

SUSCEPTIBILIDAD AL ENRANCIAMIENTO DE ALGUNOS ACEITES DE OLIVA (1)

Por: JUANITA SCHMIDT DE GIL (2)
y AÍDA A. FREIXAS (3)

Nuestro trabajo ha tenido por objeto estudiar la susceptibilidad al enranciamiento de aceites provenientes de distintas variedades de aceitunas, con el fin de observar si hay diferencias entre ellos.

Dicha constatación sería de importancia desde el punto de vista industrial.

Además se trató de establecer el valor límite del índice de peróxido, luego del cual el aceite se enrancia rápidamente, es decir, establecer en nuestros aceites el valor de peróxidos al final del período de inducción.

CONSIDERACIONES GENERALES

RANCIDEZ . SUS CAUSAS

Con el término "rancidez", se designa en un sentido amplio, toda alteración en el olor y sabor que se desarrolla en las grasas de los alimentos en conservación.

Las causas que determinan la rancidez de las grasas se han clasificado en la siguiente forma:

- a) Absorción de olores y sabores.
- b) Acción de enzimas presentes en los tejidos.
- c) Acción de los microorganismos.
- d) Oxidación atmosférica.

(1) Trabajo realizado en el Instituto de Industrias Agrarias perteneciente a la Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad Nacional de Cuyo.

(2) Doctora en Química. Investigadora del Instituto de Industrias Agrarias y Jefa de Trabajos Prácticos de Química Orgánica y Biológica, (Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad Nacional de Cuyo).

(3) Doctora en Ciencias Naturales. Investigadora del Instituto de Industrias Agrarias (Facultad de Ciencias Agrarias) y Ayudante de Cátedra en la Escuela Superior de Ingeniería en Combustibles, Universidad Nacional de Cuyo.

a) *Absorción de olores y sabores:*

Esta absorción se debe al hecho que las sustancias aromáticas son muy solubles en las sustancias grasas. Este tipo de alteración puede observarse en los huevos, carne y manteca.

b) *Acción de enzimas presentes en los tejidos*

Las grasas están generalmente acompañadas de enzimas capaces de hidrolizarlas en ácidos grasos libres y glicerina. Cuando esta acción se ejerce sobre la grasa de la leche y grasas vegetales como la de palma, de alto contenido en ácidos grasos volátiles de C_{10} , C_8 y C_4 , éstos al liberarse confieren a las mismas olores y sabores desagradables (rancidez). Si los ácidos liberados no son de este tipo aumentan la acidez de la grasa sin producir rancidez. Durante mucho tiempo se ignoró este hecho y se asociaba el enranciamiento de los aceites a cualquier tipo de acidez libre. Más tarde se comprobó que se puede agregar a una grasa neutra un 15 % de ácidos grasos libres, cuidadosamente preparados a fin de evitar oxidaciones, sin conferir a la misma olores ni sabores desagradables (1). También se observó que las grasas enranciadas por oxidación atmosférica, poseen bajo contenido en ácidos grasos libres.

c) *Acción de los microorganismos:*

Los microorganismos requieren para su metabolismo además de una fuente de carbono, sustancias nitrogenadas, sales minerales y humedad. En ausencia de esta última el metabolismo no se produce, observándose sólo algunas esporas que permanecen en estado latente durante mucho tiempo. Todo microorganismo inoculado en una grasa pura y seca muere.

Las alteraciones de este tipo ocurren más fácilmente en las grasas de los tejidos y en los alimentos preparados, que contienen grasas y son generalmente producidas por microorganismos de tipo no patológico.

La acción de los microorganismos sobre los alimentos grasos es muy variada.

Algunos hongos, bacterias y levaduras son capaces de producir enzimas lipolíticas y cuando éstas actúan sobre las grasas

de gran contenido en ácidos grasos volátiles, la hidrólisis libera dichos ácidos, que son suficientes para alterar el gusto y olor de la grasa. Otras veces, en grasas de otro tipo, la hidrólisis por sí sola no confiere rancidez al producto, sino que la causa de la deteriorización del mismo, se debe a la producción por parte de los microorganismos de oxidasas y catalasas, que aceleran los procesos de oxidación.

La rancidez cetónica es también un caso de alteración producida por los microorganismos. Se encuentra en la grasa de coco, palma, etc. se caracteriza por su olor etéreo y gusto desagradable. Varios autores han demostrado que este tipo de rancidez es ⁽²⁾ producido por *Penicillium* y *Aspergillus* en presencia de humedad y una fuente de nitrógeno. En general se puede decir que en este enranciamiento se producen: metilamil-metilheptil y metil-nonil cetonas, ácidos volátiles libres y ésteres. Hilditch clasifica esta rancidez dentro de la oxidativa, pues involucra una oxidación favorecida por las peroxidasas presentes en el *Penicillium glaucum*.

d) Oxidación atmosférica:

La oxidación atmosférica la sufren no sólo los aceites comestibles, sino también los aceites secantes, jabones, aceites textiles, etc.

Los efectos de la oxidación atmosférica sobre las grasas comestibles son variados.

Primero actúa sobre el sabor destruyéndolo, lo mismo que al olor y recién después aparecen los olores y sabores extraños que se hacen cada vez más desagradables a medida que aumenta la rancidez. También actúa sobre el color al destruir los pigmentos carotinoides. La pérdida de color coincide con el fin del período de inducción del aceite ⁽³⁾.

El contenido vitamínico es también modificado por la rancidez. Las vitaminas A y E se destruyen, la D es algo más resistente. Se ha demostrado también que las grasas rancias, por ser tóxicas, producen trastornos digestivos y pueden ser usadas como fungicidas. ⁽⁴⁾.

El mecanismo de la oxidación atmosférica ha sido ampliamente estudiado por diferentes autores desde Schönbein, en

PERIODO DE INDUCCION

La oxidación de las grasas por el oxígeno se caracteriza por una fase lenta y uniforme, que precede a la oxidación rápida. Esta primera fase se denomina "período de inducción".

Se explica esto admitiendo que los peróxidos se acumulan en las grasas hasta que están presentes en cantidad suficiente para producir una oxidación rápida. Algunas experiencias lo comprueban pues el agregado de pequeñas cantidades de grasas oxidadas a una grasa fresca, reduce el período de inducción (14).

Otros trabajos han demostrado que el período de inducción se acorta si la grasa se purifica. Esto comprueba que las grasas naturales poseen sustancias que las protegen de la oxidación, llamadas "inhibidores naturales", inhibidores que son destruidos por los peróxidos hacia el final del período de inducción.

Se puede determinar la mayor o menor susceptibilidad de una grasa al enranciamiento, conociendo la duración de su período de inducción. Para ello se la somete a un proceso de oxidación más o menos rápido y se traza la correspondiente curva de oxidación. Es decir la curva del valor de la rancidez en función del tiempo. Dicha curva presentará una inflexión pronunciada al término del período de inducción.

DETERMINACION DE LA RANCIDEZ OXIDATIVA

Para determinar el valor de la rancidez oxidativa se han propuestos varios métodos, basados unos en la existencia en la grasa rancia de aldehidos y cetonas y otros en la existencia de peróxidos.

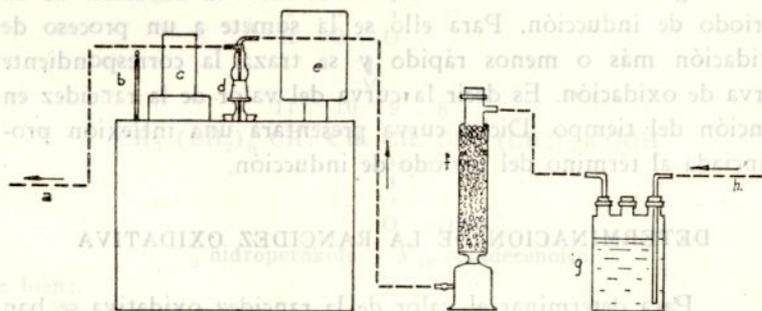
Entre los primeros el de Kreis cualitativo, tiene un valor relativo, pues se ha comprobado que da valores positivos mucho antes de la terminación del período de inducción (3). También existe una reacción de Kreis cuantitativa (15). Otro procedimiento sería el índice de oxidación de Isoglio que es el número de miligramos de oxígeno necesarios para oxidar los productos orgánicos destilables en corriente de vapor, contenidos en 100 grs. de grasa.

Otros métodos de este tipo son el de Korpaczy, el de la Farmacopea Suiza, etc. (16).

Entre los métodos del segundo grupo, algunos se basan en la oxidación, por parte de los peróxidos de algunas sustancias orgánicas como la tintura de Guayaco y el azul de metileno y otros en la oxidación del IK a I_2 y siguiente titulación de este con tiosulfato de sodio. La cantidad de iodo liberado en la reacción, es proporcional a la cantidad de peróxidos presentes en la grasa. Los métodos de Buliz, Lea, Sahlender (17) Wheeler, Stufins, Wetherhall (18), Reimenschneider, Turer y Speck (19) se basan en dicha reacción.

PARTE EXPERIMENTAL

En el presente trabajo para determinar las curvas de enranciamiento se aplicó el ensayo de estabilidad de Swift con algunas modificaciones.



- a *Tubo de agua para vacío*
- b *Termómetro.*
- c *Calefactor.*
- d *Tubo de aspiración*
- e *Motor de agitación*
- f *Frasco oxidación*
- g *Frasco lavador*
- h *Entrada de aire.*

FIG. N° 1

El método original consiste en hacer burbujear aire a una presión constante de 2,33 ml. segundo, en varios tubos que contienen la muestra a ensayar. Estos se hayan sumergidos en

un baño de aceite mineral mantenido a temperatura constante de 100° C. Las muestras se extraen a intervalos regulares de tiempo.

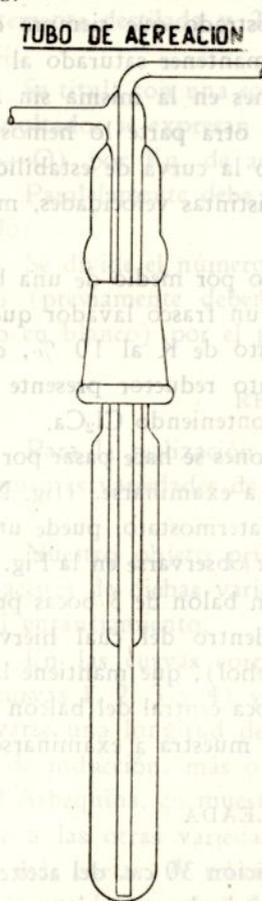


FIG. N° 2

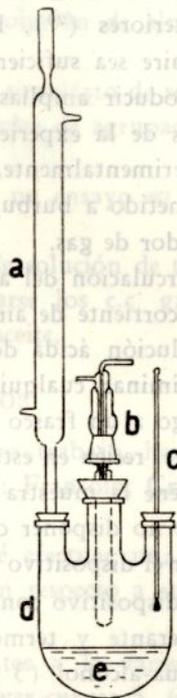


FIG: N° 3

- a Refrigerante.
- b Tubo de aeración.
- c Termómetro.
- d Balón
- e Mezcla agua-alcohol.

Las modificaciones que se efectuaron en el método Swift fueron las siguientes: en lugar del baño de aceite, se utilizó un baño de agua de un ultratermostato Höppler que conservó la temperatura constante a 96° C.

El método Swift emplea varios tubos para un mismo aceite, nosotros utilizamos uno solo (fig. N° 2) del cual extrajimos las muestras también a intervalos regulares de tiempo.

En cuanto al burbujeo del aire dentro del tubo, se calculó aproximadamente un promedio de 3 lts. por hora. No se han tenido en cuenta las disposiciones del método Swift, porque trabajos posteriores (20), han demostrado que siempre que la corriente de aire sea suficiente para mantener saturado al aceite, se pueden producir amplias variaciones en la misma sin alterar los resultados de la experiencia. Por otra parte lo hemos comprobado experimentalmente, haciendo la curva de estabilidad de un aceite sometido a burbujeos de distintas velocidades, medidas con un contador de gas.

La circulación del aire se hizo por medio de una bomba de agua. La corriente de aire pasa a un frasco lavador que contiene una solución ácida de bicromato de K al 10 %, con el objeto de eliminar cualquier elemento reductor presente en la misma y luego a un frasco secador conteniendo Cl_2Ca .

El aire, recién en estas condiciones se hace pasar por el tubo que contiene la muestra de aceite a examinarse. (fig. Nº 1). En el caso de no disponer de un ultratermostato, puede utilizarse en su lugar el dispositivo que puede observarse en la Fig. Nº 3.

Este dispositivo consiste en un balón de 3 bocas provisto de un refrigerante y termómetro, dentro del cual hierve una mezcla de agua-alcohol (3 % de alcohol), que mantiene la temperatura constante de 96º C. en la boca central del balón citado se coloca el tubo de aereación con la muestra a examinarse.

TECNICA EMPLEADA

Se colocan en el tubo de aereación 30 c.c. del aceite a ensayarse, del cual previamente se habrá hecho una determinación del "índice de peróxido", para conocer su valor inicial. Se lleva al baño de agua cuya temperatura constante es de 96ºC comenzando inmediatamente el burbujeo del aire. Cada hora se extraerán 0,5 c.c. aproximadamente de aceite determinándose su índice de peróxido con la siguiente técnica: (Método Riemenschneider Türer y Speck).

Se pesan exactamente 0,1 - 0,2 gramos de aceite en un pequeño dedalito de vidrio, se pasa a un erlenmeyer, se agregan

20 c.c. de una mezcla de ácido acético glacial y cloroformo (3:2), se añade 1 c.c. de solución saturada de IK. Se agita suavemente en la oscuridad durante un minuto, se agregan 100 c.c. de agua recientemente destilada y 2 c.c. de solución de almidón soluble al 1 %.

Se titula con una solución de tiosulfato de sodio 0,002N. Los resultados se expresan en milimoles de agrupación peróxido (—O—O) por Kg. de aceite.

Paralelamente debe efectuarse un ensayo en blanco.

Cálculo:

Se divide el número de c.c. de solución de tiosulfato empleado (previamente deben descontarse los c.c. gastados en el ensayo en blanco) por el peso del aceite.

RESULTADOS

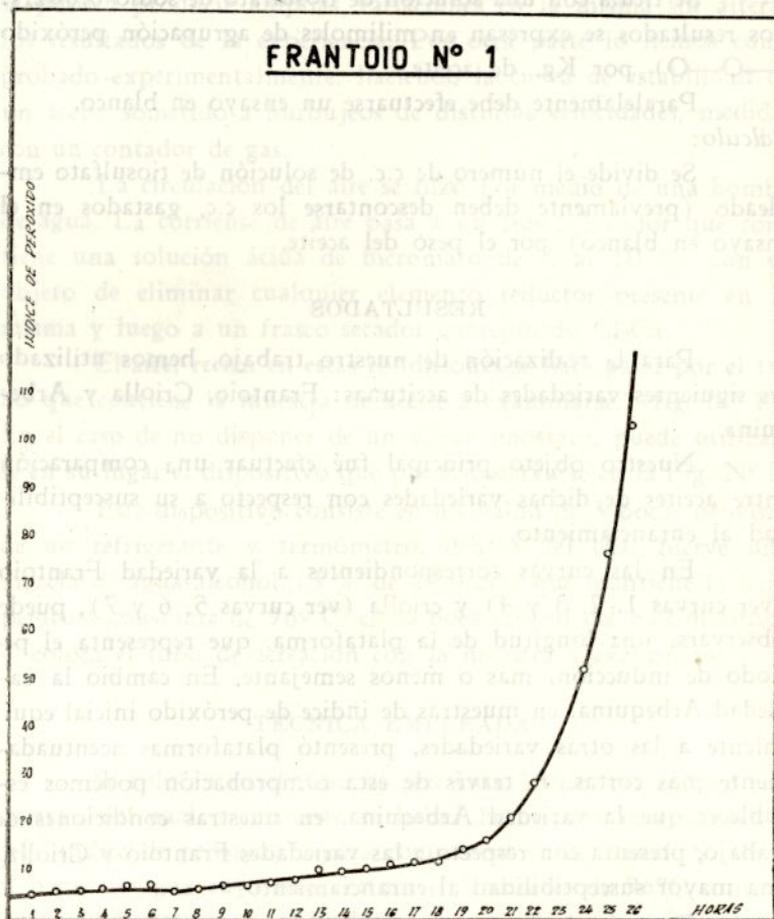
Para la realización de nuestro trabajo, hemos utilizado las siguientes variedades de aceitunas: Frantoio, Criolla y Arbequina.

Nuestro objeto principal fué efectuar una comparación entre aceites de dichas variedades con respecto a su susceptibilidad al enranciamiento.

En las curvas correspondientes a la variedad Frantoio (ver curvas 1, 2, 3 y 4) y criolla (ver curvas 5, 6 y 7), puede observarse una longitud de la plataforma, que representa el período de inducción, más o menos semejante. En cambio la variedad Arbequina, en muestras de índice de peróxido inicial equivalente a las otras variedades, presentó plataformas acentuadamente más cortas. A través de esta comprobación podemos establecer que la variedad Arbequina, en nuestras condiciones de trabajo, presenta con respecto a las variedades Frantoio y Criolla, una mayor susceptibilidad al enranciamiento.

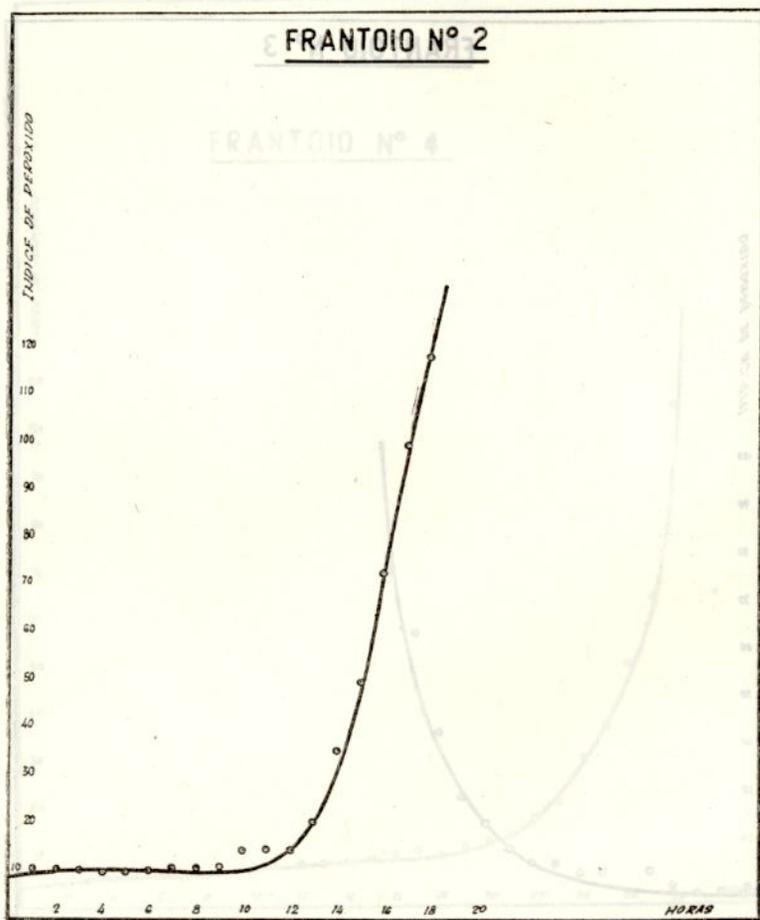
En segundo lugar hemos establecido el valor del "índice de peróxido", al final del período de inducción, es decir, el valor después del cual, el enranciamiento del aceite aumenta rápidamente. Comprobando además que no depende del índice de peróxido inicial, ni de la duración del período de inducción. Este valor oscila entre 14 y 21.

Nos ha parecido también interesante establecer que la duración del período de inducción, está en razón directa del valor del índice de peróxido inicial, al comienzo del ensayo. Esto puede observarse claramente en las curvas de la variedad



Frantoio (ver curvas 1, 2, 3 y 4), en donde dos muestras de índice de peróxido inicial 5 y 4,5 tuvieron un período de inducción de 20 y 21 horas, respectivamente. A otras dos muestras de índice de peróxido inicial 8,9 y 8,8 correspondió una

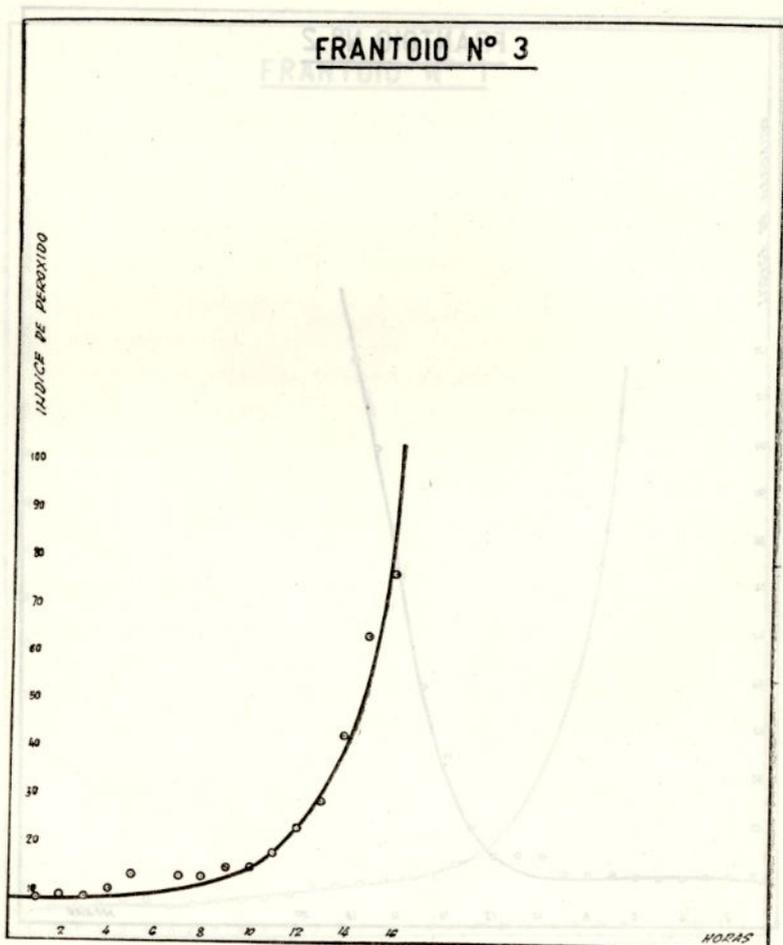
duración de 12 y 10 horas. La misma observación hemos podido efectuarla sobre una muestra de aceite, variedad Criolla, que fué sometida al ensayo cuando su índice de peróxido inicial era de 5 obteniéndose un valor de 14 horas (ver gráfico N° 1, cur-



va 5) para la duración del período de inducción. A este mismo aceite, después de un tiempo, cuando su índice de peróxido inicial era de 9,9, le correspondió una duración de 9 horas (ver gráfico N° 1, curva 5 bis).

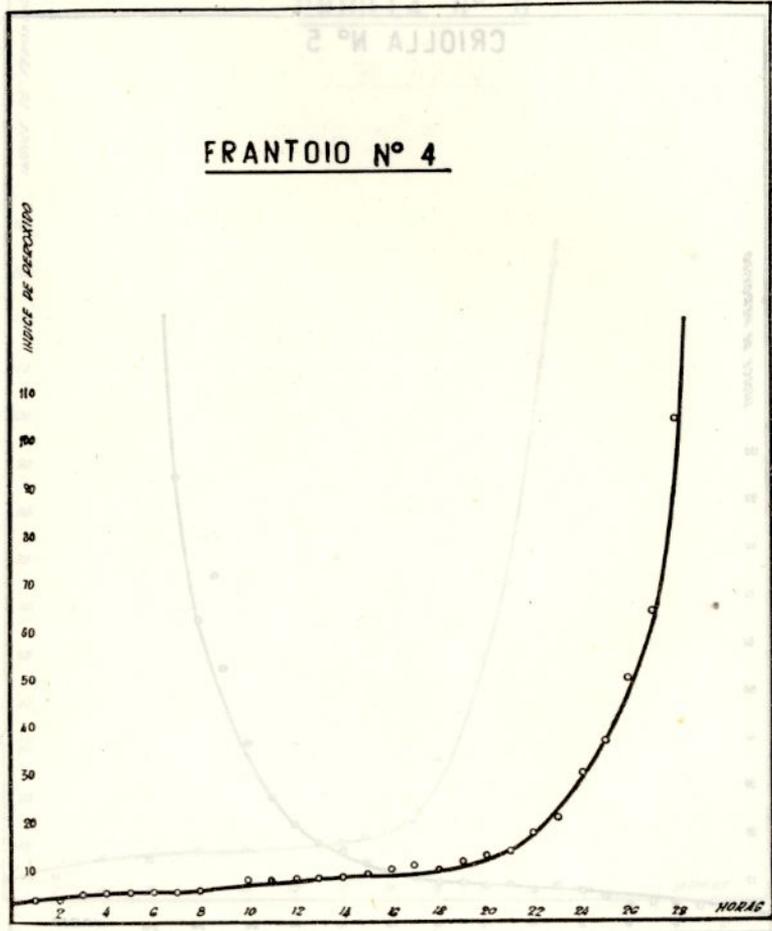
CONCLUSIONES

1) El aceite de variedad Arbequina posee un período de inducción menor que los correspondientes a Frantoio y Criolla, en las condiciones ya establecidas.



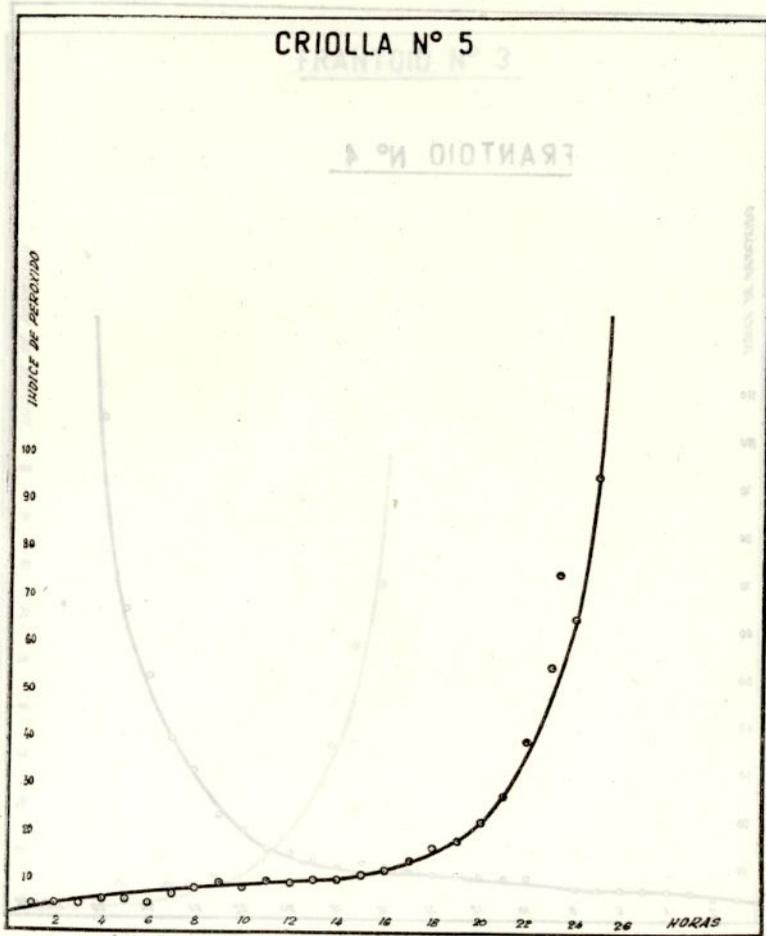
2) El valor del índice de peróxido al final del período de inducción oscila entre 14 y 21.

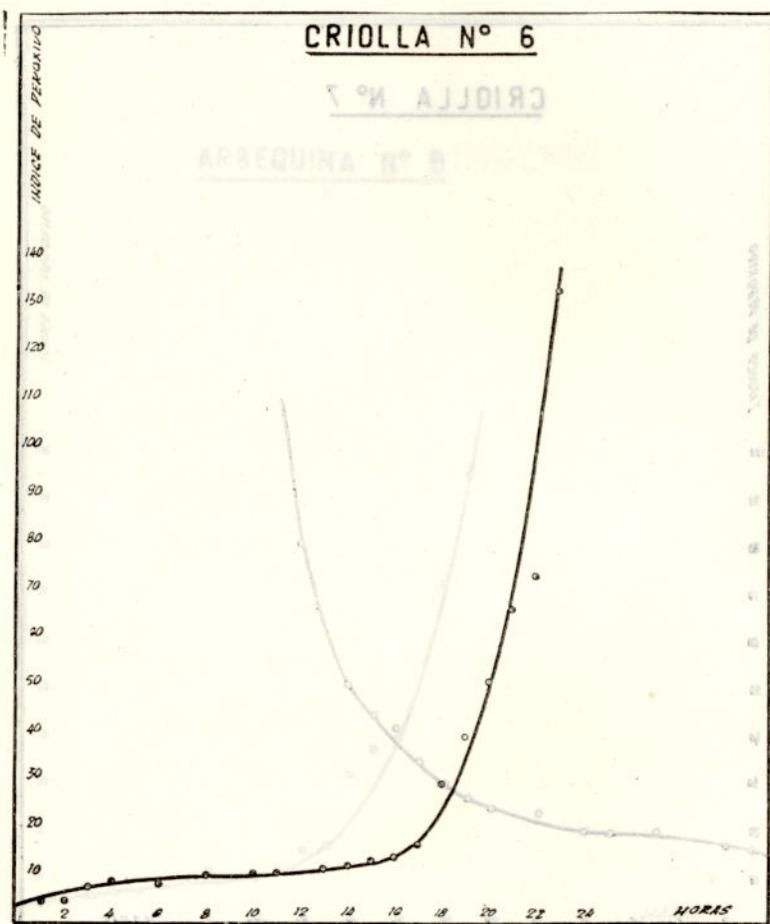
3) La longitud del período de inducción depende del índice de peróxido inicial.

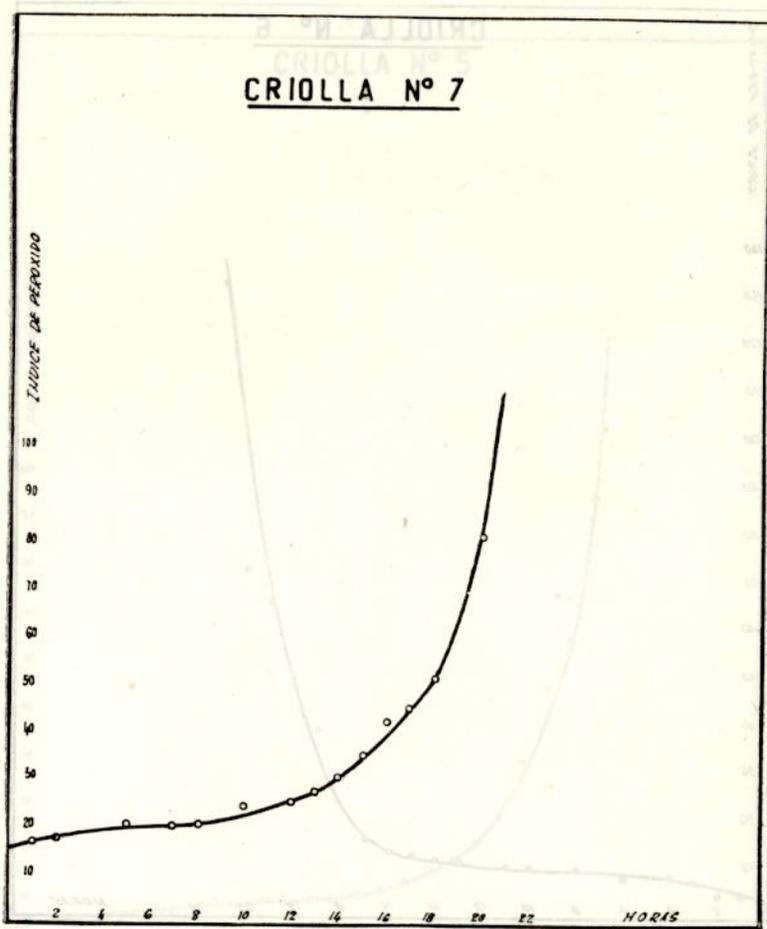


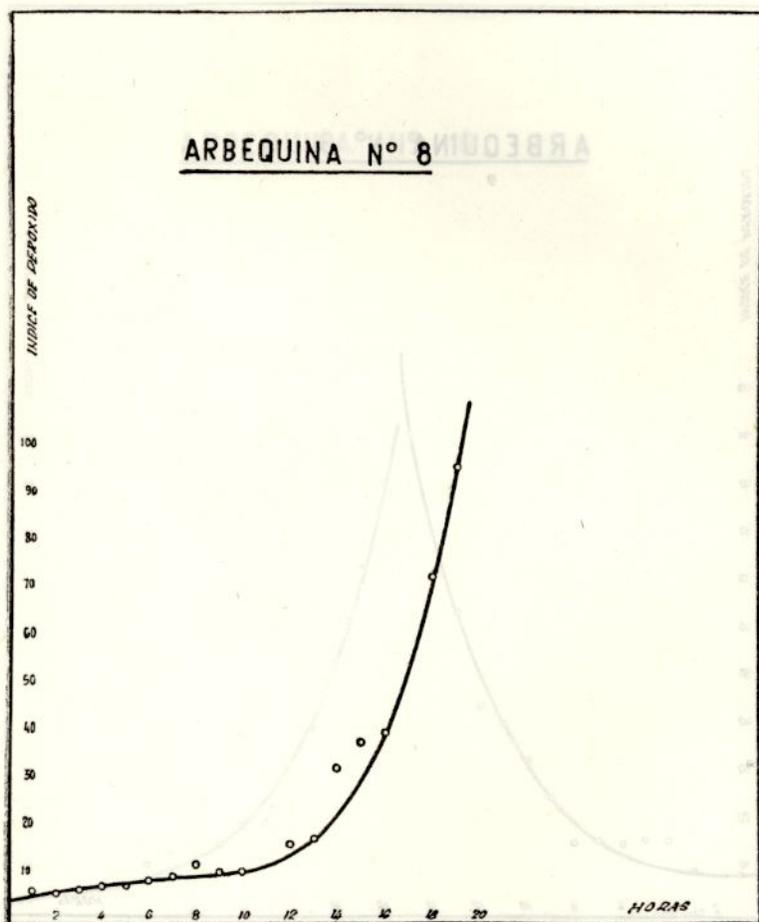
CONCLUSIONES

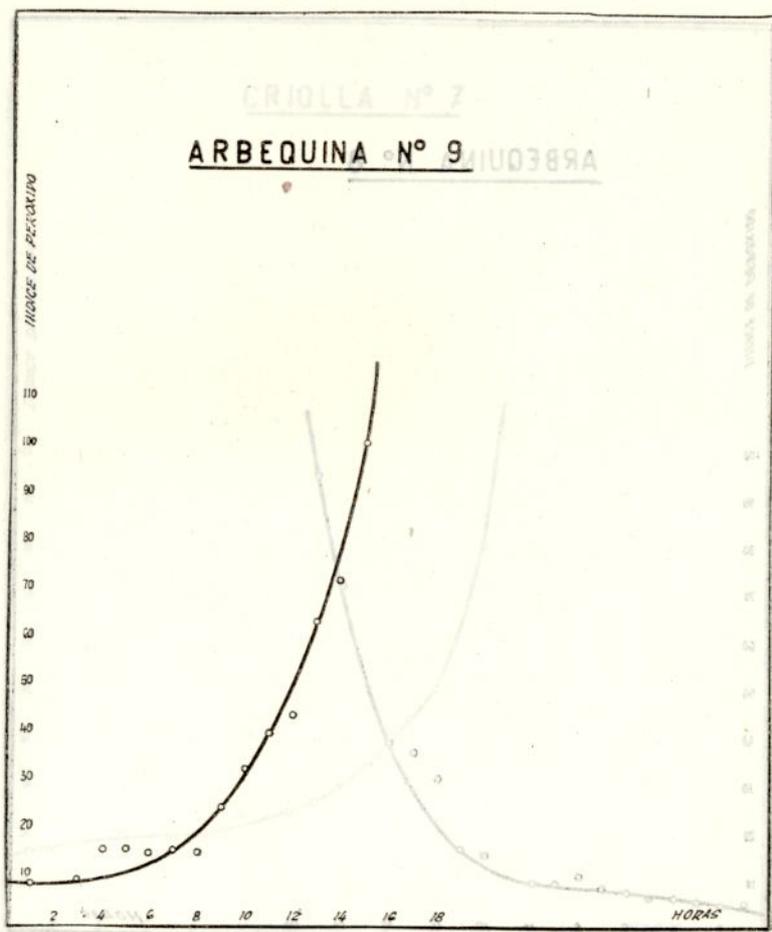
(1) El aceite de variedad Arbequina posee un periodo de inducción menor que los correspondientes a Frantoio y Criolla, en las condiciones ya establecidas.



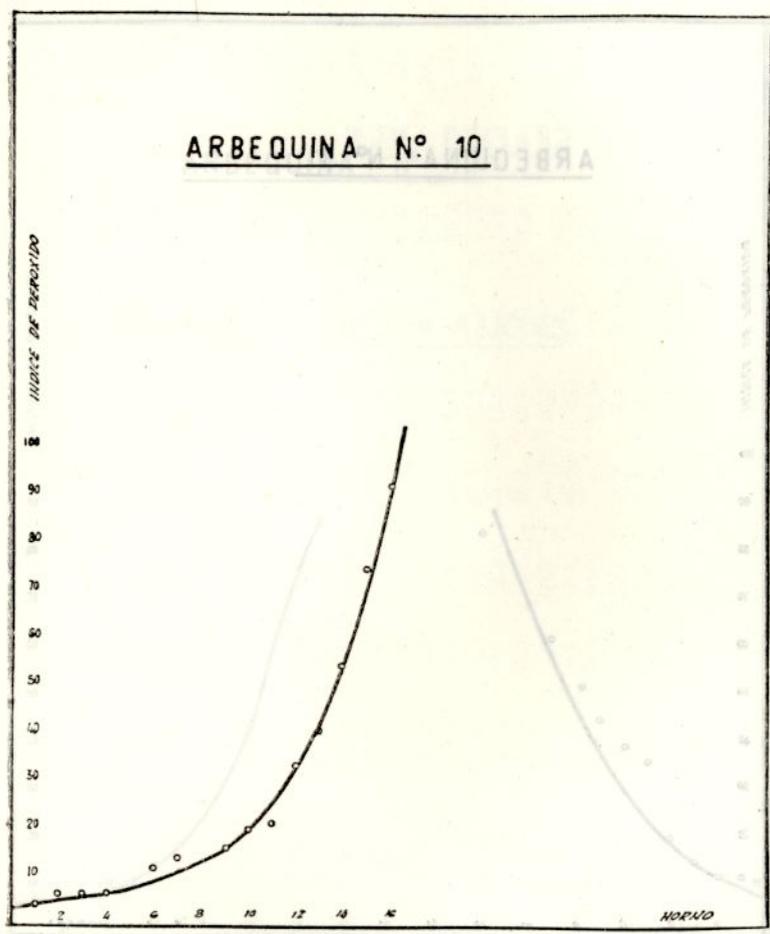


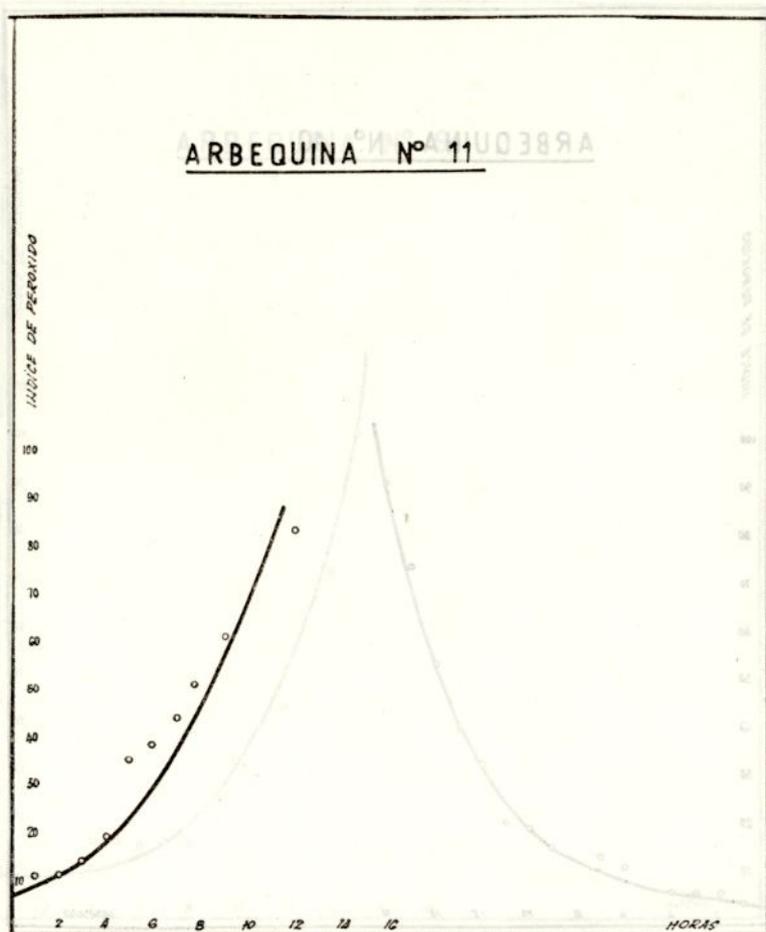




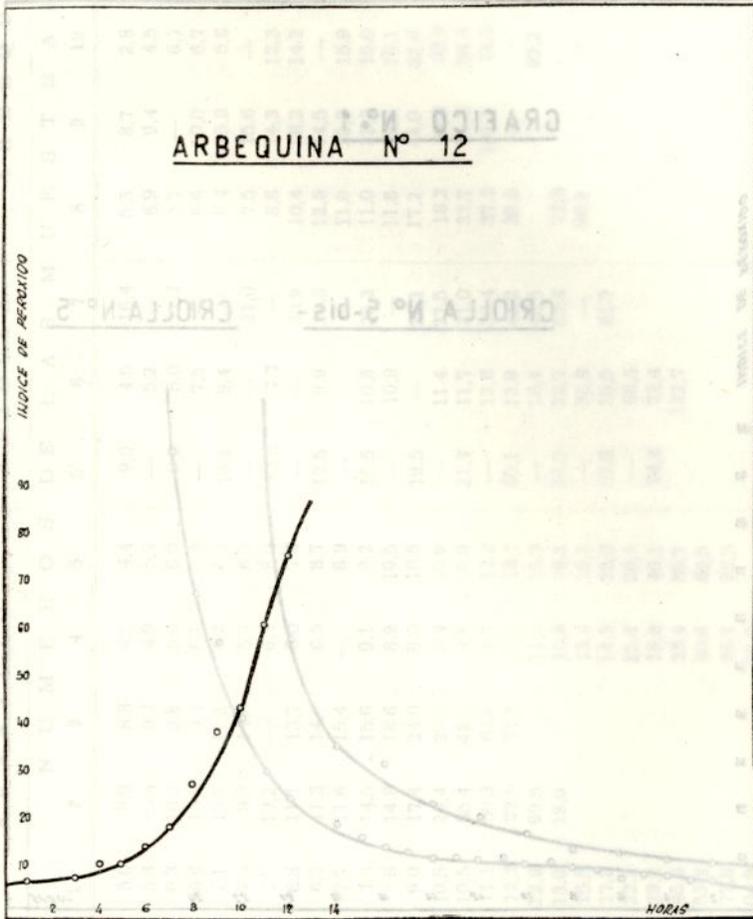


ARBEQUINA N° 10





DATOS ANALITICOS DE INDICES DE PEROXIDO OBTENIDOS

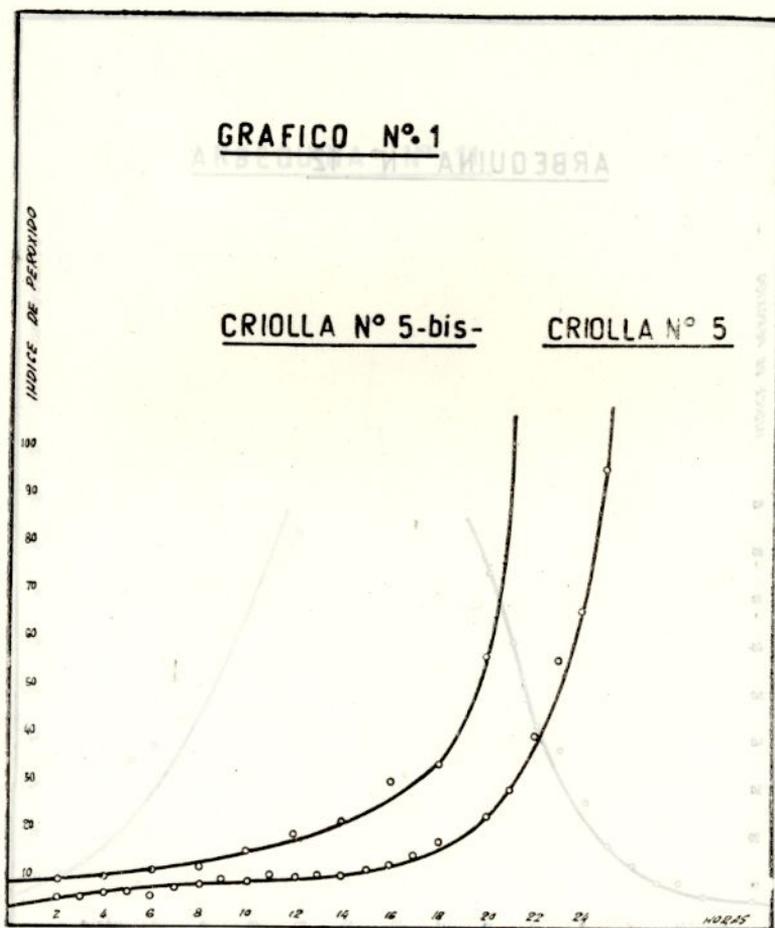


Ejemplo

en

horas

HORAS



DATOS ANALITICOS DE INDICES DE PEROXIDO OBTENIDOS

Tiempo en horas	FRANTOIO					CRIOLLA			ARBEQUINA				
	N U M E R O S					D E L A S			M U E S T R A S				
	1	2	3	4	5	5'	6	7	8	9	10	11	12
0	5.0	8.9	8.8	4.5	4.4	9.0	4.5	16.4	5.3	8.7	2.8	7.7	6.7
1	5.3	10.8	9.4	4.9	5.7	—	5.2	—	6.9	9.4	4.5	12.3	7.9
2	6.3	10.5	9.8	5.0	6.0	9.9	5.0	17.2	5.7	—	6.7	12.3	—
3	6.6	10.5	9.3	6.1	5.8	—	7.5	—	6.6	10.0	6.7	14.8	8.2
4	7.1	10.0	11.2	5.7	6.8	10.4	9.4	—	8.4	15.9	5.8	19.7	11.5
5	7.5	9.8	14.0	5.7	6.5	—	—	21.0	7.5	15.6	—	36.3	11.5
6	7.3	10.2	—	6.2	6.0	12.0	7.7	—	8.8	14.3	12.3	39.2	15.3
7	6.3	11.1	13.7	6.0	7.8	—	—	20.9	10.4	16.2	14.2	45.2	19.3
8	6.7	11.3	14.0	6.5	8.7	12.5	9.9	21.8	12.8	14.5	—	50.3	27.0
9	7.7	11.6	15.4	—	8.9	—	—	—	11.0	25.3	15.9	61.9	38.5
10	7.8	14.5	15.6	9.1	9.2	15.5	10.8	25.3	11.0	33.2	15.0	—	44.2
11	8.6	14.8	18.6	8.9	10.5	—	10.9	—	11.6	39.5	16.1	—	61.3
12	9.0	17.4	24.0	9.0	10.5	19.5	—	26.1	17.2	44.0	32.6	83.7	76.2
13	10.5	20.4	29.5	9.4	10.9	—	11.4	27.5	18.2	64.0	39.9	—	—
14	10.5	35.4	43.2	9.5	10.9	21.7	11.7	31.0	32.7	71.8	54.4	—	—
15	11.1	50.3	64.6	9.7	12.2	—	12.6	36.4	37.2	101.3	74.3	—	—
16	12.3	72.5	77.5	10.9	13.1	30.1	13.9	43.2	39.5	—	—	—	—
17	12.9	99.5	—	11.0	15.3	—	16.4	45.5	—	—	92.2	—	—
18	13.0	18.0	—	10.9	18.1	34.0	28.7	52.4	72.8	—	—	—	—
19	15.5	—	—	13.4	19.1	—	38.8	—	96.3	—	—	—	—
20	17.8	—	—	14.3	23.2	57.0	50.5	81.7	—	—	—	—	—
21	22.2	—	—	15.4	29.0	—	68.5	—	—	—	—	—	—
22	29.2	—	—	18.8	40.1	74.4	72.4	—	—	—	—	—	—
23	45.6	—	—	22.4	55.7	—	132.7	—	—	—	—	—	—
24	53.2	—	—	30.6	65.5	—	—	—	—	—	—	—	—
25	77.8	—	—	36.7	95.5	—	—	—	—	—	—	—	—
26	104.5	—	—	51.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27	—	—	—	65.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	—	—	—	105.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

BIBLIOGRAFIA

- 1 *Barnicoat, C. R. J. Soc. Chem. Ind. - London 1931, 50, 361 T.*
- 2 *Haller y Lassieur, C R. Ac. Sci. Paris, 1910, 150, 1013.*
- 3 *Cattaneo, P.. Anales de la Aso. Qui. - Argentina, 1945, 172 pág. 110.*
- 4 *Whipple, H. D., Proc. Soc. exp. Biol. - New York 1932, 30 319.*
Harada, T Bull chem. Soc. - Japan 1934, 9, 147.
- 5 *Bach, A. C. R. Acad. Sci. - París 1897, 124, 951*
- 6 *Engler, C. y Wild. W. Ber, dtsh, chem. Ges 1897, 30, 1663.*
- 7 *Staudinger, H. Ber, dtsh, chem. Ges. 1925, 58 B, 1075.*
- 8 *Powick, W. C. J. Agric. Res. 1923, 26, 323.*
- 9 *Tschirch, A. Chem. Umsch-Fette 1925, 32, 29.*
- 10 *Browne, C A. Ind. Engng. Chem. 1925, 17, 44.*
- 11 *Browne, C. A. Ind. Engng. Chem. 1925, 17 44.*
45, 193T.
- 12 *Farmer, E. H., J. Chem. Soc. 1942, 121, 139, 185, 513.*
Farmer, E. H. TransFaraday Soc. 1942, 38, 340, 348, 356,
1946, 42, 228.
Farmer, E. H. y Sutton, D. A. J. Chem Soc. 1943, 119
122, 541.
- 13 *Hilditch, T. P. y Gunstone, F. D. J. Chem. Soc. 1945, 836.*
- 14 *Wagner, A. M. y Brier, J. C. Ind. Engng. Chem. 1931, 23,*
40, 662.
- 15 *Matts, M. B. y Major, R. Oil And Soap. 1946, '23, 7, 222.*
- 16 *Garoglio, P. G. Tecnología de los aceites vegetales, pág. 333.*
- 17 *Buliz, Lea. Sahlender. Ber. Ung. Pharm., Gesells, 1932.*
- 18 *Wheeler, Stuffins y Wheatherall, Analist 1945, 70, 403, 9.*
- 19 *Riemenschneider, Türer y Speck, D. H. Oil and Soap*
1935, 12, 178.
- 20 *Lea, C. H. Dep. Sc. And. Ind. Res. Food Inves. Sp. Rep.*
Nº 46 1938 - pág. 134.