



# Oxidación del aceite de girasol durante el almacenamiento

## Resumen:

En este trabajo se estudia el deterioro oxidativo sufrido durante el almacenamiento de distintos aceites crudos de girasol, obtenidos por prensado y extracción con solvente, en función de la temperatura y disponibilidad de oxígeno. Se analizó el deterioro oxidativo a través de distintas técnicas analíticas y cromatográficas, que permiten determinar los cambios físico-químicos producidos y/o los productos formados en las distintas etapas de oxidación: índice de peróxidos, de *p*-anisidina, ácidos grasos libres, cambio de peso, contenido total y distribución de compuestos polares y composición de ácidos grasos. El aceite de extracción presentó una mayor estabilidad oxidativa que el de prensado. El deterioro resultó fuertemente dependiente de la temperatura, la disponibilidad de oxígeno y la relación superficie/volumen de la muestra. Se desarrolló un modelo cinético de dos reacciones en serie para representar la velocidad de reacción en términos del índice de peróxidos. Las constantes de velocidad de reacción y su dependencia con la temperatura se evaluaron por regresión no lineal. Finalmente, se encontró una buena correlación entre el índice de peróxidos y el porcentaje de compuestos polares o de triglicéridos oxidados.

## Abstract:

*Effects of temperature and oxygen concentration on oxidative deterioration during storage of crude sunflower oils, obtained by pressing and solvent extraction, were studied.*

*Oxidation was monitored through several analytical and chromatographic methods that determine chemical and physical changes or analyze specific oxidation compounds at different stages of the process: peroxide value, *p*-anisidine value, free fatty acids, weight gain, total content and distribution of polar compounds, and composition of fatty acids. Extraction oil showed a higher oxidative stability than pressed oil. Oxidative deterioration was strongly dependent on temperature, oxygen availability, and the ratio of exposed surface to sample volume. A kinetic model of two series reactions was developed to represent oxidation rate in terms of peroxide value, the reaction rate constants and their temperature dependence being evaluated by nonlinear regression.*

*Finally, good correlations between the percentage of polar compounds or oxidized triglyceride monomers and the peroxide value were found.*



**Palabras claves:** Aceite de girasol, autooxidación, compuestos polares, cromatografía HPSEC, disponibilidad de oxígeno, efecto de la temperatura, índice de peróxido, velocidad de oxidación.



**Key words:** Sunflower oil, autooxidation, polar compounds, HPSEC chromatography, oxygen availability, the effect of temperature, peroxide value, oxidation velocity.

PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino Carindanga km. 7, 8000 Bahía Blanca, Argentina.  
T E: (54-291) 4861700, Fax: (54-291) 4861600, E-mail: acarell@plapiqui.edu.ar

## • Introducción

Los aceites crudos de girasol son obtenidos por prensado mecánico o extracción con hexano y posterior desgomado con agua. La mayoría de estos aceites son almacenados en tanques y/o transportados en barcos, quedando expuestos a fluctuaciones de temperatura durante largos periodos de tiempo antes de ser refinados. La autooxidación o rancidez oxidativa es una de las causas principales de pérdida

de calidad de los aceites crudos y refinados durante el almacenamiento. La estabilidad oxidativa y el deterioro de los aceites dependen de la composición inicial, concentración de compuestos minoritarios con características antioxidantes y prooxidantes, grado de procesamiento y condiciones de conservación. La degradación oxidativa tiene como consecuencia la aparición de olores y sabores característicos del desarrollo de rancidez que disminuyen la aceptabilidad de los

aceites, afectando negativamente la calidad organoléptica y nutricional de los mismos.

El mecanismo de autooxidación de los lípidos insaturados es un proceso catalítico que transcurre a través de la formación de radicales libres, e incluye la formación de hidroperóxidos y reacciones posteriores de oxidación, descomposición y polimerización. Como resultado de esta serie de reacciones se origina una

compleja mezcla de productos intermedios y finales (1-4). Dicho mecanismo de oxidación lipídica cambia significativamente a temperaturas elevadas y depende fuertemente de la disponibilidad de oxígeno. Debido a esto se pueden obtener marcadas diferencias en la velocidad de deterioro y estabilidad oxidativa dependiendo de las condiciones de análisis. Existen varios métodos disponibles para evaluar la oxidación de los lípidos, los que pueden ser usados para monitorear las propiedades organolépticas o cambios físicos y químicos en el aceite (2-6). Los métodos existentes se pueden clasificar en aquellos que miden cambios primarios y los que miden cambios secundarios. Los cambios en los productos de oxidación primarios se miden a través del índice de peróxidos (PV), ganancia de peso, pérdida de ácidos grasos insaturados, índice de dienos conjugados y otros. Entre los métodos más utilizados para evaluar los cambios secundarios pueden mencionarse el índice de p-anisidina (AV), el test del ácido tiobarbitúrico, así como técnicas cromatográficas que permiten analizar compuestos específicos de la oxidación. Sin embargo, no existe un método único que permita la evaluación del deterioro durante todo el proceso oxidativo y normalmente se requiere una combinación de distintas técnicas analíticas (2-4). Algunos de estos métodos han sido utilizados para evaluar la estabilidad y oxidación de los aceites de girasol refinados (7-11), pero poco se sabe sobre el comportamiento de los aceites de girasol crudos.

En los últimos años, se ha utilizado una metodología analítica basada en la combinación de cromatografía de "adsorción y exclusión por tamaño" para estudiar la alteración en los aceites de fritura, la calidad de los aceites refinados y los compuestos de oxidación en grasas y alimentos (12-17). Dicha metodología proporciona un mejor conocimiento de la alteración termooxidativa de los lípidos, permitiendo la evaluación conjunta de los compuestos iniciales y de descomposición a través de la determinación de monómeros de triglicéridos oxidados y dímeros de triglicéridos. El método se ha empleado exitosamente para evaluar

cambios en los aceites de girasol refinados durante la autooxidación (14), procesamiento o refinado (15), calentamiento convencional y de microondas (17) y fritura (13). Por el contrario, son escasas las aplicaciones que analizan alteraciones durante la extracción y almacenamiento de aceites crudos.

El objetivo fundamental de este trabajo fue estudiar el deterioro oxidativo durante el almacenamiento de distintos aceites crudos de girasol, obtenidos por prensado y extracción con solvente, usando diferentes métodos y analizando la influencia de la composición, temperatura y concentración de oxígeno.

### • Procedimientos experimentales

#### *Desarrollo de experiencias de almacenamiento.*

Se utilizaron distintas muestras de aceite crudo de girasol, desgomadas industrialmente con agua y obtenidas por prensado o por extracción con hexano (P y E). Se realizaron experiencias de almacenamiento en estufa a distintas temperaturas, utilizando frascos de vidrio color caramelo de 100 ml y aproximadamente 12,5 cm<sup>2</sup> de área expuesta a la atmósfera. Se trabajó a 30, 47 y 67 °C, con envases abiertos y cerrados (a y c), con diferentes cantidades de aceite o en atmósfera de nitrógeno. Las cantidades de aceite usadas en frascos cerrados (22,5; 45 y 90 g de aceite) proporcionaron relaciones volumétricas aire/aceite de 3,10; 1,06 y 0,03 respectivamente. Las muestras se retiraron periódicamente de la estufa y se conservaron a 5 °C bajo atmósfera de nitrógeno hasta su análisis.

Se utilizaron métodos oficiales de la AOCS (5) y IUPAC (6) para determinar la acidez o ácidos grasos libres (FFA) (IUPAC 2.201), índice de peróxidos (AOCS Cd 8-53), índice de p-anisidina (AOCS Cd 18-90), y contenido de fósforo total (AOCS Ca 12-55). El índice de estabilidad oxidativa, expresado como tiempo de inducción en horas, se midió con un equipo 679 Rancimat (Metrohm, Herisau, Switzerland), operado a 98 °C y

a una velocidad de flujo de aire de 20 L/h. A fin de monitorear la oxidación gravimétrica, se empleó una balanza Mettler PC 180 (Mettler-Toledo International, Inc., Zurich, Switzerland) con una precisión de  $\pm 0,001$  mg.

#### *Análisis de ácidos grasos*

La composición de ácidos grasos se determinó por cromatografía gaseosa de sus ésteres metílicos en un cromatógrafo Varian 3700 (Varian Associates Inc., Palo Alto, CA) con detector de ionización de llama y columna tubular 10 % GP-DEGS-PS ( $L = 2$  m,  $d_j = 0,32$  cm).

#### *Contenido de tocoferoles.*

Fue medido por HPLC utilizando un cromatógrafo líquido Varian Vista 5500 (Varian Associates Inc., Palo Alto, CA) con detector de fluorescencia y columna LiChrosorb Si-60 (250 x 4 mm, 5 mm de tamaño de partícula) (Merck, Darmstadt, Germany).

#### *Determinación de compuestos polares.*

La fracción polar se aisló por cromatografía de columna y se determinó gravimétrica según el método estándar de la IUPAC (6). La eficiencia de la separación por columna se estableció por cromatografía de capa fina (TLC), a fin de confirmar la ausencia de triglicéridos no polares en la fracción polar. La fracción no polar fue posteriormente analizada por cromatografía gaseosa para determinar su composición en ácidos grasos.

#### *Distribución de compuestos polares.*

Los compuestos que constituyen la fracción polar fueron separados e identificados por cromatografía de exclusión por tamaño de alta "performance" (HPSEC) en polímeros y dímeros de triglicéridos, triglicéridos oxidados, diglicéridos y ácidos grasos libres, según el método de Dobarganes et al (12). Con tal fin se usó un cromatógrafo Waters 600E (Waters Associates, Milford, MA, USA), un detector de índice de refracción Varian RI-3 (Varian Associates Inc., Palo Alto, CA) y dos columnas conectadas en serie de 100 Å y 500 Å de Ultrastaygel ( $L = 25$  cm,  $d_j = 0,77$  cm,  $7 \mu\text{m}$ ) (Waters Associates, Milford, MA, USA). La fase móvil em-

pleada fue tetrahidrofurano grado HPLC a una velocidad de flujo de 1 mL/min.

### • Resultados y discusión

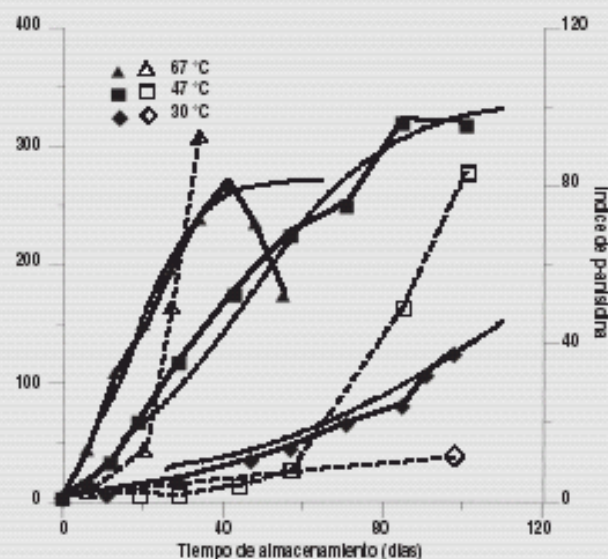
En la Tabla 1 se presentan las características iniciales de los aceites de girasol, desgomados con agua y sin refinar, utilizados en este estudio. Esta información permite evaluar la influencia de la composición del aceite y de la presencia de compuestos minoritarios en el proceso oxidativo.

Las Figuras 1 a 3 muestran el efecto de las condiciones de almacenamiento en la evolución del PV y AV, respectivamente. Como es de esperarse, la formación de peróxidos aumenta apreciablemente con la temperatura (Figura 1), la disponibilidad de oxígeno (Figura 2) y la relación aire/aceite (Figura 3). El aceite almacenado a 30 °C presentó un deterioro oxidativo relativamente bajo. No se observó una oxidación significativa, medida por PV y AV, en muestras almacenadas bajo atmósfera de nitrógeno o con baja concentración de oxígeno (frascos cerrados conteniendo 90 g de aceite). El PV aumentó en forma progresiva durante el almacenamiento en todas las muestras exceptuando aquellas mantenidas a 67 °C, las que presentaron un máximo de PV para luego disminuir a medida que prevalecen las reacciones de descomposición (Figura 1). Los hidroperóxidos son productos primarios de oxidación, pero además son compuestos intermedios lábiles que se descomponen en varios productos de oxidación secundarios. Por ello, aunque el índice de peróxidos es una medida común de la oxidación lipídica, su uso está limitado a las etapas iniciales de oxidación (2-4). El AV, indicador del contenido de alquénidos (principalmente 2-alquénidos y 2,4 dienales), permaneció prácticamente constante en la etapa inicial de oxidación para luego aumentar bruscamente acompañando la descomposición de los hidroperóxidos (Figuras 1-3). Aparentemente el máximo en el PV tiende a disminuir con la temperatura de oxidación, lo que sugiere que la energía de activación para la reacción de descomposición es mayor que aquella para la producción de hidroperóxidos.

Tabla 1. Características generales de los aceites de girasol

Determinación Analítica	Prensa		Extracción
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Ácidos grasos libres (% ácido oleico)	0,67	0,90	1,07
Índice de peróxido (meq / kg)	2,45	3,92	3,36
Índice de p-anisidina	0,96	1,27	1,91
Estabilidad oxidativa (horas a 98 °C)	13,7	12,8	14,7
Compuestos polares (en peso %)	4,20	4,80	5,69
Composición en ácidos grasos (%)			
C <sub>16:0</sub>	6,26	6,53	7,61
C <sub>18:0</sub>	3,21	3,88	2,79
C <sub>18:1</sub>	22,77	21,19	18,60
C <sub>18:2</sub>	67,86	68,39	70,99
Tocoferoles (mg / kg)	a: 723; b: 41	a: 701; b: 38	a: 703; b: 33
Fósforo total (mg / kg)	52	42	67

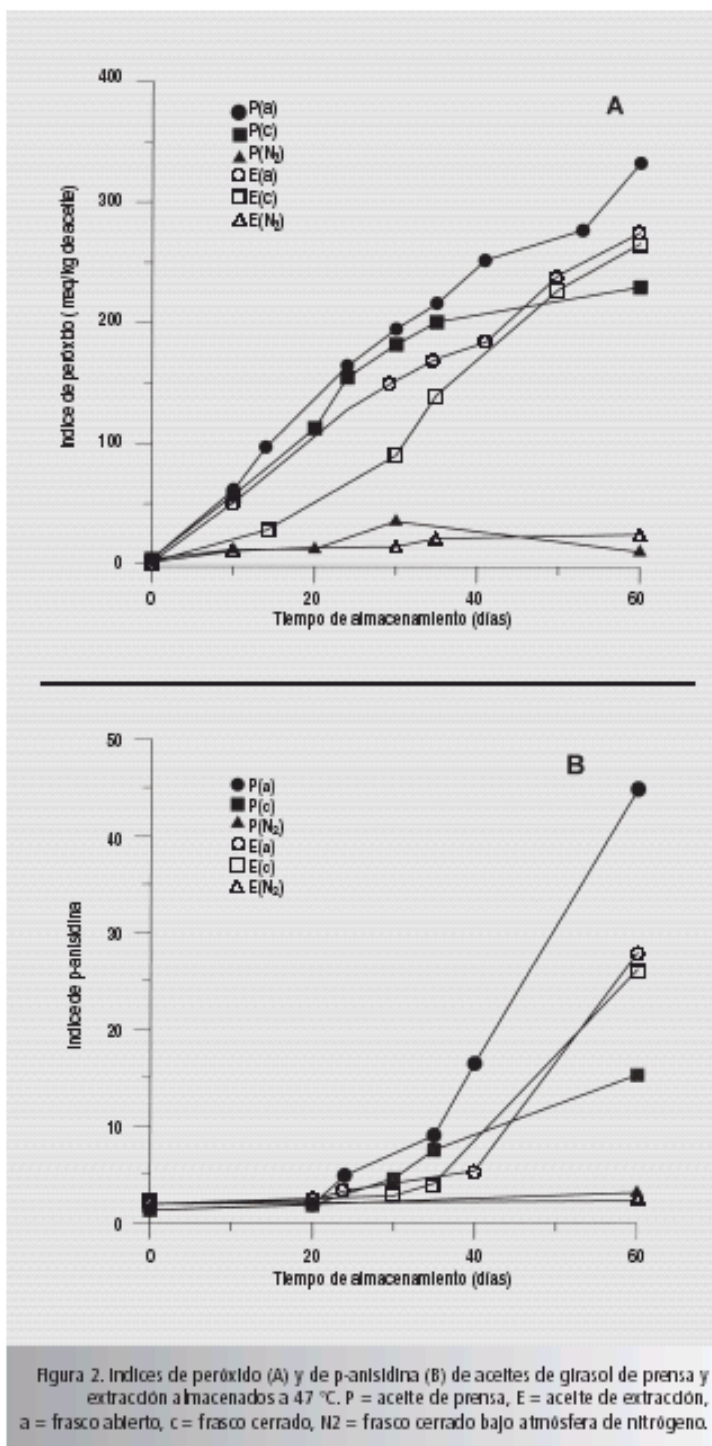
FIGURA 1. Cambios en el índice de peróxido, experimental (-----) y predicciones de la Ecuación 1 (-----), y en el índice de p-anisidina (---) durante el almacenamiento del aceite de girasol de prensa (muestra 1) a diferentes temperaturas.



Topallar et al (11) observaron que la autooxidación del aceite de girasol refinado, mantenido en recipientes abiertos y expuestos a condiciones atmosféricas, depende de la concentración de hidroperóxidos y sigue una cinética de primer orden en término de PV después del periodo inicial. En nuestro caso, este modelo simple sólo puede aplicarse a la temperatura más baja (30 °C), proporcionando un  $k_{PV} = 0,027 \text{ día}^{-1}$ , valor significativamente inferior a aquel reportado para aceites refinados (11). A temperaturas superiores debe utilizarse una cinética que incluya las reacciones de descomposición de peróxidos. Varias reacciones de oxidación secuenciales entran en la categoría de reacciones consecutivas o en serie (18). Los resultados de este estudio son mejor representados por un modelo cinético compuesto de una reacción autocatalítica de primer orden y una reacción de descomposición de segundo orden, siendo la dependencia con la temperatura de las constantes de velocidad de reacción ( $k_1$  y  $k_2$ ) expresadas por una ecuación tipo Arrhenius:

$$\frac{dPV}{dt} = k_1 PV - k_2 PV^2; k_i = k_{0i} \exp(-\Delta E_i/RT) \quad (1)$$

En estas ecuaciones  $k_{0i}$  y  $\Delta E_i$  son el factor de frecuencia y la energía de activación para la constante de velocidad de reacción  $k_i$  ( $i = 1, 2$ );  $R$  es la constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta. Los datos experimentales para la muestra 1 (Figura 1) fueron correlacionados con la anterior expresión empleando una técnica de regresión no lineal tipo cuasi-Newton para evaluar los parámetros del modelo, lo que resultó en:  $k_{01} = 1,04 \cdot 10^5 \text{ d}^{-1}$ ,  $\Delta E_1 = 38,35 \text{ kJ/mol}^\circ\text{K}$ ,  $k_{02} = 0,139 \cdot 10^5 \text{ (meq/kg d)}^{-1}$ ,  $\Delta E_2 = 48,47 \text{ kJ/mol}^\circ\text{K}$ . Como se muestra en la Figura 1, se obtuvo una razonablemente buena correlación entre la Ecuación 1 y los datos experimentales para las tres temperaturas estudiadas. El modelo se aplica a partir del PV crítico en que este parámetro comienza a aumentar exponencialmente, aproximadamente igual a 18,8 meq/kg, hasta el máximo índice de peróxido



comportamiento experimental observado a 67 °C, con un máximo en la concentración de especies intermedias, es característico de reacciones en serie con un continuo decaimiento en la concentración del reactivo (18). Aplicado a nuestro caso, esto sugiere que la transferencia de masa (por ej.: difusión de ácidos grasos insaturados y oxígeno) puede limitar la velocidad de oxidación en grados de alteración avanzados.

Cuando el suministro de oxígeno es prácticamente ilimitado, como es el caso de frascos abiertos o con alta relación aire a aceite, la velocidad de oxidación depende de la relación entre el área superficial del aceite expuesto al aire y el volumen de la muestra. De hecho, la autooxidación resultó significativamente superior en frascos cerrados con 22,5 g de aceite que en frascos abiertos con 45 g de aceite a la misma temperatura (47 °C). Esto puede explicarse en términos de la disolución y difusión de oxígeno y la dilución de los compuestos de oxidación en el seno del aceite.

La Figura 2 muestra que el aceite obtenido por extracción presentó una velocidad de oxidación inferior que los aceites de prensado a las mismas condiciones de almacenamiento. Comparando las muestras 2 y 3 (Tabla 1) puede observarse que el aceite de extracción posee, además, un deterioro inicial más avanzado y una mayor estabilidad oxidativa que el de prensa. Ambos aceites tienen cantidades equivalentes de ácidos grasos insaturados y la misma concentración de tocoferoles (antioxidantes naturales de los aceites vegetales) pero el aceite de extracción posee un mayor contenido de fósforo, el que está relacionado con el contenido de fosfolípidos. Por ende, las diferencias en estabilidad oxidativa podrían atribuirse a la concentración de fosfolípidos, los que tienen una actividad antioxidante sinérgica y capacidad de atrapar metales (19). En la mayoría de los casos, la concentración de ácidos grasos libres permaneció prácticamente constante durante el almacenamiento, indicando ausencia de deterioro hidrolítico (Tablas 2 y 3). Sólo cuando el deterioro fue muy avanzado, por ej.: a las temperaturas más

Figura 3. Índices de peróxido (-----) y de p-antidina (----) de aceites de girasol de prensa almacenados a 47 °C en frascos cerrados conteniendo diferentes cantidades de aceite.

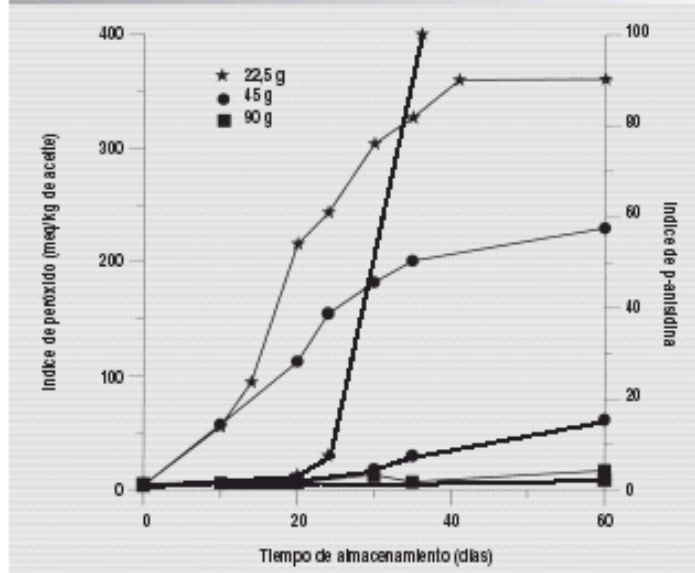


Tabla 2. Efecto de la temperatura de almacenamiento sobre el contenido de ácidos grasos libres (% de ácido oleico)

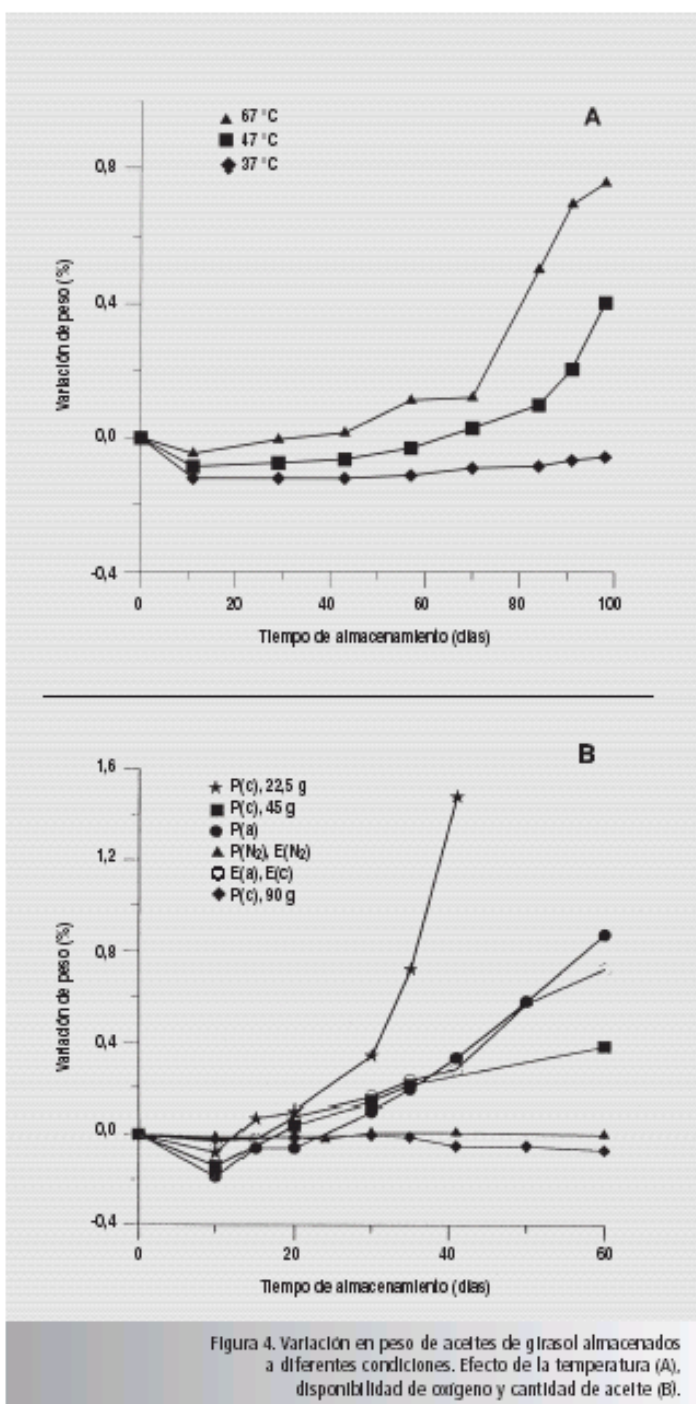
Almacenamiento a 30 °C		Almacenamiento a 47 °C		Almacenamiento a 67 °C	
Días	FFA (%)	Días	FFA (%)	Días	FFA (%)
0	0,67	0	0,67	0	0,67
11	0,56	6	0,71	6	0,64
29	0,64	12	0,71	13	0,67
43	0,66	19	0,70	20	0,67
57	0,66	44	0,69	27	0,77
70	0,66	57	0,72	34	1,08
84	0,67	71	0,73	41	1,61
91	0,65	85	0,83	47	2,41
98	0,68	101	0,97	54	3,95

Tabla 3. Cambios en ácidos grasos libres (FFA) (% ácido oleico) en aceites de girasol almacenados a 47 °C

Tiempo (días)	Aceite de prensa				Aceite de extracción	
	a <sup>a</sup> - 45 <sup>b</sup>	c <sup>a</sup> - 22,5 <sup>b</sup>	c <sup>a</sup> - 45 <sup>b</sup>	c <sup>a</sup> - 90 <sup>b</sup>	a <sup>a</sup> - 45 <sup>a</sup>	c <sup>a</sup> - 45 <sup>b</sup>
0	0,90	0,90	0,90	0,90	1,12	1,12
30	-	1,00	-	-	-	-
35	-	-	0,95	-	-	1,24
41	0,90	1,30	1,10	0,98	1,22	1,28
60	1,00	2,28	0,99	1,12	1,13	1,17

<sup>a</sup>frascos abiertos (a) o cerrados (c).

<sup>b</sup>frascos conteniendo 22,5; 45 ó 90 gramos de aceite.



elevadas (67 °C) o a relaciones aceite/aire bajas (frascos cerrados con 22,5 gramos de aceite), se observó un apreciable aumento en la acidez.

En la Figura 4 se observa una lenta disminución inicial del peso de las muestras y luego un aumento continuo a medida que avanza el proceso oxidativo. La disminución inicial de peso puede atribuirse a la evaporación parcial de la humedad y otros compuestos volátiles. A medida que avanza la oxidación se produce la incorporación de oxígeno a los ácidos grasos insaturados y la formación de hidroperóxidos, como también reacciones de dimerización y polimerización y se acelera la incorporación de oxígeno produciéndose entonces un aumento de peso en las muestras. Los aceites en los que la oxidación es nula o escasa mantienen un peso prácticamente constante en el tiempo.

En la determinación de la fracción polar, compuesta de monómeros de triglicéridos oxidados (OTG), dímeros de triglicéridos (TGD) y polímeros de triglicéridos (TGP), diglicéridos (DG) y ácidos grasos libres (FFA), se observó un aumento progresivo de la misma con el tiempo, la temperatura y la disponibilidad de oxígeno, siguiendo la tendencia observada en los otros parámetros (Tabla 4). El origen del deterioro puede evaluarse a partir de la distribución de los compuestos polares. El contenido de OTG es un indicador de la alteración oxidativa, el contenido de diglicéridos (DG) y ácidos grasos libres (FFA); se relaciona con el deterioro hidrolítico, y los compuestos poliméricos (TGP y TGD) resultan útiles para evaluar el deterioro de origen térmico. La cuantificación de monómeros de triglicéridos oxidados y dímeros es reportada como una buena medida de la oxidación, tanto en etapas iniciales como avanzadas, ya que provee información de la oxidación en toda su extensión al evaluar en forma conjunta los productos de oxidación primarios y secundarios (16). Los contenidos iniciales de compuestos polares totales indicaron una diferencia en la calidad de los aceites. La muestra 1 presentó una calidad levemente superior que la muestra 2,

Tabla 4. Evaluación del deterioro en los aceites de girasol durante el almacenamiento

Temp. (°C)	Tiempo (días)	PV meq/kg	PC Compuestos polares (%)							
			(%)	TGP	TGD	OTG	DG	FFA		
<b>Muestra 1 – Aceite de prensa</b>										
	0		2,4	0,96	4,2	nd	nd	47,5	32,1	20,4
30	98	abierto	125	1,28	10,8	nd	2,3	81,3	9,8	6,6
		N <sub>2</sub>	4,4	1,04	8,1	nd	nd	39,6	35,9	24,5
47	19	abierto	66,6	1,07	7,1	nd	1,5	74,5	13,2	10,8
	44	abierto	174	3,09	13,5	nd	3,8	83,0	7,5	5,7
	101	abierto	317	82,5	36,5	6,8	19,2	68,0	3,7	2,3
67	101	N <sub>2</sub>	14,5	6,20	14,2	nd	1,5	72,7	14,7	11,1
	13	abierto	107	3,31	9,2	nd	8,9	70,9	13,0	7,2
	27	abierto	194	47,9	21,2	2,2	17,0	71,6	6,6	2,6
	41	abierto	265	130	48,1	19,4	26,7	49,3	3,3	1,3
	54	abierto	171	—	62,5	34,8	24,1	37,6	2,6	0,9
	54	N <sub>2</sub>	5,40	3,57	11,9	nd	3,1	27,9	50,3	18,6
<b>Muestra 2 – Aceite de prensa</b>										
	0		3,92	1,27	4,8	nd	nd	66,2	17,1	16,7
47	24	abierto	164	4,86	14,4	nd	nd	78,9	5,7	5,3
		cerrado	155	3,15	13,4	nd	5,0	83,7	6,3	5,0
35	abierto	216	8,96	18,6	nd	8,9	80,4	5,7	5,0	
	cerrado	201	7,50	17,4	nd	8,0	81,0	6,3	4,7	
<b>Muestra 3 – Aceite de extracción</b>										
	0		3,36	1,91	5,7	nd	nd	57,5	21,3	21,2
47	24	abierto	128	3,28	12,0	nd	13,1	70,8	8,4	7,7
		cerrado	90,0	2,75	11,2	nd	2,8	77,3	10,7	9,2
50	abierto	24	16,2	23,6	nd	13,6	76,2	5,7	4,5	
	cerrado	228	14,7	22,0	nd	10,1	80,1	5,1	3,9	

\*PV = índice de peróxido, AV = índice de acidez, PC = total de compuestos polares, TGP = polímeros de triglicéridos, TGD = dímeros de triglicéridos, OTG = monómeros de óxidos de triglicéridos, DG = diglicéridos, FFA = ácidos grasos libres, nd = no detectado.

mientras que el aceite de extracción (muestra 3) tuvo un deterioro oxidativo e hidrolítico mayor, el que también fue detectado por los análisis de acidez, PV y AV. Como era de esperarse, no se detectaron compuestos poliméricos (TGD y TGP) en los aceites de girasol crudo.

Los datos en la distribución de los compuestos polares mostraron que se produce degradación oxidativa y térmica durante el almacenamiento, siendo la primera la más importante. Se observó un continuo aumento en el nivel de OTG y TGD en todas las muestras y temperaturas. Se detectaron compuestos oligoméricos superiores a 67 °C y en muestras con elevado deterioro, lo que demuestra que alguna polimerización ocurre duran-

te la autooxidación a relativamente bajas temperaturas (12, 14, 16). El contenido de TGD fue muy bajo en muestras almacenadas a 30 °C o bajo atmósfera de nitrógeno, lo que indica que el proceso de oxidación se encuentra en las etapas iniciales, como lo sugieren los datos de AV. Por otra parte, el contenido de DG y FFA permaneció prácticamente constante o cambió levemente en la mayoría de las experiencias, mostrando poco deterioro hidrolítico en el almacenamiento y confirmando los índices de acidez hallados. No se observaron diferencias significativas en el contenido de DG y FFA entre los frascos abiertos y cerrados, pero aquellos aceites almacenados bajo atmósfera de nitrógeno mostraron algún deterioro hidrolítico a todas las temperaturas.

Se analizó la correlación entre las distintas determinaciones. Los compuestos polares, y especialmente OTG, aumentaron en forma proporcional al PV durante las primeras etapas de oxidación antes del máximo en el índice de peróxidos. En este rango se encontraron las siguientes correlaciones (Figura 5) entre el porcentaje de compuestos polares (% PC) y el porcentaje de monómeros de triglicéridos oxidados (% OTG) con el índice de peróxido (PV):

$$\% \text{ PC} = 4,87 \exp[0,00665 \text{ PV}] \quad (r^2 = 0,963) \quad [2]$$

$$\% \text{ OTG} = 0,0627 \text{ PV} + 1,841 \quad (r^2 = 0,953) \quad [3]$$

Nótese que la correlación entre % OTG y PV es lineal, debido a que ambas deter-

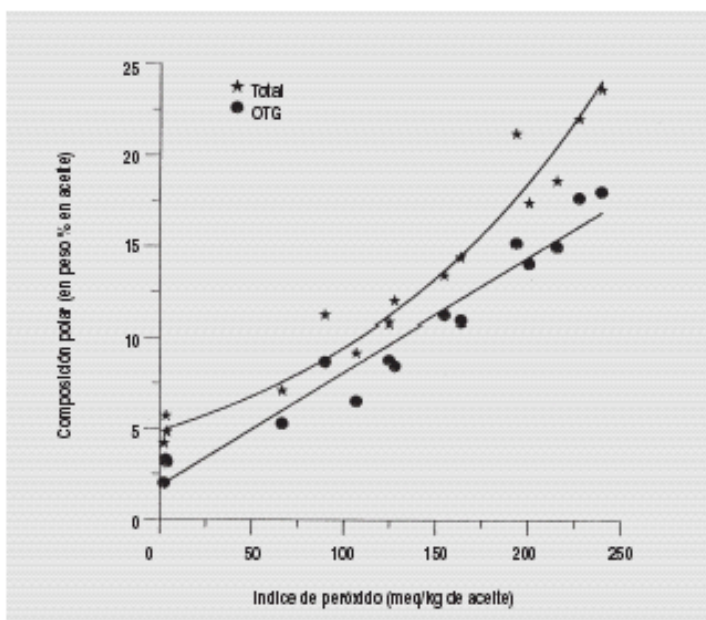


Figura 5. Correlación entre el porcentaje de compuestos polares o monómeros de triglicéridos oxidados (OTG) y el índice de peróxidos.

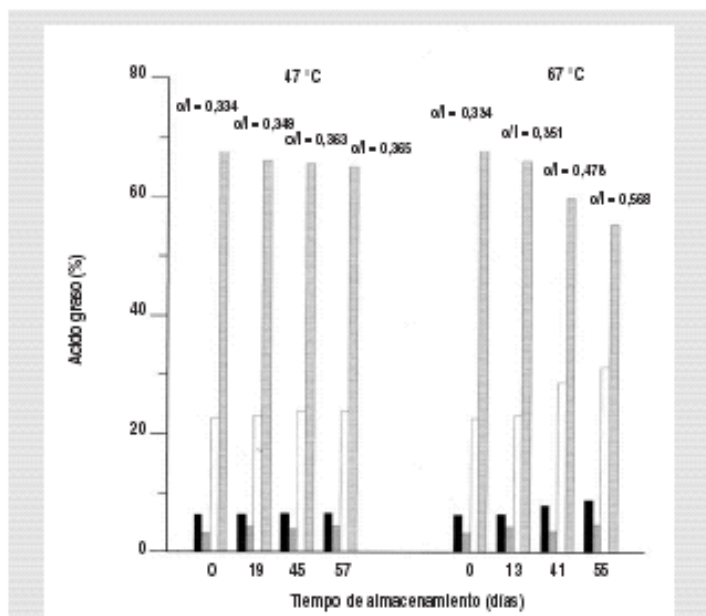


Figura 6. Cambios en la composición de ácidos grasos de aceite de prensa (muestra 1) a 47 °C y 67 °C. ■ palmítico, □ esteárico, □ oleico, ■ linoleico. o/l = relación entre el contenido de ácidos oleico y linoleico.

minaciones miden productos de oxidación primarios. En cambio, % PC mide todos los productos de deterioro termooxidativo y aumenta en forma más pronunciada que PV.

En la Figura 6 se presentan los cambios en la composición de los ácidos grasos en la fracción no polar durante el almacenamiento. A medida que avanza el deterioro, existe una disminución gradual en ácidos grasos insaturados, particularmente ácido linoleico, siendo este efecto más pronunciado a mayores temperaturas. Esto resultó en un aumento en la relación oleico a linoleico (o/l), lo que indica un consumo preferencial de ácido linoleico (18:2) en las reacciones de oxidación. La velocidad relativa de autooxidación de los ácidos grasos aumenta con el grado de insaturación, siendo aproximadamente 100:1 y 1200:1 a 20 °C para oleico:esteárico y linoleico:esteárico, respectivamente [20]. Un comportamiento similar se observó en los aceites de prensa y extracción almacenados a 47 °C en recipientes abiertos y cerrados. Después de 35 días de almacenamiento la relación o/l aumentó de 0,31 a 0,34 en el aceite de prensa y de 0,26 a 0,31 en el aceite de extracción.

En conclusión, los resultados muestran la influencia de la temperatura del almacenamiento, la disponibilidad de oxígeno y la composición del producto en la oxidación del aceite crudo de girasol. El aceite de extracción presentó una mayor estabilidad oxidativa durante el almacenamiento que el aceite de prensa. La velocidad de oxidación resultó fuertemente dependiente de la concentración de oxígeno y la temperatura. Escasa o ninguna oxidación ocurre a bajas temperaturas, con limitada disponibilidad de oxígeno o bajo atmósfera de nitrógeno. El modelo cinético para la autooxidación del aceite crudo de girasol en términos de PV, debe tener en cuenta tanto las reacciones de propagación como las de descomposición. El deterioro es afectado por la relación área superficial a volumen de muestra, lo que indica que el proceso oxidativo puede estar limitado por fenómenos de transferencia de masa, como difusión y dilución de productos y reactivos. Da-



do que ningún parámetro simple proporciona suficiente información para una correcta evaluación de la oxidación, es necesario el desarrollo de varios análisis y la determinación de la composición de compuestos polares a fin de evaluar diferentes etapas de la oxidación. En este estudio se encontró una buena correlación entre el porcentaje de compuestos polares, o el porcentaje de monómeros de triglicéridos oxidados, y el índice de peróxidos en las etapas iniciales de oxidación.

#### Agradecimientos

Este trabajo de investigación fue financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Universidad Nacional del Sur (UNS), Argentina.

#### Bibliografía

1. St. Angelo, A. J., *Lipid Oxidation in Foods*, CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 36:175-224 (1996).
2. Gray, J. I., Measurement of Lipid Oxidation: A Review, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55:539-546 (1978).
3. Frankel, E. N., In Search of Better Methods to Evaluate Natural Antioxidants and Oxidative Stability in Food Lipids, *Trends Food Sci. Tech.* 4:220-225 (1993).
4. Warner, K., y N.A.M. Eskin, *Methods to Assess Quality and Stability of Oils and Fat-Containing Foods*, AOCS Press, Champaign, IL, 1995.
5. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, 4th edn., D. Firestone (ed.), American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, 1993.
6. *Standards Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivates*, 7th edn., C. Paquot y A. Hautfenne (eds.), International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications Inc., Oxford, 1992.
7. Warner, K., E. N. Frankel, y T. L. Mounts, Flavor and Oxidative Stability of Soybean, Sunflower and Low Erucic Acid Rapeseed Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 66:558-564 (1989).
8. Gordon, M. H., y E. A. Mursi, Comparison of Oil Stability Based on the Metrohm Rancimat with Storage at 20 °C, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71:649-651 (1994).
9. Jaimand, K., y M. B. Rezaee, Studies on the Storage Quality of Sunflower Oil, *Agrochimica XXXIX*:177-183 (1995).
10. Carelli, A. A., P. Bodnariuk, y G. H. Crapiste, Effectiveness of Antioxidants in Sunflower Oil, en *Advances in Oils and Fats, Antioxidants, and Oilseed By-Products*, Volume II, Proceedings of the World Conference on Oilseed and Edible Oils Processing, S.S. Koseoglu, K. C. Rhee, y R. F. Wilson (eds.), AOCS Press, Champaign, Illinois, 1998, pp. 258-261.
11. Topallar, H., Y. Bayrak, y M. Iscan, A Kinetic Study on the Autoxidation of Sunflowerseed Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74:1323-1327 (1997).
12. Dobarganes, M. C., M. C. Pérez-Camino, y G. Márquez-Ruiz, High Performance Size Exclusion Chromatography of Polar Compounds in Heated and Non-Heated Fats, *Fat Sci. Technol.* 90: 308-311 (1988).
13. Arroyo, R., C. Cuesta, C. Garrido-Polonio, S. López-Varela, y F. J. Sánchez-Muñiz, High-Performance Size-Exclusion Chromatographic Studies on Polar Components Formed in Sunflower Oil Used for Frying, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69:557-563 (1994).
14. Hopia, N., Analysis of Lipid Oxidation Products Using High Performance Size Exclusion Chromatography. I. Changes During Autoxidation, *Lebensm.-Wiss. Technol.* 26:563-567 (1993).
15. Hopia, N., Analysis of Lipid Oxidation Products Using High Performance Size Exclusion Chromatography. II. Changes During Processing, *Lebensm. Wiss. Technol.* 26:568-571 (1993).
16. Márquez-Ruiz, G., y M. C. Dobarganes, Analysis of Lipid Oxidation Products by Combination of Chromatographic Techniques, en *New Techniques and Applications in Lipid Analysis*, R. E. McDonald y M. M. Mossoba (eds.), AOCS Press, Champaign, Illinois, 1997, pp. 217-233.
17. Albi, T., A. Lanzón, A. Guinda, M. León, y M. C. Pérez-Camino, Microwave and Conventional Heating Effects on Thermoxidative Degradation of Edible Fats, *J. Agric. Food Chem.* 45:3795-3798 (1997).
18. Hill, C. G. *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*. John Wiley & Sons, New York, 1977, pp. 25-63.
19. White, P. J., y Y. Xing, Antioxidants from Cereals and Legumes, en *Natural Antioxidants: Chemistry, Health Effects, and Applications*, F. Shahidi (ed.), AOCS Press, Champaign, Illinois, 1997, pp. 25-63.
20. Evans R. J., Optimizing Lipids Stability with Natural Inhibitors, en *Natural Antioxidants: Chemistry, Health Effects, and Applications*, F. Shahidi (ed.), AOCS Press, Champaign, Illinois, 1997, pp. 224-244. ■