2016. Recent trends in active packaging in fruits and vegetables. Elsevier Inc., 77-125 pp.
- Borneo R., Alba N. and Aguirre A. 2016. New films based on triticale flour: Properties and effects of storage time. *Journal of Cereal Science* 68: 82–87.
- CAA. 2014. Capítulo XVIII, Aditivos alimentarios. Código Alimentario Argentino. ANMAT, Ministerio de Salud, Argentina. Publicado en internet, disponible en: http://www.anmat.gov.ar/alimentos/normativas_alimentos_caa.asp. Activo julio 2017.
- Calhoun S. 2013. Improving the quality and safety of peanuts. In: *Improving the Safety and Quality of Nuts*. Harris, L. (ed.). Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, pp. 330–349.
- Chang A.S., Sreedharan A. and Schneider K.R. 2013. Peanut and peanut products: A food safety perspective. *Food Control* 32: 296–303.
- Chinma C.E., Ariahu C.C. and Abu J.O. 2012. Development and characterization of cassava starch and soy protein concentrate based edible films. *International Journal of Food*

- Science and Technology 47: 383–389.
- Chinma C.E., Ariahu C.C. and Abu J.O. 2014. Shelf Life Extension of Toasted Groundnuts through the Application of Cassava Starch and Soy Protein-Based Edible Coating. *Nigerian Food Journal* 32: 133–138.
- Chun J., Lee J. and Eitenmiller R.R. 2005. Vitamin E and Oxidative Stability During Storage of Raw and Dry Roasted Peanuts Packaged under Air and Vacuum. *Journal of Food Science* 70: C292–C297.
- Dhital R., Joshi P., Becerra-Mora N., Umagiliyage A., Chai T., Kohli P. and Choudhary R. 2017. Integrity of edible nano-coatings and its effects on quality of strawberries subjected to simulated in-transit vibrations. *LWT - Food Science and Technology* 80: 257–264.
- Di Rienzo J.A., Casanoves F., Balzarini M.G., Gonzalez L., Tablada M. and Robledo C.W. 2016. InfoStat, versión 2016. Grupo InfoStat. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad Nacional de Córdoba. Argentina.
- Duncan T. V. 2011. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science* 363: 1–24.
- Elisia I., Young J.W., Yuan Y. V. and Kitts D.D. 2013. Association between tocopherol isoform composition and lipid oxidation in selected multiple edible oils. *Food Research International* 52: 508–514.
- Embuscado M.E. 2015. Spices and herbs: Natural sources of antioxidants - A mini review. *Journal of Functional Foods* 18: 811–819.
- Fabra M.J., Hambleton A., Talens P., Debeaufort F. and Chiralt A. 2011. Effect of ferulic acid and α -tocopherol antioxidants on properties of sodium caseinate edible films. *Food Hydrocolloids* 25: 1441–1447.
- Fennema O.R. 2008. *Food Chemistry*, 3rd. Fennema, O. R. (ed.). Marcel Dekker, Inc., New York, 1069 pp.
- Fortunati E., Puglia D., Armentano I., Valdés A., Ramos M., Juárez N., Garrigós M.C. and Kenny J.M. 2017. Multifunctional antimicrobial nanocomposites for food packaging applications. Elsevier Inc., 265-303 pp.
- Gayol M.F., Pramparo M.C., Nepote V., Fernandez H. and Grosso N.R. 2013. Optimization of the protein concentration process from residual peanut oil-cake. *Grasas y Aceites* 64:

489–496.

- Gómez-Estaca J., López-de-Dicastillo C., Hernández-Muñoz P., Catalá R. and Gavara R. 2014. Advances in antioxidant active food packaging. *Trends in Food Science and Technology* 35: 42–51.
- Haq M.A. and Hasnain A. 2014. Antioxidant containing gum cordia coatings for control of peanut oxidation. *Journal of Food Processing and Preservation* 38: 896–904.
- Kang H.J., Kim S.J., You Y.S., Lacroix M. and Han J. 2013. Inhibitory effect of soy protein coating formulations on walnut (*Juglans regia* L.) kernels against lipid oxidation. *LWT - Food Science and Technology* 51: 393–396.
- Kim J.Y., Kim M.J. and Lee J. 2014. Role of moisture on the lipid oxidation determined by D2O in a linoleic acid model system. *Food Chemistry* 146: 134–140.
- Larrauri M., Demaría M.G., Ryan L.C., Asensio C.M., Grosso N.R. and Nepote V. 2016. Chemical and Sensory Quality Preservation in Coated Almonds with the Addition of Antioxidants. *Journal of Food Science* 81: S208–S215.
- Larrauri M., Zunino M.P., Zygadlo J.A., Grosso N.R. and Nepote V. 2016. Chemical characterization and antioxidant properties of fractions separated from extract of peanut skin derived from different industrial processes. *Industrial Crops and Products* 94: 964–971.
- Li C., Zhu W., Xue H., Chen Z., Chen Y. and Wang X. 2015. Physical and structural properties of peanut protein isolate-gum Arabic films prepared by various glycation time. *Food Hydrocolloids* 43: 322–328.
- Li J.H., Miao J., Wu J.L., Chen S.F. and Zhang Q.Q. 2014. Preparation and characterization of active gelatin-based films incorporated with natural antioxidants. *Food Hydrocolloids* 37: 166–173.
- Ling B., Zhang B., Li R. and Wang S. 2016. Nutritional Quality, Functional Properties, Bioactivity, and Microstructure of Defatted Pistachio Kernel Flour. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society* 93: 689–699.
- Liu X.J., Jin Q.Z., Liu Y.F., Huang J.H., Wang X.G., Mao W.Y. and Wang S.S. 2011. Changes in volatile compounds of peanut oil during the roasting process for production of aromatic roasted peanut oil. *Journal of Food Science* 76: 404–412.
- Martelli S.M., Motta C., Caon T., Alberton J., Bellettini I.C., do Prado A.C.P., Barreto P.L.M. and Soldi V. 2017. Edible carboxymethyl cellulose films containing natural

- antioxidant and surfactants: α -tocopherol stability, in vitro release and film properties. *LWT - Food Science and Technology* 77: 21–29.
- Mate J.I. and Krochta J.M. 1998. Oxygen uptake model for uncoated and coated peanuts. *Journal of Food Engineering* 35: 299–312.
- Noshirvani N., Ghanbarzadeh B., Mokarram R.R. and Hashemi M. 2017. Novel active packaging based on carboxymethyl cellulose-chitosan -ZnO NPs nanocomposite for increasing the shelf life of bread. *Food Packaging and Shelf Life* 11: 106–114.
- Pérez L.M., Piccirilli G.N., Delorenzi N.J. and Verdini R.A. 2016. Effect of different combinations of glycerol and/or trehalose on physical and structural properties of whey protein concentrate-based edible films. *Food Hydrocolloids* 56: 352–359.
- Powell J. 2004. Evaluation of Initial Flavor Fade in Roasted Peanuts using Sensory Analysis, Gas Chromatography-Olfactometry, Gas Chromatography-Flame Ionization Detection and Chemosensory Techniques, PhD thesis. Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA.
- Reddy N., Chen L. and Yang Y. 2013. Thermoplastic films from peanut proteins extracted from peanut meal. *Industrial Crops and Products* 43: 159–164.
- Riveros C.G., Mestrallet M.G., Quiroga P.R., Nepote V. and Grosso N.R. 2013. Preserving sensory attributes of roasted peanuts using edible coatings. *International Journal of Food Science & Technology* 48: 850–859.
- Riveros C.G., Nepote V. and Grosso N.R. 2016. Thyme and basil essential oils included in edible coatings as a natural preserving method of oilseed kernels. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 96: 183–191.
- Rossi M., Alamprese C. and Ratti S. 2007. Tocopherols and tocotrienols as free radical-scavengers in refined vegetable oils and their stability during deep-fat frying. *Food Chemistry* 102: 812–817.
- Sabaghi M., Maghsoudlou Y., Khomeiri M. and Ziaifar A.M. 2015. Active edible coating from chitosan incorporating green tea extract as an antioxidant and antifungal on fresh walnut kernel. *Postharvest Biology and Technology* 110: 224–228.
- Sessini V., Arrieta M.P., Kenny J.M. and Peponi L. 2016. Processing of edible films based on nanoreinforced gelatinized starch. *Polymer Degradation and Stability* 132: 157–168.
- Shahidi F. and Ambigaipalan P. 2015. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects - A review. *Journal of Functional Foods*

- 18: 820–897.
- Shi X., Davis J.P., Xia Z., Sandeep K.P., Sanders T.H. and Dean L.O. 2017. Characterization of peanuts after dry roasting, oil roasting, and blister frying. *LWT - Food Science and Technology* 75: 520–528.
- Su J., Chen J., Liao S., Li L., Zhu L. and Chen L. 2012. Composition and biological activities of the essential oil extracted from a novel plant of *Cinnamomum camphora* Chvar. Borneol. *Journal of Medicinal Plants Research* 6: 3487–3494.
- Teixeira B., Marques A., Pires C., Ramos C., Batista I., Saraiva J.A. and Nunes M.L. 2014. Characterization of fish protein films incorporated with essential oils of clove, garlic and origanum: Physical, antioxidant and antibacterial properties. *LWT - Food Science and Technology* 59: 533–539.
- Teng Z., Luo Y. and Wang Q. 2012. Nanoparticles synthesized from soy protein: Preparation, characterization, and application for nutraceutical encapsulation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60: 2712–2720.
- Toomer O.T. 2017. Nutritional Chemistry of the Peanut (*Arachis hypogaea*). *Food Science and Nutrition* 8398: 1–47.
- Tzschoppe M., Haase H., Höhnisch M., Jaros D. and Rohm H. 2016. Using ion mobility spectrometry for screening the autoxidation of peanuts. *Food Control* 64: 17–21.
- USDA. 2017. United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service. Nutrient database for standard reference. Disponible en: <https://ndb.nal.usda.gov/ndb/search/list>. Activo julio 2017.
- Valderrama Solano A.C. and Rojas de Gante C. 2014. Development of biodegradable films based on blue corn flour with potential applications in food packaging. Effects of plasticizers on mechanical, thermal, and microstructural properties of flour films. *Journal of Cereal Science* 60: 60–66.
- Venkatachalan M. and Sathe S.K. 2006. Chemical composition of selected edible nut seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54: 4705–4714.
- Wang S., Adhikari K. and Hung Y.-C. 2017. Acceptability and Preference Drivers of Freshly Roasted Peanuts. *Journal of Food Science* 82: 174–184.
- Wei Z., Wang J. and Zhang W. 2015. Detecting internal quality of peanuts during storage using electronic nose responses combined with physicochemical methods. *Food Chemistry* 177: 89–96.

- WHO. 2007. Report of a joint WHO/FAO/UNU expert consultation. Protein and amino acid requirements in human nutrition. WHO technical report series no. 935. WHO, Geneva.
- Wilkin J.D., Ashton I.P., Fielding L.M. and Tatham A.S. 2014. Storage Stability of Whole and Nibbed, Conventional and High Oleic Peanuts (*Arachis hypogaea* L.). Food and Bioprocess Technology 7: 105–113.
- Wu H., Wang Q., Ma T. and Ren J. 2009. Comparative studies on the functional properties of various protein concentrate preparations of peanut protein. Food Research International 42: 343–348.
- Yu J., Ahmedna M. and Goktepe I. 2007. Peanut protein concentrate: Production and functional properties as affected by processing. Food Chemistry 103: 121–129.
- Zhao Y. and McDaniel M. 2005. Sensory quality of foods associated with edible film and coating systems and shelf-life extension. Innovations in Food Packaging 434–453.

CAPITULO V

CONCLUSIONES GENERALES

El estudio realizado en el presente trabajo de tesis brindó aportes sobre el comportamiento de los parámetros químicos, microbiológicos y sensoriales de maní sometido a distintas condiciones de envasado y almacenamiento. De esta manera permitió establecer aquella combinación de condiciones que mejor preservan las cualidades particulares de este producto y prolongan su vida útil.

Debido a que el maní crudo es la materia prima esencial para la elaboración de distintos derivados alimenticios, resultó de interés el estudio de los cambios oxidativos, microbiológicos y sensoriales durante su transporte y posterior almacenamiento para identificar, por un lado, aquellas condiciones que promueven un mayor deterioro del grano durante la cadena de comercialización y, por otro lado, detectar aquellas que facilitan la obtención de derivados que conserven una alta calidad global del producto fresco hasta la llegada al consumidor. De esta experiencia se pueden resumir las siguientes conclusiones:

- ❖ En el estudio de simulación de las condiciones extremas de transporte de maní crudo pudo observarse que cuando éste es sometido a temperaturas extremas durante el transporte (40 °C) las muestras pierden humedad tanto en envases aireados como en envases de alta barrera al vacío. Sin embargo, la menor permeabilidad al agua de los envases de alta barrera permite que el maní se mantenga con una humedad adecuada durante el almacenamiento.
- ❖ El maní crudo envasado en bolsas de alta barrera al vacío exhibe una mejor resistencia a la oxidación lipídica con respecto al maní crudo envasado en bolsas de polipropileno aireada debido, principalmente, a la menor permeabilidad al oxígeno en los envases de alta barrera y, además, al efecto protector de la humedad en los granos con respecto a las muestras envasadas en bolsas ventiladas.
- ❖ Debido a la mayor humedad en las bolsas plásticas de alta barrera, el índice de acidez es mayor para las muestras almacenadas en estos envases, con respecto a las muestras almacenadas en bolsas aireadas.

- ❖ En la presente investigación, las bolsas plásticas de alta barrera al vacío conservan el perfil de ácidos grasos del producto fresco por un periodo de tiempo más prolongado con respecto al envase de polipropileno ventilado.
- ❖ Todos los tocoferoles presentan una mayor tasa de degradación en las muestras de maní envasadas en bolsas de polipropileno con respecto a las muestras envasadas en bolsas de plástico bajo vacío. La mejor conservación de tocoferoles en estas últimas muestras les permite mantener una mayor actividad antioxidante con respecto al maní envasado en bolsas de polipropileno aireado, lo que resulta en una menor producción de marcadores de oxidación.
- ❖ En el ensayo de compuestos volátiles, aparecieron compuestos marcadores de deterioro como los hidrocarburos. Sin embargo, las bolsas de alta barrera bajo vacío conservan el maní crudo con un mejor perfil de volátiles que las bolsas de polipropileno aireadas.
- ❖ La calidad sensorial del maní crudo se conserva en mejor medida en las bolsas de alta barrera al vacío debido a que, por un lado, el atributo sabor cartón, se incrementó en mayor medida para las muestras envasadas en bolsas aireadas. Debido a que este atributo está relacionado con la oxidación de los lípidos, estos resultados indican que el envase de alta barrera al vacío efectivamente retarda la oxidación lipídica de maní crudo, mientras que las reacciones de deterioro lipídico continúan en las bolsas aireadas como se observa en los indicadores oxidativos. Además, el atributo maní tostado, que es un indicador de la conservación del típico sabor tostado muy apreciado por los consumidores, se mantiene en mejor medida en las bolsas de alta barrera.
- ❖ La calidad microbiológica de los granos de maní no se vio prácticamente afectada durante los ensayos debido a que la humedad del grano en los diferentes tratamientos evaluados se mantuvo por debajo del 10% que es considerada como humedad segura para evitar contaminación microbiana.
- ❖ En el estudio de simulación de condiciones de almacenamiento en destino, se observa que la combinación de un material de alta barrera al vacío y las bajas temperaturas

(10 °C), enlentecen las reacciones de deterioro oxidativo, las pérdidas de nutrientes como los ácidos grasos insaturados y los polifenoles, y conserva la calidad sensorial del maní crudo durante un periodo de tiempo prolongado en comparación al almacenamiento en atmósfera normal y a temperatura ambiente.

Durante el transporte de maní crudo y debido a que se atraviesan climas muy variados hasta la llegada a destino, es muy difícil controlar la temperatura del entorno. Ésta puede alcanzar valores muy altos como los utilizados en este ensayo para simular esas condiciones extremas de transporte (40 °C). En este contexto, una de las principales vías para disminuir el deterioro del producto es utilizar envases que puedan actuar como barrera frente a las condiciones externas. Si bien el tipo de envase actualmente usado para el transporte y almacenamiento de maní crudo incluye materiales de polipropileno aireado, esta investigación permitió la comparación entre los efectos producidos por este tipo de envases y otro envase producido con materiales de alta barrera envasado al vacío. Así, se pretende aportar resultados que evidencien las ventajas del reemplazo de los materiales aireados actuales por materiales de alta barrera como el etilen-vinil-alcohol (EVOH) bajo vacío y motiven su utilización por parte de la industria manisera como una alternativa rentable que prolonga la vida útil y conserva en mejor medida, las propiedades químicas y sensoriales del maní.

Fomentar el uso de materiales que conservan la estabilidad química y sensorial en el transporte y disminuir las temperaturas durante el almacenamiento de maní crudo evitará, en última instancia, el rechazo en los lotes cuando llegan a destino y así contribuirá al posicionamiento de Argentina en el mercado mundial con productos de maní de mejor calidad global.

Debido a que el maní tostado es una de las principales formas de consumo de maní, pero, además, mucho más susceptible al deterioro oxidativo con respecto a maní crudo, se decidió evaluar la estabilidad química de maní tostado también en envases de alta barrera al vacío y condiciones aceleradas de almacenamiento (40 °C) y, además, comparar los resultados con el efecto producido por la utilización de coberturas comestibles de origen natural sobre la vida útil de estos derivados. El maní es uno de los alérgenos alimentarios más potentes y para evitar la contaminación cruzada con alérgenos provenientes de otras semillas o granos,

las coberturas comestibles destinadas al recubrimiento del maní tostado fueron elaboradas en base a maní. De esta experiencia se pudo concluir que:

- ❖ El método usado para la obtención de la harina de maní para elaborar las coberturas comestibles permite aumentar el contenido de proteínas y de carbohidratos con respecto al grano del cual se parte, pero evitó la purificación posterior, lo cual permite una disminución de costos y un proceso de elaboración más simple y rápido con respecto a la purificación para la producción de aislados proteicos.
- ❖ Las muestras control sin recubrimiento envasadas en bolsas plásticas de alta barrera al vacío, mantienen los indicadores de oxidación siempre por debajo de los valores hallados para los granos recubiertos en atmósfera normal. Sin embargo, los resultados para los granos de maní tostado con la aplicación de coberturas comestibles demuestran que éstas efectivamente actúan como una barrera frente al oxígeno, particularmente en las coberturas activas con la incorporación de antioxidantes, dado que sus efectos en la protección de los granos frente a la peroxidación son mayores que los tratamientos con cobertura sola, lo cual indica que mediante la adición de estas sustancias se obtiene un efecto positivo en la protección del maní frente al deterioro químico.
- ❖ Los tocoferoles presentan una menor tasa de descomposición para las muestras almacenadas en envases de alta barrera al vacío, sin embargo, un importante hallazgo es que las coberturas comestibles permiten retardar la tasa de degradación de estos tocoferoles, con respecto a las muestras control envasadas en atmósfera normal. De las muestras recubiertas, aquellas a las que se adicionaron antioxidantes naturales y sintéticos, tuvieron menores velocidades de deterioro en sus tocoferoles a lo largo del tiempo estudiado.
- ❖ Se hallaron volátiles indicadores de producto fresco como piridinas y pirazinas que se producen durante el proceso de tostado y su descomposición se relaciona con las pérdidas del sabor tostado típico. En el maní tostado sin cubierta comestible envasada en material de alta barrera al vacío, estos compuestos se logran mantener casi estables a lo largo del almacenamiento. Las mismas tendencias tienen granos recubiertos con cobertura y adicionados con antioxidantes. Mientras tanto, aquellas muestras con

cobertura comestible, sola envasadas en atmósfera normal, conservan mayores valores durante el almacenaje con respecto al maní tostado sin recubrimiento en atmósfera normal. Hacia el final del almacenamiento aparecen productos volátiles de la oxidación de los ácidos grasos como hexanal, lactonas, cetonas e hidrocarburos, especialmente en muestras sin recubrimiento. Estos resultados indican que las coberturas comestibles ejercen un efecto protector sobre aquellos volátiles indicadores de producto fresco en tanto que evitan a aparición de volátiles de descomposición. Asimismo, las coberturas comestibles a las que se les incorporó antioxidantes naturales y sintéticos promueven mejores resultados en la calidad de volátiles de los granos de maní.

- ❖ La calidad sensorial de las muestras de maní recubiertas con películas comestibles con la adición de antioxidantes se conserva mejor en comparación a los granos con cobertura sola y más aún a aquellos sin cobertura comestible. A su vez, los resultados revelan una calidad sensorial semejante a granos de maní tostado envasados en atmósfera de alta barrera al vacío.

Debido a que la harina de maní proveniente de la torta o *expeller* de maní es un producto utilizado actualmente para la nutrición animal, la elaboración de coberturas comestibles a partir de esta harina le agrega valor al producto y puede promover el desarrollo de la industria manisera. Además, los resultados indican que las coberturas comestibles elaboradas con biopolímeros naturales aplicadas sobre maní tostado preservan la estabilidad química y sensorial en mejor medida que los granos tostados sin recubrir envasados en atmósfera normal constituyendo una alternativa a la utilización de materiales de alta barrera sintéticos que son muy costosos y no son amigables con el desarrollo sustentable en el medio ambiente. Mas aún, aquellas coberturas activas adicionadas con antioxidantes sintéticos y naturales promueven mejoras en la calidad química y sensorial del maní. Dado que las diferencias en los efectos producidos por la adición de estos dos tipos de antioxidantes sobre la estabilidad de los granos tostados de maní no son muy marcadas, los antioxidantes sintéticos pueden ser sustituidos por aquellas sustancias naturales con capacidad antioxidante que agregan aún mayor valor al producto porque disminuyen los posibles efectos nocivos sobre la salud que puedan tener las sustancias sintéticas y promueven la utilización de subproductos y desechos

de las industrias del maní, como es el tegumento que se acumula del procesamiento del grano blanchado.