

Estudio del efecto antioxidante de extractos vegetales

L. Janczuk, M. C. Gutiérrez, P. Della Rocca*

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires,
Grupo Tecnología de Alimentos, Departamento de Ingeniería Química,
Medrano 951, (C1179AAQ), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, República Argentina.
E-mail: patriciadellarocca@hotmail.com

Recibido el 30 de junio de 2006; aceptado el 11 de agosto de 2006

Resumen

Se analizó la autooxidación de los lípidos y particularmente el efecto antioxidante que ejercen los extractos de diversos productos de origen vegetal (porotos de soja, salvado de avena, ajo, romero y coriandro) sobre la oxidación del aceite de maíz durante su almacenamiento en condiciones estáticas a una temperatura de 60 °C. Asimismo, se estudió la influencia de las variaciones en la concentración de los extractos y el uso de diferentes solventes de extracción (etanol, metanol y acetato de etilo) en la capacidad antioxidante de los mismos. La actividad antioxidante se examinó a distintos intervalos de tiempo mediante el método de índice de peróxido (AOCS, 1997) y en todos los casos los resultados fueron comparados con la capacidad antioxidante de un antioxidante sintético, el butilhidroxitolueno (BHT). Los compuestos fenólicos de algunos de los extractos (porotos de soja, salvado de avena y ajo) se determinaron por métodos espectrofotométricos. También se caracterizó el aceite utilizado determinándose su composición en ácidos grasos por cromatografía gaseosa y se verificó la ausencia de antioxidantes agregados mediante cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC). A partir de los resultados obtenidos se pudo inferir que los extractos etanólicos de ajo, porotos de soja y de las especias, romero y coriandro poseen actividad antioxidante sobre el aceite de maíz en las condiciones de los ensayos de oxidación. El extracto de ajo y los extractos de las especias (romero y coriandro) demostraron poseer una actividad antioxidante significativa. En el caso de las especias, romero y coriandro, se pudo apreciar una importante acción antioxidante aun en presencia de prooxidantes (cationes metálicos). El contenido de compuestos fenólicos resultó ser superior en los extractos etanólicos.

PALABRAS CLAVE: AUTOOXIDACIÓN LIPÍDICA- ANTIOXIDANTES NATURALES- PRESERVACIÓN DE ALIMENTOS- EXTRACTOS VEGETALES- INHIBIDORES DE OXIDACIÓN LIPÍDICA

Abstract

The lipid autoxidation and, especially, the antioxidant activity of the extracts of different vegetables like soy beans, oat bran, rosemary and coriander and their effects on the corn oil oxidation during storage at a temperature of 60°C, were studied. The influence of the concentration variation and the type of the extraction solvent were also evaluated. The solvents analysed were: ethanol, methanol and ethyl acetate. The antioxidant activity was examined by the peroxide index (AOCS, 1997). The results were compared by a synthetic antioxidant, butylhydroxytoluene, BHT. The phenolic compounds were determined by spectrophotometry. The oil was characterized in its fatty acid composition by gas chromatographic. The ethanolic extracts of garlic, soya beans and the spices, rosemary and coriander, have an antioxidant effect on corn oil. The garlic extract and the spices extracts (rosemary and coriander) showed noticeable antioxidant activity. In the case of the ethanolic extracts of the spices, rosemary and coriander an important antioxidant effect was observed even in the presence of prooxidants like metallic cations. The phenolic compounds content in the ethanolic extracts was higher than in the extracts of other solvents.

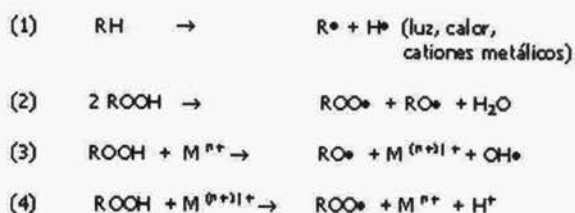
KEYWORDS: LIPID AUTOOXIDATION- NATURAL ANTIOXIDANTS- FOOD PRESERVATION- VEGETABLE EXTRACTS- LIPID OXIDATION INHIBITORS

Introducción

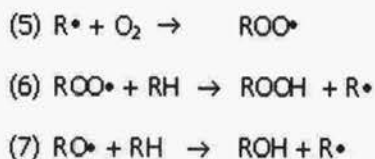
La oxidación de los lípidos es una de las principales causas del deterioro de alimentos, que tiene una gran implicancia económica sobre la industria ya que reduce el tiempo de vida útil de los mismos. Los alimentos afectados resultan inaceptables frente al consumidor, debido al desarrollo de aromas y sabores desagradables. Sin embargo, cierto grado de oxidación es deseable en la producción de algunos quesos típicos o en los alimentos fritos. Ciertos productos obtenidos en la oxidación realzan el aroma y hacen en algunos casos más apetecibles determinados alimentos. La oxidación también ocasiona modificaciones en las proteínas similares a las producidas por la exposición de los alimentos a la radiación ionizante. En ambas ocasiones, los radicales libres formados son responsables de la destrucción de ciertos aminoácidos (arginina, serina, ácido glutámico, metionina, tirosina, triptófano, fenilalanina y treonina), la polimerización, el entrecruzamiento y la escisión de proteínas.

Las reacciones que intervienen en la oxidación de los lípidos son extremadamente complejas (Chan, 1987). Esta serie de reacciones en cadena son las que producen los radicales libres. Para su estudio se puede subdividir en tres etapas, conocidas cada una de ellas como iniciación, propagación y terminación. Por la acción del calor, la luz o la presencia de cationes metálicos, en la etapa de iniciación se produce la ruptura homolítica de la molécula de un ácido graso no saturado o su éster, dando origen a la formación de un radical libre alquílico, $R\cdot$. En la fase de propagación, este radical reacciona rápidamente con el oxígeno para formar un radical peroxi, $ROO\cdot$, el cual a su vez reacciona con otras moléculas de lípidos no saturados para formar hidroperóxidos, $ROOH$ y más radicales lipídicos, $R\cdot$. Los hidroperóxidos pueden descomponerse en otros radicales peroxi, $ROO\cdot$, y radicales alcoxi, $RO\cdot$, que luego darán lugar a la generación de nuevos radicales libres lipídicos, $R\cdot$ y más hidroperóxidos. Cabe resaltar que la descomposición de los hidroperóxidos puede ser catalizada por metales presentes en el medio, M^{n+} , $M^{(n+1)+}$. Durante la fase de terminación se unen los radicales libres entre sí. Como la velocidad de reacción entre un radical alquílico y el oxígeno es muy rápida, la mayoría de los radicales libres son radicales peroxi, $ROO\cdot$. Entonces, el principal producto obtenido en la etapa de terminación es el originado a partir de la unión de dos radicales peroxi (reacción 10).

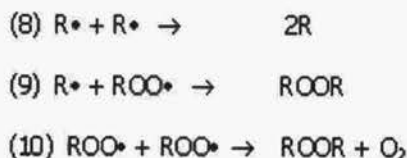
Etapas de iniciación:



Etapas de propagación



Etapas de terminación



La velocidad de autooxidación se incrementa con el grado de insaturación del lípido. Cuanto mayor sea el número de enlaces dobles en la molécula del lípido, mayor será su grado de insaturación γ , en consecuencia, más rápidamente se oxidará. El linolenato, que posee tres dobles enlaces y el linoleato, con dos dobles enlaces, se oxidan respectivamente 20 y 10 veces más rápido que el oleato de un sólo doble enlace.

Los principales factores que influyen en la velocidad de oxidación de los lípidos son (Nawar, 1996):

Composición de los ácidos grasos: El número, la posición y la geometría de los dobles enlaces afecta la velocidad de oxidación. Las velocidades relativas de oxidación de los ácidos araquidónico, linoléico, linoleico y oleico son aproximadamente 40:20:10:1, respectivamente. Los ácidos grasos cis se oxidan más rápidamente que los isómeros trans y los dobles enlaces conjugados son más reactivos que los no conjugados. La autooxidación de los ácidos grasos saturados es extremadamente lenta a temperatura ambiente. Sin embargo, a altas temperaturas el deterioro oxidativo puede ser significativo.

Ácidos grasos libres versus sus correspondientes alcliglicerol: Los ácidos grasos se oxidan a una velocidad levemente mayor cuando están en su estado libre que cuando se hallan esterificados con glicerol.

Concentración de oxígeno: La oxidación lipídica no podría producirse sin la presencia de oxígeno. Sin embargo, aun los alimentos envasados al vacío sufren autooxidación, como consecuencia del oxígeno contenido en su interior y la presencia de radicales libres formados en las etapas iniciales de oxidación que podrían haberse generado antes del envasado al vacío.

Si el suministro de oxígeno es ilimitado, la velocidad de oxidación es independiente de su presión parcial, pero cuando la presión de oxígeno es muy baja, la velocidad es aproximadamente proporcional.

Temperatura: La velocidad de oxidación aumenta a medida que la temperatura se incrementa. Este efecto sobre la velocidad tiende a compensarse en alguna

medida al ser el oxígeno menos soluble en lípidos y en agua al aumentar la temperatura.

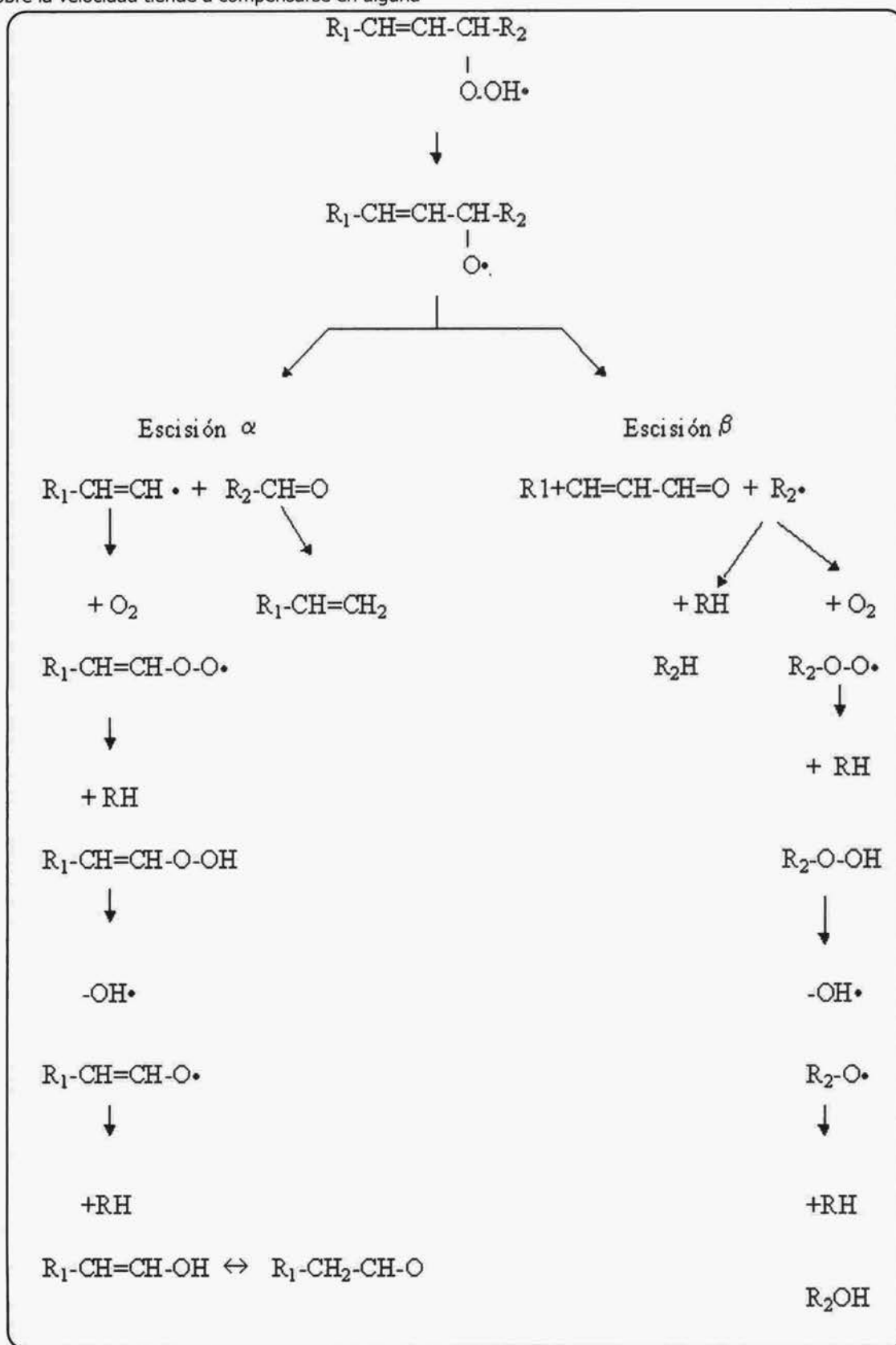


Figura 1. Ruptura homolítica de hidroperóxidos de lípidos insaturados (escisión α o β) (Madsen y colaboradores, 1997)

Área superficial: La velocidad de oxidación aumenta en forma proporcional al área superficial de lípido expuesta al aire.

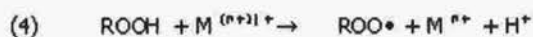
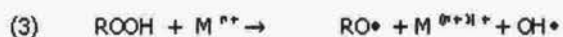
Humedad: La oxidación depende fuertemente de la actividad de agua. En alimentos secos, con muy baja actividad de agua ($a_w < 0,1$) la oxidación procede rápidamente. Al aumentar la actividad se produce un mínimo en la velocidad de oxidación a $a_w \cong 0,3$. Este efecto protector del agua se debe, posiblemente, a una disminución de la actividad de los catalizadores metálicos o a la imposibilidad de acceso del oxígeno al lípido. A actividades de agua altas ($a_w = 0,55 - 0,85$), la velocidad de oxidación aumenta nuevamente ya que se incrementa la movilidad de los catalizadores metálicos presentes.

Energía radiante: Las radiaciones visible, ultravioleta y gamma favorecen la autooxidación.

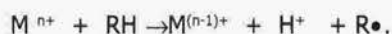
Prooxidantes: Los principales prooxidantes son los metales de transición (por ejemplo, cobalto, cobre, hierro, manganeso y níquel), particularmente los que poseen dos o más estados de valencia. La mayoría de los aceites comestibles contienen trazas de estos metales, originarias del suelo en que han crecido las plantas oleaginosas de los cuales derivan o del equipo empleado en el procesamiento o almacenamiento del aceite. En el caso particular del hierro, éste se puede presentar en su forma inorgánica, proveniente de la superficie metálica de algunos equipos, o en su forma orgánica, unido a biopigmentos en la forma hemo. Asimismo, algunos pigmentos como la clorofila y la feofitina pueden actuar como fotosensibilizadores y producir oxígeno singulete que actúa en las reacciones de formación de hidroperóxidos.

En el caso de los catalizadores metálicos, varios son los mecanismos que se han propuesto para describir el proceso de catálisis:

1. Aceleración de las reacciones de descomposición de los hidroperóxidos



2. Reacción directa con el lípido



3. Activación del oxígeno molecular para producir oxígeno singulete

El oxígeno singulete es más electrofílico que el oxígeno en el estado triplete y, en consecuencia, reacciona más rápidamente con las zonas de alta densidad

electrónica, como los enlaces dobles C=C.

Potencial de hidrógeno, pH: El efecto del pH es extremadamente complejo, debido a que los diferentes prooxidantes operan en rangos distintos de este potencial.

Anteriormente se explicó cómo se llevaba a cabo la oxidación primaria. Los productos que aparecen en esta etapa no poseen olores y sabores preponderantes. A la oxidación primaria le sucede la secundaria, en la que aparecen compuestos con grupos carbonilos: aldehídos, cetonas y componentes con grupos carboxilos, responsables del aroma y sabor desagradable de la oxidación de los lípidos. Los hidroperóxidos de ácidos grasos insaturados formados durante la oxidación son muy inestables y se descomponen en una amplia variedad de compuestos, tanto volátiles como no volátiles. En la descomposición de los hidroperóxidos se produce la ruptura homolítica de los grupos -OOH, dando origen a un radical alcoxi, $\text{RO}\cdot$ y un radical hidroxilo $\text{OH}\cdot$.

Cuando el radical alcoxi sufre una escisión β en el enlace C-C, se obtienen como productos un aldehído y un radical alquílico. Al sufrir una escisión α se forman un radical vinilo y un aldehído. Las posteriores descomposiciones pueden dar lugar a la formación de aldehídos volátiles, alquenos, alcanos y alcoholes, como se puede apreciar en la Figura 1.

De todos los productos volátiles obtenidos a partir de la ruptura de los radicales alcoxi, los aldehídos son los que poseen aroma y sabor preponderantes. Los productos formados en las reacciones de escisión dependen de los ácidos grasos presentes, los isómeros de hidroperóxidos formados y de la estabilidad de los productos de descomposición. La temperatura y el tiempo de calentamiento influyen en la oxidación térmica. Los flavors de los aldehídos se describen generalmente como: rancio, metálico, aroma a pasto o a pintura. El hexanal es uno de estos aldehídos. Este componente suele usarse como indicador de los deterioros oxidativos de los lípidos en algunas técnicas de medición de oxidación. También las cetonas son características de los lípidos oxidados. Entre ellas cabe mencionar la 1 octen-3-ona, que posee un aroma típico a moho.

Antioxidantes

Una manera eficiente de frenar la reacción de oxidación es el empleo de antioxidantes que inhiben la formación de radicales libres en la etapa de iniciación (inhibidores de iniciación) o interrumpen la propagación de la cadena de radicales libres (inhibidores de propagación). El inicio de la formación de radicales libres puede ser demorado por el uso de sustancias que descompongan los peróxidos, agentes quelantes de metales, o inhibidores de oxígeno singulete. Como las trazas de peróxido y los iniciadores metálicos no pueden ser eliminados completamente, la mayoría de los estudios

han centrado especial atención en la acción de los inhibidores de propagación. Estos antioxidantes actúan como donantes de hidrógeno o como aceptores de radicales libres. Bolland y Have (1947) postularon que los antioxidantes reaccionaban principalmente con el $ROO\cdot$ y no con los radicales libres $R\cdot$.



También pueden reaccionar con los radicales alcoxi según:



El radical libre antioxidante generado debe ser lo suficientemente estable como para no iniciar por sí mismo la formación de nuevos radicales libres u oxidarse rápidamente por una reacción en cadena. En la Figura 2 se puede apreciar una curva típica de oxidación de un alimento seco. Se observa una zona de pendiente casi constante que corresponde a la zona de la curva denominada período de inducción (lag phase) en la que los radicales libres son interceptados por el antioxidante y así se demora la etapa de propagación de la reacción. Cuando se consumen estos inhibidores totalmente la oxidación aumenta apreciablemente, llegando a la rancidez del producto. Entonces, la oxidación pasa por un máximo. Si existen agentes reductores en el medio el antioxidante puede regenerarse nuevamente y comienza a actuar otra vez, inhibiendo la oxidación. La oxidación del alimento decrece en esta última etapa.

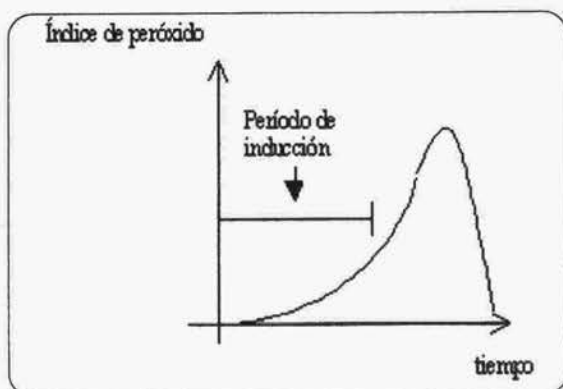


Figura 2 Curva de oxidación lipídica de un alimento seco

Los antioxidantes fenólicos son excelentes donantes de hidrógeno y además sus radicales libres son muy estables, debido a la deslocalización de electrones por resonancia y a la falta de posiciones apropiadas para ser atacadas por el oxígeno. Sin embargo, los fenoles no son muy activos como antioxidantes, a menos que posean sustituciones en las posiciones orto o para que incrementen la densidad electrónica del grupo hidroxilo y disminuyan la energía de enlace oxígeno-hidrógeno. De esta manera, la reactividad de los fenoles sustituidos con los radicales libres lipídicos ($ROO\cdot$ y $RO\cdot$) aumenta.

La sustitución en compuestos fenólicos en la posición meta tiene un efecto bastante limitado, como en el caso del resorcinol con un grupo hidroxilo en esta posición. Estos compuestos son antioxidantes menos eficientes que aquellos compuestos similares con sustituciones en las posiciones orto o para. Es decir que la presencia de grupos hidroxilo adicionales, ya sea en la posición orto o para, aumenta la actividad antioxidante del compuesto, debido a que estabiliza los radicales fenoxi mediante enlaces hidrógeno intramoleculares (Madsen y colaboradores, 1997).

En la eficacia del antioxidante influyen también su solubilidad en el aceite y su volatilidad. La solubilidad influye en la facilidad de acceso a los radicales peroxi y su volatilidad en su permanencia durante el calentamiento o almacenamiento. Asimismo, al elegir un antioxidante se deben tener en cuenta otros factores, tales como la facilidad de incorporación a los alimentos, la sensibilidad al pH, la posibilidad de producir olores o colores desagradables, la disponibilidad y su costo. También las propiedades hidrofílicas-lipofílicas de los diversos antioxidantes tienen una especial relevancia con respecto a su eficacia en las diferentes aplicaciones. Cuando la relación superficie-volumen es pequeña, como ocurre en los aceites donde la interfase gas-líquido no es significativa, los antioxidantes con valores relativamente grandes del factor hidrofílico-lipofílico, como propil galato (PG) o ter-butilhidroquinona (TBHQ), son más eficaces, debido a que el antioxidante se concentra en la superficie del aceite donde se produce la reacción de la grasa con el oxígeno molecular. Sin embargo, cuando la relación superficie-volumen es grande, tal como sucede con las micelas de los aceites emulsionados, por ejemplo en los aliños de ensalada, los antioxidantes más lipofílicos, como 2,3-ter-butil-4-hidroxianisol (BHA), 2,6-di-ter-butil-4-hidroxitolueno (BHT), los galatos con grupos alquílicos grandes y los tocoferoles, son más efectivos. (Nawar, 1996)

Algunos antioxidantes se comportan como sinergistas. El fenómeno de sinergismo se produce cuando una mezcla de antioxidantes posee una actividad superior a la suma de las actividades de los antioxidantes individuales empleados. Existen dos tipos de sinergistas: los que implican la acción de aceptores de radicales libres mezclados y aquellos que consisten en la acción combinada de un aceptor de radical libre y un quelante de metales. Algunos antioxidantes, como el ácido ascórbico, pueden actuar de varias formas a la vez: como donantes de hidrógenos, quelantes de metales, eliminando oxígeno y, además, contribuyendo a la formación de productos de pardeamiento que tienen actividad antioxidante.

Los antioxidantes anteriormente mencionados, todos ellos de origen sintético, se emplean en la industria alimenticia ampliamente. Sin embargo, las actuales tendencias buscan el uso de antioxidantes naturales, compatibles con una vida más saludable.

Los antioxidantes naturales se hallan presentes en la mayoría de los productos de origen vegetal: frutos del bosque, cerezas, kiwis, cítricos, ciruelas, y aceitunas (Abuja y colaboradores, 1998; Wang y colaboradores, 1999; Saleh y colaboradores, 1998; Dawes y Keene, 1999; Donovan y colaboradores, 1998; Romani y colaboradores, 1999). Asimismo, en el jugo de frutas (Chambers y colaboradores, 1996) y en el aceite de oliva (Blekas y Boskou, 1998) se han encontrado compuestos con alta actividad antioxidante. Furuta y colaboradores (1997); Gazzani y colaboradores (1998) y Hertog y colaboradores (1992) han analizado el potencial antioxidante de una amplia variedad de vegetales. Los principales componentes activos aislados en ellos son los polifenoles. Estos compuestos presentan cambios isoméricos a estructuras dicetónicas que resultan ser los responsables de llevar a cabo la captura de los radicales libres que se producen en las reacciones de oxidación y en consecuencia detienen las reacciones en cadena.

Los compuestos fenólicos presentes en las plantas incluyen a los fenoles simples, los ácidos fenólicos, las antocianinas, los derivados del ácido hidrocínámico y los flavonoides (van Ruth y colaboradores, 2001). Los vinos contienen una extensa variedad de compuestos fenólicos, siendo los más abundantes las antocianinas (Fogliano y colaboradores, 1999; Ghiselli y colaboradores, 1998; Heinomen y colaboradores, 1998). El té verde y el negro poseen alrededor de un 30 % de su peso seco como compuestos fenólicos (Lin y colaboradores, 1998). Asimismo, en varios cereales se ha detectado actividad antioxidante (Baublis y colaboradores, 2000). Onyeneho y Hettiarachchy, (1992) han informado que en el caso de los cereales, la mayor actividad antioxidante se halla en la fracción de salvado. Algunos residuos agroindustriales son atractivas fuentes de antioxidantes naturales; entre ellos encontramos: cáscaras de papas (Rodríguez de Sotillo y colaboradores, 1994 a, b), semillas de uvas (Gabrielska y colaboradores, 1997; Karakaya y Nehir, 1999), cáscaras de maníes (Della Rocca y colaboradores, 2005). Sin embargo, la actividad antioxidante de estos compuestos varía extensamente y algunos de ellos pueden exhibir un efecto prooxidante en algunas ocasiones (Decker, 1998). La concentración de compuestos fenólicos en las plantas depende de numerosos factores como las condiciones de crecimiento, el grado de maduración, el tamaño y la variedad (Herrmann, 1976).

Cabe resaltar que la acción antioxidante de extractos de especies vegetales también depende del tipo y la polaridad de los solventes de extracción y del sustrato que se protegerá con el antioxidante (Meyer y colaboradores, 1998).

El objetivo del presente trabajo es evaluar la capacidad antioxidante de extractos de diferentes productos de origen vegetal (porotos de soja, salvado de avena, ajo, romero y coriandro) en un aceite comestible (aceite de maíz) durante su almacenamiento a una temperatura de 60 °C, en condiciones estáticas.

Parte Experimental

Determinación de ácidos grasos del aceite original

Se realizó la hidrólisis de los triglicéridos del aceite, y luego la metilación, para finalizar con la extracción y la purificación, según Norma IRAM 5652.

Los ésteres metílicos así obtenidos se analizaron en un cromatógrafo de gases marca Shimadzu con detector FID.

Determinación de antioxidantes en el aceite original empleado en los ensayos de oxidación

Se analizó si el aceite original poseía antioxidantes adicionados. Se llevó a cabo el análisis por HPLC (marca Hewlett Packard 1050) según AOCS Official Method Ce 6-86, empleando una columna LiChrosorb RP-18 y un detector de arreglo de diodos a una longitud de onda de 280 nm.

Preparación de los extractos

Los productos de origen vegetal utilizados fueron porotos de soja, salvado de avena, ajo, romero y coriandro. Las muestras se secaron en estufa a 55 °C, hasta un rango de humedades de 20 - 25 %. Luego se molieron y tamizaron hasta alcanzar un diámetro de partícula inferior a 400 µm.

Los extractos se prepararon en una concentración inicial de 25 % m/m y luego se concentraron con una bomba de vacío hasta una concentración tres veces superior en volumen. Con todos los productos se usó etanol como solvente de extracción. En el caso de los porotos de soja y el salvado de avena también se emplearon metanol y acetato de etilo.

Ensayos de oxidación

Al aceite de maíz se agregaron alícuotas de los extractos de los productos vegetales hasta obtener una concentración de 5 % m/m. Asimismo, se analizaron muestras control sin la adición de los extractos y muestras conteniendo butilhidroxitolueno (BHT) en una concentración de 0.01 %, con fines comparativos. Se estudiaron los efectos de la concentración solamente con el extracto de porotos de soja, que se utilizó concentrado y sin concentrar.

Las muestras fueron almacenadas en frascos color caramelo en condiciones estáticas en estufa, a una temperatura de 60 ± 0.5 °C, y a distintos intervalos de tiempo se evaluó su grado de oxidación mediante la determinación del índice de peróxido, según AOCS (1997). Los análisis se llevaron a cabo por duplicado y los resultados obtenidos corresponden al promedio de las determinaciones. Los ensayos con las especies romero y coriandro se realizaron también en presencia de un prooxidante, cloruro cuproso (CuCl) al 0,0016

% p/v en la muestra. En los ensayos con coriandro se evaluó el efecto del ácido cítrico como agente quelante de metales, los cuales inducen la oxidación.

Determinación de compuestos fenólicos totales

Se tomó una alícuota de extracto de 20ml y se adicionó agua destilada hasta alcanzar 1 ml. Luego, 0.5 ml de reactivo de Folin-Ciocalteu se adicionó a los tubos, que se agitaron. A continuación se agregó carbonato de sodio y los tubos fueron agitados nuevamente. Después de ser incubados a temperatura ambiente durante 35 min, los tubos fueron centrifugados y se midió la absorbancia contra un blanco a 725 nm, utilizando un espectrofotómetro marca Metrolab. Los resultados se calcularon con base al equivalente de fenol por gramo de muestra y se informaron en ppm.

Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos al analizar la composición de los ácidos grasos en el aceite de maíz por cromatografía gaseosa se presentan en la Tabla 1. Mediante el análisis por HPLC realizado al aceite original se comprobó la ausencia de antioxidantes agregados al mismo.

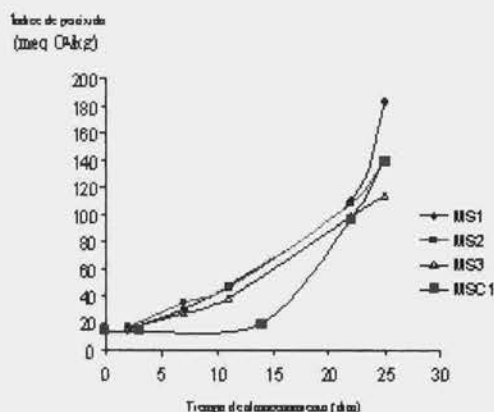


Figura 3. Índice de peróxido IP (millequivalentes de oxígeno por kg de muestra, meq O₂/kg) del aceite de maíz en presencia de extracto etanólico de porotos de soja sin concentrar, muestra MS1; con extracto concentrado, muestra MSC1; en ausencia de antioxidante, muestra control, muestra MS2; con antioxidante (BHT) al 0.01 %, muestra MS3

Tabla 1. Composición en ácidos grasos del aceite de maíz

Ácido Palmítico (%)	Ácido Estearico (%)	Ácido Oleico (%)	Ácido Linoleico (%)	Ácido Linoléico (%)	Ácido Araquídico (%)
10,5	2,5	32,5	52	1,0	0,5

La oxidación del aceite de maíz durante su almacenamiento a 60 °C, en condiciones estáticas, por un período de 25 días, con el agregado de extracto etanólico de poroto de soja a dos concentraciones diferentes se puede apreciar en la Figura 3. La concentración de extracto de poroto de soja superior evaluada fue el triple de la menor. Asimismo, se estudió el comportamiento del aceite con la adición de un antioxidante sintético, butilhidroxitolueno (BHT), y sin aditivos. A partir de los resultados obtenidos se puede inferir que el extracto de porotos de soja, cuando se concentró, ejerció un efecto antioxidante mayor que el BHT a la concentración utilizada. En la curva correspondiente al extracto concentrado (muestra MSC1) se aprecia un aumento considerable del período de inducción, el que se prolongó hasta los 14 días. Los porotos de soja contienen entre los compuestos fenólicos, los glicósidos de isoflavonas como la genisteína, la daidzeína y la gliciteína, que serían los responsables de sus relevantes propiedades antioxidantes.

Para obtener los extractos de los porotos de soja y del salvado de avena se emplearon otros solventes de extracción: metanol y acetato de etilo, además de etanol. Los extractos de salvado de avena no ejercieron una acción antioxidante preponderante sobre el aceite de maíz (ensayos de medición de índice de peróxidos) si bien cuando se midió el contenido de compuestos fenólicos de los extractos se pudo apreciar un valor considerable en los casos de los extractos etanólico y metanólico. Los extractos etanólicos de los cereales presentan el más alto contenido en componentes fenólicos y los obtenidos con acetato de etilo el inferior. El extracto etanólico de ajo presenta el contenido más alto en compuestos fenólicos, casi 10 veces superior al valor obtenido con el extracto de porotos de soja. Por último, le sigue el salvado de avena. En la Tabla 2 se pueden apreciar los valores obtenidos.

Tabla 2. Contenido de compuestos fenólicos en extractos vegetales

Extractos	Concentración en compuestos fenólicos (ppm)
Etanólico de porotos de soja	343
Metanólico de porotos de soja	321
Con acetato de etilo de porotos de soja	23,1
Etanólico de ajo	3100
Etanólico de salvado de avena	287
Metanólico de salvado de avena	278
Con acetato de etilo de salvado de avena	44,3

En la Figura 4 se aprecia cómo el extracto de ajo disminuye en forma apreciable la oxidación del aceite de maíz. Estos resultados corroboran el alto contenido en compuestos fenólicos del extracto de ajo. Asimismo, otro componente del extracto de ajo, el tiosulfinato de dialilo o alicina, podría actuar como antioxidante. El tiosulfinato componente del flavor del ajo se descompone y reestructura, dando origen a la formación de disulfuros de metilo, alilo y dialilo. Los sulfuros reaccionan con los hidroperóxidos dando sulfonas y alcoholes.

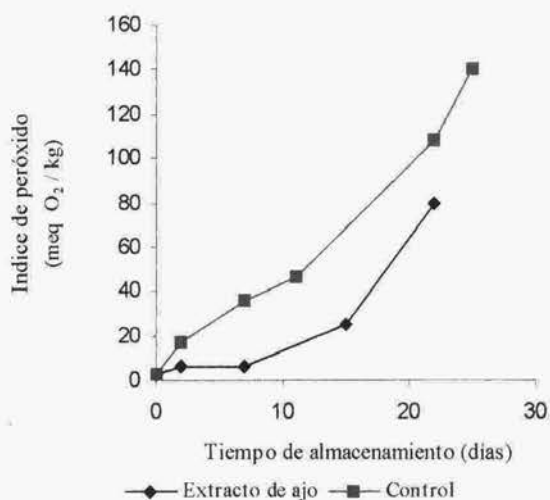


Figura 4. Índice de peróxido IP (meq O₂/kg) del aceite de maíz en presencia de extracto etanólico de ajo y en ausencia de antioxidante, muestra control

A continuación analizamos el comportamiento de los extractos de especias, romero y coriandro, en presencia de prooxidante en ambos casos. En los ensayos de aceite de maíz con prooxidante, el extracto etanólico de romero demostró una capacidad antioxidante superior a la del BHT a las concentraciones analizadas. En la Figura 5 se pueden apreciar los resultados. Cabe destacar la influencia del prooxidante que actúa acelerando la velocidad de oxidación, cuando se comparan las curvas del aceite sin prooxidante (continúa)

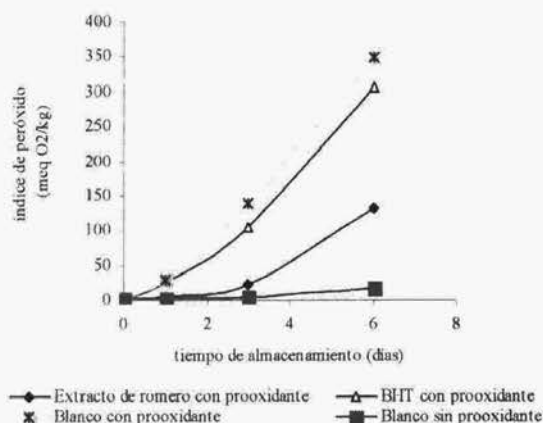


Figura 5. Índice de peróxido IP (meq O₂/kg) del aceite de maíz en ausencia de antioxidante y de prooxidante (blanco sin prooxidante), en ausencia de antioxidante y en presencia de prooxidante (blanco con prooxidante), en presencia de extracto etanólico de romero y prooxidante y de un antioxidante sintético, BHT y prooxidante

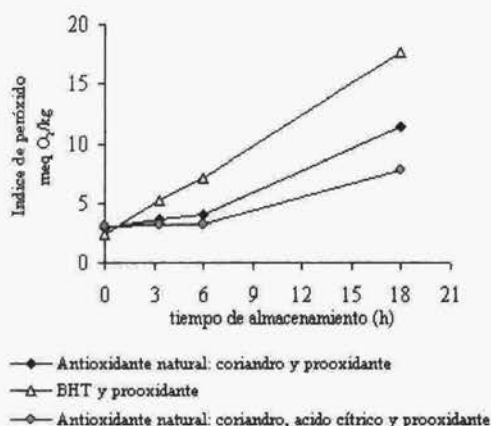


Figura 6. Índice de peróxido IP (meq O₂/kg) del aceite de maíz en presencia de prooxidante. En una de las muestras se utilizó coriandro como antioxidante natural, en otra BHT y en la última coriandro y ácido cítrico

(Viene de la página anterior)

(Blanco sin prooxidante) con el aceite con prooxidante
(Blanco con prooxidante).

En la Figura 6 se puede apreciar cómo el extracto de coriandro en aceite de maíz presenta una capacidad antioxidante superior al BHT. Este efecto se ve potenciado en presencia de ácido cítrico, que actúa como agente quelante de metales.

Si se comparan los comportamientos de los extractos etanólicos de romero y coriandro sobre el aceite de maíz, el índice de peróxido alcanzado con el extracto de coriandro al cabo de 18 h es de 12 meq O₂/kg de muestra y el de extracto de romero es de 4 meq O₂/kg de muestra al cabo de 24 h. Estos resultados evidencian una capacidad antioxidante superior del extracto de romero sobre la oxidación del aceite de maíz.

Conclusiones

Los extractos etanólicos de ajo, porotos de soja y de las especias romero y coriandro poseen actividad antioxidante sobre el aceite de maíz. El extracto de ajo y los extractos de las especias (romero y coriandro) demostraron poseer una actividad antioxidante apreciable. Los extractos de la especias ejercieron un efecto antioxidante significativo aun en ensayos más exigentes en los que se adicionó un prooxidante. El extracto de romero resultó poseer una capacidad antioxidante superior al de coriandro. Los antioxidantes naturales poseen una capacidad inhibitoria aceptable sobre la oxidación de los lípidos; sin embargo, debería realizarse tanto un estudio económico detallado de su posibilidad de uso en escala industrial, como de su potencial toxicidad y la posibilidad de impartir un aroma preponderante al aceite elegido para preservar. El etanol parecería ser el solvente de extracción más adecuado, no sólo por haber extraído una mayor cantidad de compuestos fenólicos, que poseen actividad antioxidante, sino también por su menor toxicidad y mayor seguridad para su uso en alimentos. Sin embargo, para poder confirmar su selección también sería necesario llevar a cabo una evaluación económica.

Referencias

- AOCS (1997) American Oil Chemists' Society.
- ABUJA, P.; MURKOVIC, M.; PFANNHAUSER, W. (1998) *J. Agric. and Food Chem.*
- BAUBLIS, A.; DECKER, E. A.; CLYDESDALE, F. M. (2000), *Food Chemistry*.
- BLEKAS, G.; BOSKOU, D. (1998) *Grasas y aceites*.
- BOLLAND, J.; HAVE, P. (1947) The inhibitory effect of hydroquinone on the thermal oxidation of ethyl linoleate. *Trans. Faraday Soc.*
- CHAMBERS, S. J.; LAMBERT, N.; PLUMB, G. W.; WILLIAMSON, G. (1996) *Food Chemistry*, 57, 271-274.
- CHAN, H. (1987) In *Autooxidation of Unsaturated Lipids*; Chan H. Ed., Academic Press, London, U.K., 1-16.
- DAWES, H.; KEENE, J. (1999) *Journal of Agric. and Food Chem.*
- DECKER, E. A. (1998) *Food lipids. Chemistry, nutrition and biotechnology*, en Akoh y Min (Eds), New York.
- DELLA ROCCA, P.; LANGUASCO, J. M.; GUTIERREZ, M C., ESCALADA PLA, M.; BELCUORE, H., CAMPOS, C. (2005) Congreso Latinoam. de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, San Rafael, Mendoza, Argentina.
- DONOVAN, J. L.; MEYER, A. S.; WATERHOUSE, A. L. (1998) *Journal of Agric. and Food Chem.*
- FOGLIANO, V.; VERDE, V., RANDAZZO, G.; RITIENE, A. (1999) *Journal of Agric. and Food Chem.*
- FURUTA, S.; NISHIBA, Y.; SUDA, I. (1997), *Journal of Food Scien.*
- GABRIELSKA, J.; OSZMIANSKI, J.; LAMER-ZARAWSKA, E. (1997) *Pharmazie*.
- GAZZANI, G.; PAPETTI, A.; MASSOLINI, G.; DAGLIA, M. (1998) *Journal of Agric. and Food Chem.*
- GHISELLI, A.; NARDINI, M.; BALDI, A; SCACCINI, C. (1998), *Journal of Agric. and Food Chem.*
- HEINOMEN, M.; LEHTONEN, P. J.; HOPIA, A. L. (1998), *Journal of Agric. and Food Chem.*
- HERRMANN, K.; (1976) *Journal Food Technology*.
- HERTOG, M. G. L.; HOLLMAN, P. C. H.; KATAN, M. B (1992) *Journal of Agric. and Food Chem.*
- KARAYAKA, S.; NEHIR, S. (1999), *Food Chemistry*.
- LIN, J. K.; LIN, C. H.; LIANG, Y. C.; LIN-SHIAU, S. Y.; JUAN, I. M (1998) *Journal of Agric. and Food Chem.*
- MADSEN, H. L.; BERTELSEN, G.; SKIBSTED, L. H. (1997) *American Chemical Society*.
- MEYER, A. S.; HEINOMEN, M.; FRANKEL, E. N. (1998) *Food Chemistry*.
- NAWAR, W. (1996) *Lipids, Food Chemistry*, Editado por Fennema, O y Dekker, M., Nueva York, EE.UU, 139-239.
- ONYENEHO, S. N.; HETTIARACHCHY, N. S. (1992) *Journal of Agric. and Food Chem.*
- RODRIGUEZ de SOTILLO, D.; HADLEY, M.; HOLM, E. T. (1994a) *Journal of Food Scien.*
- RODRIGUEZ de SOTILLO, D.; HADLEY, M.; HOLM, E. T. (1994b) *Journal of Food Scien.*
- ROMANI, A.; MULINACCI, N.; PINELLI, P.; VINCIERI, F. F; CIMATO, A. (1999) *Journal of Agric. and Food Chem.*
- SALEH, M.; HASHEM, F.; GLOMBITZA, K. (1998) *Food Chemistry*.
- VAN RUTH, S.; SHAKER, E.; MORRISSEY, P. (2001) *Food Chemistry*.
- WANG, H.; NAIR, M.; STRASBURG, G.; BOOREN, A.; GRAY, J. (1999) *J. Nat. Produc.*