

INVESTIGACIÓN

Efecto de la adición del absorbedor UV (Tinuvin 234) sobre la calidad del aceite de soja en envases de polietileno tereftalato (PET)

Por Márcia Aurelina de Oliveira Alves¹, Carmen Silvia Arruda², Paulo José Ogliari¹, Elza Maria Meinert¹, Evanilda Teixeira¹, Daniel Barrera-Arellano³ y Jane Mara Block^{1*}

¹ Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Tecnologia de Alimentos, UFSC - Florianópolis - SC, Brasil.

² Archer Daniels Midland (ADM), Unidade Campo Grande - MS - Brasil.

³ Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Tecnologia de Alimentos - Unicamp, Campinas - SP, Brasil.

RESUMEN

Efecto de la adición del absorbedor UV (Tinuvin 234) sobre la calidad del aceite de soja en envases de polietileno tereftalato (PET).

En este trabajo, se investigó el efecto de la adición del absorbedor de UV Tinuvin 234 sobre la calidad de aceite de soja envasado en PET y almacenado bajo luz fluorescente (634 lux) y temperatura ambiente (25°C) durante 6 meses. La evaluación del aceite se realizó mediante las determinaciones del: Índice de peróxido (IP), Ácidos grasos libres (AGL), Coeficiente de extinción específica a 232 y 270 nm (EE) y evaluación sensorial (AS). El análisis de varianza y de contraste entre los coeficientes lineales de cada tratamiento indica que no existe diferencia significativa ($p < 0,0001$) durante el almacenamiento en relación a todas las determinaciones (IP, AGL, EE y AS). Los resultados indican que la adición del Tinuvin 234 en las botellas PET en las concentraciones de 0,12% y 0,22% no fue eficiente en retardar el deterioro del aceite expuesto a la luz fluorescente, cuando se compara con aceite de soja envasado en PET sin adición de Tinuvin 234.

PALABRAS-CLAVE: Absorbedores - Aceite de Soja - Estabilidad Oxidativa - Tinuvin 234.

SUMMARY

Effect of the addition of ultraviolet absorber (Tinuvin 234) on the quality of soybean oil packaged in polyethylene terephthalate (PET).

In this work, the effect of the addition of the UV absorber Tinuvin 234 on the quality of soybean oil packaged in PET bottles stored at ambient temperature for 6 months under fluorescent light (634 lux). Along this period determinations were made of: Peroxide value (PV), Free fatty acids (FFA), Specific extinction at 232 and 270 nm (EE) and Sensorial evaluation (SE). The analysis of variance and contrast between the linear coefficients of each treatment indicates that significant difference does not exist ($p < 0,0001$) during the storage in relation to all determinations (PV, FFA, EE and SE). The results indicate that the addition of the absorbent Tinuvin 234 to PET bottles in the concentrations of 0,12% and 0,22% was not efficient in slowing down the deterioration of the oil exposed to the fluorescent light, when compared with soybean oil in PET bottles without addition of Tinuvin 234.

KEY-WORDS: Absorbers - Oxidative Stability - Soybean oil - Tinuvin 234.

1. INTRODUCCIÓN

Por su alto contenido de ácidos grasos insaturados (67%), el aceite de soja se oxida fácilmente, ocasionando el desarrollo de olores y sabores extraños ("off-flavors"). Esta alteración, conocida como rancidez oxidativa, consiste en el ataque del oxígeno (atmosférico o disuelto en el aceite) a la porción insaturada de los ácidos grasos presentes en los aceites y grasas, siendo favorecida por altas temperaturas, incidencia de luz y la presencia de metales.

La rancidez oxidativa puede ocurrir de acuerdo con dos mecanismos importantes: Autooxidación y Fotooxidación. La autooxidación es un proceso autocatalítico de radicales libres en el cual se pueden distinguir tres etapas básicas: Iniciación o inducción, propagación y terminación (Hamilton, 1983; Mistry y Min, 1992; Hamilton *et al.*, 1997). Durante el proceso oxidativo existe la formación de productos secundarios de la oxidación como: aldehídos, alcoholes y cetonas, responsables por los sabores y olores desagradables (Sherwin, 1978; Gray, 1978, 1981, 1985; Frankel, 1985, 2000).

El proceso fotoquímico se inicia a partir de los ácidos grasos insaturados que forman radicales libres por acción de la luz, principalmente radiación ultravioleta (UV). Después de la iniciación, las reacciones se desarrollan de manera semejante al proceso autooxidativo. Cuando el aceite es expuesto a la luz en presencia de fotosensibilizadores como la clorofila o compuestos heme (que contienen Fe), la energía es absorbida y transferida al oxígeno "triplet", transformándolo en "singlet" mucho más reactivo. El oxígeno "singlet" se adiciona a uno de los carbonos del doble enlace, alterando la posición del

mismo y produciendo hidroperóxidos. La reacción de fotooxidación tiene una velocidad 1500 veces más rápida que la autooxidación (Nawar, 1985; Wong, 1989; Bradley y Min, 1992; Gupta, 2000).

El grado de protección provisto para los envases depende de la transmisión de luz y de la estructura química del material. El polietileno y el polipropileno transmiten la luz de la banda de la ultravioleta al visible (200-800 nm), el polietileno tereftalato (PET), absorbe la radiación UV en las longitudes de onda por debajo de 300 nm (Coltro y Buratin, 2003).

Hasta finales de la década pasada, los aceites comestibles en Brasil eran envasados en latas metálicas, pero debido a diversos factores, actualmente, más de la mitad de estos aceites se comercializan en botellas de plástico, principalmente de polietileno tereftalato (PET) (Datamark, 2004), lo que aumenta la exposición del aceite a la luz, con la consecuente reducción en la vida útil del producto.

Con el objetivo de retardar las reacciones químicas iniciadas por la radiación UV, comúnmente se adicionan estabilizantes o absorbedores de UV a las resinas plásticas (Pascall *et al.*, 1995). Uno de los absorbedores de UV más utilizados en PET es el 2-(2-hidroxi-3,5 di (metil benzil) fenil benzotriazol (Tinuvin 234). Su mecanismo de acción se basa en la absorción de la radiación UV y la disipación de su energía, impidiendo la fotosensibilización, estando su uso permitido en Brasil en la concentración máxima de 0,5 % (Gugumus, 1987; Scully y Chigginio, 1995; Anvisa, 1999a). Mas como se trata de un insumo considerado caro, en este mercado altamente competitivo, las concentraciones normalmente utilizadas en la industria son inferiores a 0,25%.

Dados los efectos importantes, tanto económicos como nutricionales causados por la reacción de oxidación y el aumento en la utilización de envases plásticos, se hace necesario determinar la estabilidad oxidativa de los aceites en este tipo de envase, así como el papel de los absorbedores de luz UV. El objetivo de este trabajo de investigación es verificar la eficiencia del absorbedor UV Tinuvin 234 en concentraciones de 0,12% y 0,22% sobre la calidad del aceite de soja envasado en botellas PET durante 180 días a 25°C con exposición de luz fluorescente, simulando condiciones de almacenamiento en supermercados.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Materia prima: Aceite de soja refinado, producido y envasado en escala industrial por la empresa ADM (Archer Daniels Midland), Unidad de Campo Grande – MS – Brasil, adicionado con 30 ppm de TBHQ (tertbutilhidroquinona) y 30 ppm de ácido cítrico.

Envases: Botellas plásticas de polietileno tereftalato (PET) con 22 g de peso y capacidad 900 mL, donadas por Petropar Embalagens S.A (São Paulo,

Brasil), fabricadas con tres diferentes concentraciones del absorbedor de ultravioleta Tinuvin 234: sin absorbedor de UV (tratamiento 1); 0,12% de absorbedor (tratamiento 2) y 0,22% de absorbedor (tratamiento 3). Después de envasado el aceite, las botellas se cerraron con tapas plásticas de polietileno de alta densidad sin lacre interno.

Transmisión de la luz en las botellas PET: La transmisión de la luz fue determinada en trozos (10 x 40 mm) de PET retirados del hombro, cuerpo y base de las botellas, utilizando un espectrofotómetro UV-Visible marca Perkin-Elmer, con una velocidad de barrido de 120 nm/min, entre 200 y 700 nm de acuerdo con la metodología descrita por Alves *et al* (1998).

Condiciones de Almacenamiento: Las muestras se almacenaron en un ambiente con temperatura de $24,7 \pm 2,04$ °C y humedad relativa de $52,3 \pm 2,69$ %, controladas diariamente en el aire durante todo el período del experimento, utilizando un termohigrómetro marca Tempec. La intensidad fotométrica (634 lux) se determinó con un lucímetro digital Lutron a través de la medida directa en el local del almacenamiento del aceite a un ángulo de 180°.

3. Procedimiento experimental

El aceite de soja se caracterizó mediante las siguientes determinaciones, siguiendo la metodología oficial de la American Oil Chemists' Society (AOCS, 2003): Ácidos grasos libres (Ca 5a-40), Índice de Yodo (Cd 1b-87), Índice de Peróxidos (Cd 8-53), Color Lovibond (Cc 13b-45), Extinción Específica a 232 y 270 nm (Ch 5-91), Clorofila (Cc 13d-55), Materia insaponificable (Cd 3-25), Jabones (Cc 17-79), Humedad (Ca 2c-25), Metales (Ca, Mg, Na, Fe, Cu y P) (Ca 20-99) y composición en ácidos grasos, según el método Ce 1-91, utilizando un cromatógrafo Hewlett Packard, modelo HP6890A, equipado con detector de ionización, preparándose los esteres metílicos según Hartman y Lago (1973). La calidad del aceite de soja fue evaluada por las determinaciones del Índice de Peróxidos, Ácidos grasos libres, Extinción Específica a 232 y 270 nm y Análisis Sensorial. Las determinaciones fueron realizadas a los 30 días en el primer mes y cada 15 días después, hasta completar 6 meses (177 días) de almacenamiento.

Análisis sensorial

Las pruebas sensoriales se llevaron a cabo en el Laboratorio de Análisis Sensorial del Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Federal de Santa Catarina, Brasil. Entre 40 degustadores inscritos, 15 fueron seleccionados después de un entrenamiento para reconocimiento de sabor y olores básicos, NBR 12806 (ABNT, 1993) y pruebas triangulares y de escala (Meilgaard *et al*, 1987), re-

alizados con aceites vegetales y derivados, con el objetivo de familiarizarlos con las muestras y la escala. En la última fase del entrenamiento fueron presentados a los quince degustadores los patrones de referencia de calidad, de acuerdo con la metodología recomendada por la AOCS (2000), Cg 2-83, para definir los términos que serían utilizados. Al final de cuatro sesiones, el equipo de degustadores seleccionó los atributos sensoriales descritos en la Tabla 1. El entrenamiento relativo a los atributos de olor y sabor fue dado en dos sesiones semanales, durante siete meses. Al final de los siete meses fueron evaluados el poder discriminador y la reproducibilidad de evaluación de cada degustador, así como el consenso de las evaluaciones del equipo. Fueron seleccionados para formar parte del equipo final, 9 degustadores que presentaron repetibilidad y consenso ($p_{\text{repetibilidad}} > 0,05$ y $p_{\text{muestra}} < 0,30$), o sea, degustadores que conseguían reproducir sus resultados a un nivel de 95 %, así como diferenciar las muestras. Los análisis fueron realizadas a cada 15 días en dos sesiones distintas, utilizando la prueba de calidad general, con una escala estructurada de 9 cm y notas que variaron de 3-9 (Tabla 1). Aproximadamente 15 mL de la muestra de cada tratamiento fue servida a una temperatura de $45 \pm 2^\circ \text{C}$ en vasos de vidrio de 50 mL cubiertos con aluminio y codificados con algoritmos de tres dígitos. A cada sesión se le realizó un análisis de varianza (Anova) y Test de Tukey, cuando fue necesario, con nivel de significación del 95 %.

Análisis estadístico

El análisis estadístico de los resultados fue realizado a través del programa "SAS for Windows" versión 8.0 (SAS, 2000). Para cada tratamiento se realizaron el análisis de varianza (Anova) y la regre-

sión lineal y entre los tratamientos con respecto al tiempo. La correlación de Pearson fue calculada para las variables determinadas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización inicial del aceite de soja

En la Tabla 2 se muestran las características físico-químicas, el contenido de metales y la composición en ácidos grasos de aceite de soja utilizado.

Los resultados obtenidos en las características como ácidos grasos libres, color, índice de yodo, índice de peróxidos, materia insaponificable, jabones y humedad del aceite de soja utilizado, indican un producto y proceso de refinado adecuados, y que por lo tanto el aceite cumple o esta dentro de las especificaciones determinadas por la Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa 1999b) y del Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Brasil, 1993).

A pesar de estar el aceite dentro de los patrones establecidos por la Legislación Brasileña (Brasil, 1993; Anvisa, 1999b), el índice de peróxidos de 0,67 meq/kg puede considerarse elevado, por tratarse de un aceite recién desodorizado. Según Gupta (2000), el valor del índice de peróxidos ideal para el aceite de soja refinado es de 0 meq/kg, siendo el valor máximo aceptable el de 0,5 meq/kg.

El valor obtenido para los ácidos grasos libres (0,02 %) es adecuado, pues está por debajo del considerado ideal que es menor de 0,03 %; pero el contenido de clorofila de 32 ppb es ligeramente superior al recomendado de 30 ppb (Gupta, 2000). Según White (2000) concentraciones de clorofila superiores a 50 ppb causan la oxidación rápida del aceite en presencia de luz. Con relación al contenido de meta-

Tabla 1
Atributos sensoriales del aceite de soja refinado a 45°C en relación al sabor y olor

| Nota | Descripción | Definición |
|------|--|--|
| 9,0 | Aceite bueno, excelente, fluído y neutro | Sensación leve en la boca, provocada por el aceite durante la degustación con característica bien suave del producto |
| 8,0 | Amantequillado y/o dulce | Recuerda castañas, nueces, mantequilla buena, gusto dulce en la boca. |
| 7,0 | Afrijolado | Granos de Soja, habas cocinadas y crudas |
| 6,0 | Herbáceo o gramíneo | Olor de hierba mate, pasto recién cortado, "verde", ácido y picante. |
| 5,0 | Oxidado | Aceite reutilizado, olor de palomita de maíz, óxido, lata, rancio, fritura suave. |
| 4,0 | Pintura | Recuerda olor de tinta, o fritura no muy intensa, rancidez |
| 3,0 | Pescado | Recuerda pescado, fritura intensa, residuo intenso de grasa |

Tabla 2

Características físico-químicas del aceite de soja

| Parámetros | Valor |
|---------------------------------------|------------|
| Ácidos grasos libres (% ácido oléico) | 0,02 % |
| Concentración de Clorofila (ppb) | 32 |
| Color Lovibond (celda 5 ¼") | 7,0A/0,7R* |
| Extinción Específica (232nm) | 1,81 |
| Índice de Yodo (Wijs) | 126,4 |
| Índice de Peróxidos, meq/kg | 0,67 |
| Materia Insaponificable (%) | 0,015 |
| Punto de Humo (°C) | 240 |
| Jabones (ppm) | 0 |
| Humedad (5) | 0,01 |
| Metales (ppm) | |
| Ca | <0,17 |
| Na | <0,13 |
| Mg | 0,04 |
| Cu | < 0,02 |
| Ni | < 0,07 |
| Fe | < 0,02 |
| P | 1,14 |
| Ácidos grasos (%) | |
| Palmítico C16:0 | 11,27 |
| Esteárico C18:0 | 3,53 |
| Oléico C18:1 cis 9 | 22,39 |
| Oléico C18:1 cis 11 | 1,50 |
| Linoléico C18:2 trans 9,12 | 0,98 |
| Linoléico C18:2 cis 9,12 | 52,59 |
| Linolénico C18:3 trans 9,12,15 | 1,32 |
| Linolénico C18:3 cis 9,12,15 | 5,06 |
| Araquídico C20:0 | 0,42 |
| Saturados | 15,92 |
| Mono-insaturados | 24,13 |
| Poli-insaturados | 59,95 |

*A = Amarillo; R = rojo.

les, los valores se encuentran por debajo de los recomendados por la Anvisa (1999a).

En relación a la composición de ácidos grasos, el aceite muestra una composición característica de aceites de soja y dentro de las especificaciones determinadas por la legislación brasileña (Anvisa, 1999b) y de acuerdo con Pereira *et al.* (1991), que estudiaron la composición en ácidos grasos de 20 variedades de soja cultivadas en Brasil.

Transmisión de la luz en las botellas PET

En la Figura 1 se muestra el espectro de transmisión de la luz en las botellas PET aditivadas con Ti-

nuvin 234 (0 %, 0,12 % y 0,22 % - tratamientos 1, 2 y 3, respectivamente).

Como se observa en la Figura 1, la adición del absorbente en las botellas PET ocasiona una reducción significativa en la transmisión de radiación UV, sin afectar la misma en la región visible. Con el aumento de la concentración del absorbente de 0,12 % hasta 0,22 % tiene lugar una reducción de la transmitancia del PET en la región ultravioleta del 94 % y del 100 %, respectivamente. A partir de 450 nm, el efecto de las diferentes concentraciones de Tinuvin 234 tiende a aproximarse al límite máximo, presentando curvas de transmisión similares para todos los tratamientos (superiores al 80 %). Estos resultados

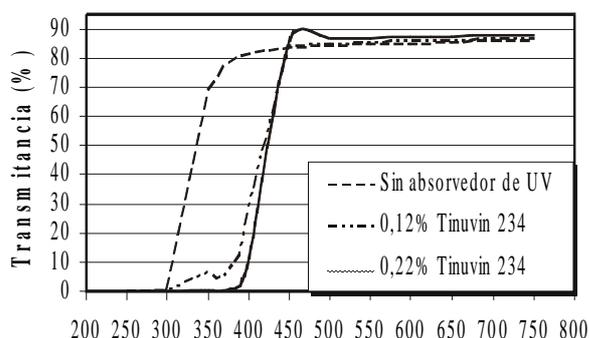


Figura 1
Transmisión de la luz en botellas PET con 0%, 0,12% y 0,22% de absorbedor UV Tinuvin 234.

son iguales a los reportados por Azeredo (2001), que también observó, en botellas PET con diferentes concentraciones de Tinuvin 234, transmisión de luz a partir de 400 nm, superior a 80 %.

Sattar *et al* (1976) evaluaron el efecto de la irradiación de la luz fluorescente (380-750 nm) en la estabilidad de aceites vegetales y observó que la medida que la longitud de onda aumenta, también aumentó la oxidación de los aceites comestibles.

Espinoza-Atencia (1995) reportó que el bloqueo por absorbedores de la radiación en longitudes de onda inferiores a 455 nm reduce casi un 50 % de la energía UV en PET. El mismo absorbedor fue aplicado por Coltro y Buratin (2003), observando una re-

ducción de cerca de 90 % de la transmisión de la luz en longitudes de onda de 360 nm en botellas PET con 0,008% de Tinuvin 326 cuando comparadas con envases sin absorbedor.

Calidad del aceite de soja durante el almacenamiento

En la Tabla 3 se pueden observar los resultados obtenidos para los parámetros relacionados con la calidad del aceite de soja envasado en botellas PET y el efecto de la adición de diferentes concentraciones del absorbedor UV durante los 6 meses de almacenamiento.

En relación al índice del peróxidos se observó que después de 6 meses de almacenamiento, si bien el IP había aumentado, al final del mismo no había superado el valor de 2,5 meq/kg, marcado por la legislación brasileña como máximo permitido (Brasil, 1993; Anvisa, 1999b), pero los degustadores ya habían detectado alteraciones en el olor y sabor con valores inferiores a los establecidos. El análisis de la variación de los resultados indicó que no existían diferencias significativas a lo largo del almacenamiento de los aceites de soja envasados en PET con las concentraciones de Tinuvin 234 usado (el 0%, el 0,12% y 0,24%).

Como se observa en la Tabla 3, el índice de peróxidos, después de seis meses de almacenamiento, presentó valores inferiores a 2,5 en todos los trata-

Tabla 3
Evolución de los parámetros de calidad del aceite de Soja durante el almacenamiento en botellas PET adicionadas con absorbedor UV Tinuvin 234 de 0%; 0,12% y 0,22% (T1, T2 e T3 respectivamente)*

| Tiempo (días) | Índice Peróxidos (IP) | | | Extinción específica 232 nm | | | Extinción específica 270 nm | | | Ácidos grasos libres (AGL) | | | Nota sensorial | | |
|---------------|-----------------------|------|------|-----------------------------|------|------|-----------------------------|------|------|----------------------------|------|------|----------------|------|------|
| | T1 | T2 | T3 | T1 | T2 | T3 | T1 | T2 | T3 | T1 | T2 | T3 | T1 | T2 | T3 |
| 30 | 1,70 | 1,76 | 1,65 | 1,82 | 1,82 | 1,81 | 1,22 | 1,20 | 1,19 | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 8,81 | 9,00 | 8,94 |
| 44 | 1,98 | 2,08 | 1,90 | 1,94 | 1,97 | 1,88 | 1,25 | 1,25 | 1,20 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 8,56 | 8,61 | 8,78 |
| 58 | 1,76 | 1,72 | 1,89 | 2,01 | 1,99 | 1,91 | 1,26 | 1,21 | 1,20 | 0,05 | 0,06 | 0,05 | 8,39 | 8,56 | 8,44 |
| 72 | 1,79 | 1,72 | 1,83 | 2,03 | 2,01 | 2,00 | 1,28 | 1,23 | 1,21 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 7,92 | 7,89 | 7,94 |
| 86 | 1,70 | 1,77 | 1,67 | 2,09 | 2,03 | 2,01 | 1,29 | 1,28 | 1,27 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 7,58 | 7,86 | 7,64 |
| 100 | 2,00 | 1,91 | 2,20 | 2,10 | 2,05 | 2,02 | 1,30 | 1,29 | 1,27 | 0,08 | 0,07 | 0,08 | 7,39 | 7,50 | 7,53 |
| 114 | 2,22 | 1,98 | 1,86 | 2,15 | 2,06 | 2,02 | 1,31 | 1,30 | 1,30 | 0,09 | 0,09 | 0,10 | 6,72 | 6,81 | 7,17 |
| 128 | 2,25 | 2,05 | 2,06 | 2,17 | 2,07 | 2,07 | 1,36 | 1,32 | 1,31 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 6,69 | 6,78 | 7,08 |
| 142 | 1,93 | 2,06 | 2,04 | 2,18 | 2,08 | 2,08 | 1,38 | 1,32 | 1,32 | 0,11 | 0,11 | 0,12 | 6,64 | 6,72 | 6,94 |
| 156 | 2,18 | 2,20 | 2,09 | 2,22 | 2,10 | 2,08 | 1,41 | 1,37 | 1,35 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 5,53 | 5,69 | 5,59 |
| 170 | 2,44 | 2,37 | 2,42 | 2,35 | 2,31 | 2,31 | 1,49 | 1,48 | 1,44 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 5,09 | 5,16 | 5,28 |
| 177 | 2,40 | 2,34 | 2,22 | 2,54 | 2,46 | 2,43 | 1,55 | 1,54 | 1,50 | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 5,06 | 4,91 | 5,03 |

* Resultados = Media de dos repeticiones.

mientos; asimismo, los resultados obtenidos para los diferentes tratamientos no presentaron diferencias significativas ($p = 0,0001$).

El análisis de regresión indicó que el índice de peróxidos tiene una variación lineal (IP 0 % = $1,5606 + 0,0044 \times \text{días}$, $r^2 = 0,6764$; IP 0,12 % = $1,5933 + 0,0038 \times \text{días}$, $r^2 = 0,6679$; IP 0,22 % = $1,5993 + 0,0036 \times \text{días}$, $r^2 = 0,6155$) altamente significativa ($p,0001$) durante el período de almacenamiento, siendo los coeficientes de correlación lineal (r) de 0,82; 0,82 y 0,78, para los tratamientos 1, 2 y 3 respectivamente. A través del análisis de contraste entre los tratamientos estudiados fue posible concluir que no existe diferencia significativa para el índice de peróxidos durante el almacenamiento ($p,0001$ y $r^2 = 0,99$). Andersson y Lingnert (1999) trabajando con aceite de cártamo, observaron un aumento lineal del índice de peróxidos durante 42 días de almacenamiento. Tawfik y Huyhebaert (1999) también constataron un aumento significativo del índice de peróxidos durante el almacenamiento de aceite de oliva envasado en PET. Espinoza-Atencia (1995) en un estudio sobre el comportamiento del aceite de maíz envasado en PET con diferentes concentraciones de Tinuvin 326, verificó que la adición del absorbente en niveles permitidos (<0,5%), no disminuyó significativamente ($p < 0,05$) el índice de peróxidos, cuando se comparó con el aceite sin absorbente UV. Pascall *et al.* (1995) estudiaron la acción del Tinuvin 326 sobre la oxidación del aceite de soja en botellas PET a 21°C, observando diferencias significativas ($p < 0,01$) entre los índices de peróxidos.

La oxidación de los lípidos, también puede evaluarse por las alteraciones en los dobles enlaces y por la formación de hidroperóxidos, los cuales dan origen a los compuestos conjugados que absorben radiación a 232-234 nm (dienos conjugados), o a 268-270 nm (trienos conjugados) y que se cuantifican mediante la determinación del coeficiente de extinción específico (Gray, 1978). En la Tabla 3 se puede observar la evolución de la extinción específica a 232 y 270 nm durante los seis meses de almacenamiento.

Los resultados muestran un aumento lineal significativo ($p < 0,0001$ y $r^2 = 0,93$; 0,87 y 0,90 y $r^2 = 0,94$; 0,90 y 0,93 para dienos y trienos en los tratamientos 1, 2 y 3 respectivamente).

De acuerdo con el análisis de contraste para los coeficientes de extinción a 232 y 270 nm, se observó que no había diferencias significativas ($p < 0,0001$, $r = 0,99$) durante el periodo de almacenamiento para los tres tratamientos estudiados.

El efecto de la radiación luminosa sobre los dienos conjugados en aceite de soja envasado en PET fue estudiado por Espinoza-Atencia (1995), que observó un aumento de dienos conjugados con el aumento de la emisión de luz. De acuerdo con St. Angelo *et al.*, (1975) el método de dienos conjuga-

dos se puede utilizar como indicador de la autooxidación de lípidos, solo o en combinación con el índice del peróxidos.

Con relación a los resultados obtenidos para ácidos grasos libres (Tabla 3), se observa que a los 6 meses de almacenamiento, los aceites de todos los tratamientos cumplen con lo especificado (0,3%) por la Anvisa (1999b).

En los datos obtenidos, se observa un aumento lineal significativo en el contenido de ácidos grasos libres para todos los tratamientos durante el almacenamiento ($p < 0,0001$ y $r^2 = 0,99$). Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Fujisaki *et al.* (2000), que observaron un aumento lineal del índice de acidez en el aceite de cártamo durante el almacenamiento de aceites con diferentes concentraciones de oxígeno (2, 4, 10 y 20 %).

Tomando en cuenta el análisis de varianza realizado para los 3 tratamientos estudiados, los porcentajes de ácidos grasos libres no aumentaron significativamente durante el período de almacenamiento de 6 meses.

Análisis sensorial

En la Tabla 3 se muestran las medias de las notas sensoriales dadas por los nueve degustadores. El análisis de los datos (Anova) indica que no existió diferencia significativa entre los tratamientos, durante el tiempo de almacenamiento. Las ecuaciones de regresión y los coeficientes lineales de cada tratamiento fueron los siguientes:

Nota Sensorial 0 % = $9,3508 - 0,0237 \times \text{días}$, $r = 0,9831$; Nota Sensorial 0,12 % = $9,5119 - 0,0245 \times \text{días}$, $r = 0,9795$; Nota Sensorial 0,22 % = $9,5340 - 0,0240 \times \text{días}$, $r = 0,9796$.

De acuerdo con los resultados obtenidos se observó una reducción en las puntuaciones sensoriales durante el almacenamiento en todos los tratamientos. Aunque en general, las mayores se observaron en el aceite con la mayor concentración de Tinuvin 234, la diferencia para con los otros tratamientos no fue significativa.

El análisis de regresión lineal indica una reducción lineal altamente significativa ($p < 0,0001$) de las notas sensoriales durante el almacenamiento en todos los tratamientos evaluados ($r^2 = 0,98$). El análisis de contraste muestra que no existen diferencias significativas a nivel de $p < 0,0001$ entre las concentraciones del absorbente UV utilizadas, en lo que respecta a las notas sensoriales.

De acuerdo con la especificación de calidad para el análisis sensorial, la nota seis es la menor aceptable para el aceite de buena calidad durante la vida útil del producto. Por ello, los aceites pueden ser considerados fuera de patrón a partir de 156 días (5 meses) de fabricación, aunque los parámetros físi-

Tabla 4

Matriz de correlación lineal para las determinaciones físico-químicas y la evaluación sensorial

| | <i>Peróxidos</i> | <i>Nota sensorial</i> | <i>AGL</i> | <i>Extinción específica a 232 nm</i> | <i>Extinción específica a 270 nm</i> |
|-------------------------------------|------------------|-----------------------|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Índice de Peróxidos | 1,000 | | | | |
| Nota sensorial | -0,816 | 1,000 | | | |
| Ácidos grasos libres (AGL) | 0,788 | -0,972 | 1,000 | | |
| Extinción específica a 232nm | 0,791 | -0,909 | 0,856 | 1,000 | |
| Extinción específica a 270nm | 0,825 | -0,935 | 0,889 | 0,964 | 1,000 |

co-químicos de calidad no tuvieran alteraciones significativas.

Arruda (2002), trabajando con aceite de soja envasado en PET, con diferentes concentraciones de oxígeno en el espacio libre, observó que la puntuación sensorial disminuye linealmente durante el almacenamiento y que los catadores son capaces de detectar olores y sabores extraños en el aceite mucho antes de que las determinaciones de calidad físico-químicas muestren cambios significativos. Azeredo *et al* (2003), en un estudio realizado con aceite de soja envasado en PET, observó que un aumento en la concentración de Tinuvin 234 de 0,05 hasta 0,15 % no aumentó significativamente la nota sensorial del aceite.

Correlación entre las determinaciones Físico-químicas y sensoriales

En la Tabla 4 se muestra la matriz de correlación lineal entre las determinaciones físico-químicas de calidad y la evaluación sensorial, durante el almacenamiento del aceite de soja envasado en botellas PET fabricadas con diferentes concentraciones de Tinuvin 234 (0 %; 0,12 % y 0,22 %).

Existe una correlación negativa altamente significativa ($p < 0,0001$) entre la evaluación sensorial y las determinaciones físico-químicas de calidad. La extinción específica en ambas longitudes de onda 232 y 270 nm y el contenido de ácidos grasos libres fueron las determinaciones que presentaron las mayores correlaciones con la evaluación sensorial ($r = -0,909$; $-0,935$ y $0,972$ respectivamente). El coeficiente de correlación obtenido para el índice de peróxido ($r = 0,816$) fue inferior, aunque considerado alto.

El índice de peróxidos presentó una correlación positiva altamente significativa ($p < 0,001$) para la extinción específica y el índice de acidez. White (1995) observó una alta correlación entre el índice de peróxidos y la extinción específica en aceites. Espinoza-Atencia (1995), en su estudio con aceite de soja

envasado en PET, encontró coeficientes de correlación con las notas sensoriales de $-0,99$ y $0,99$ para la extinción específica a 232 nm e índice de peróxidos, respectivamente. Warner y Nelsen (1996), Arruda (2002) y Azeredo *et al* (2003) también encontraron altas correlaciones (0,98) entre el índice de peróxidos y la evaluación sensorial, pero Hilst (1999) y Azeredo (2001), reportan una baja correlación entre el coeficiente de extinción específica y el análisis sensorial en aceite de soja envasado en PET.

Liu y Write, (1992), estudiando la estabilidad de los aceites de canola y soja durante el calentamiento y la fritura evidenciaron que los dienos conjugados presentan una alta correlación con el contenido inicial de ácidos grasos libres y con la evaluación sensorial. Wanasundara *et al.* (1995) observaron una correlación excelente entre el índice del peróxido y los dienos conjugados en el aceite de la soja ($r = 0,989$) y canola ($r = 0,997$) sometidos a 65°C en ausencia de luz.

5. CONCLUSIONES

La utilización de botellas de PET con adición de 0,12 y 0,22 % del absorbente ultravioleta Tinuvin 234 no se mostró eficiente en retardar el deterioro o aumentar la vida útil del aceite refinado de soja, cuando se almacenó bajo luz fluorescente a temperatura ambiente, si se compara con botellas sin absorbente.

La evaluación sensorial, durante el almacenamiento del aceite de soja envasado en botellas PET, mostró ser más eficiente en detectar los cambios en la calidad y definir su vida útil que las determinaciones físico-químicas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a ADM do Brasil, Unidad Campo Grande-MS- Brasil por las materias primas y el apoyo en la realización de esta investigación, a

Petropar Embalagens S/A y a los miembros del panel sensorial por su valiosa colaboración.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. 1993. NBR 12806. Análise sensorial de alimentos e bebidas. Associação Brasileira de Normas Técnicas – São Paulo, Brasil.
- Alves RMV, Oliveira LM, Coltro L. *et al.* 1998. Ensaio para avaliação de embalagens plásticas rígidas. CETEA/ITAL, Campinas, São Paulo, Brasil. 224 p.
- Andersson K, Lingnert H. 1999. Kinetic studies of oxygen dependence during Initial lipid oxidation in rapeseed oil. *J. Food Sci.* **64** (2) 262-266.
- Anvisa. 1999a. Resolução nº 105, de 19 de Maio de 1999. Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Ministério da Saúde. Brasília: Diário Oficial da União, Anexo 3.
- Anvisa. 1999b. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Ministério da Saúde. Brasília: Diário Oficial da União. Anexo 7.
- AOCS. American Oil Chemists' Society. 2003. Official Methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 3rd ed., AOCS, Press, Washington.
- Arruda CS. 2002. Efeito da concentração de oxigênio na estabilidade oxidativa do óleo de soya em garrafas PET (Polietileno tereftalato). Dissertação (Mestre em Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul., Campo Grande, MS, Brasil. 111 p.
- Azeredo HMC de. 2001. Maximização da estabilidade oxidativa de óleo de soya acondicionado em garrafas plásticas. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. UNICAMP, Campinas Brasil. 130 p.
- Azeredo HMC. de. Faria, J.A.F. and Silva, M.A.A.P. 2003. The efficiency of TBHQ, b-carotene, citric acid, and Tinuvin 234 on the sensory stability of soybean oil packaged in PET bottles. *J. Food Sci.* **68** (1) 302-305.
- Bradley G, Min DB. 1992. Singlet Oxygen Oxidation of Foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **31** (3) 211-236.
- Brasil. 1993. Características físico-químicas de óleo de soja. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria nº 795, de 15/12/93. Brasília.
- Coltro L, Buratin AEP. 2003. Evaluation of a UV absorber added to PET bottles for edible oil packaging. *Packaging Technol. Sci.* **16**, 15-20.
- Datamark. 2004. <http://www.datamark.com.br>. Acesso el 10 de febrero de 2004.
- Espinoza-Atencia E. 1995. Fotoxidação de óleos de Soya e de milho acondicionados em embalagens plásticas. Campinas, Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. UNICAMP, Campinas, Brasil.
- Frankel EN. 2000. Chemistry of autoxidation: mechanism, products and flavor significance. Tomado de Fujisaki, M. *et al.* The Effect of Oxygen Concentration on Oxidative Deterioration in Heated High-Oleic Safflower Oil. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* **77** (3) 231-234.
- Fujisaki M, Mohri S, Endo Y, Fujimoto, K. 2000. The effect of oxygen concentration on oxidate deterioration in heated high-oleic safflower oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **77** (3) 231-234.
- Gray JI. 1978. Measurement of lipid oxidation: a review. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* **55** (6) 539-546.
- Gray JI. 1981. Measurement of lipid oxidation. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* **55**, 539.
- Gray JI. 1985. Simple chemical and physical methods for measuring flavor quality of fats and oils. En: Min DB y Smouse TH (Ed.) *Flavor chemistry of fats and oils*. American Oil Chemists' Society, 223-239.
- Gugumus F. 1987. Light stabilizers for thermoplastics. En: Gachter R y Muller H. (Ed.). *Plastics additives handbook*. Hanser Publishers, Munich, 97-192.
- Gupta MK. 2000. Oil Quality Improvement Through Processing. En: O'Brien RD, Farr WE y Wan PJ (Ed.) *Introduction to Fats and Oils Technology*. 2ª ed. , American Oil Chemists' Society, 371-382.
- Hamilton RJ. 1983. The Chemistry of Rancidity in Foods. En: Allen JC y Hamilton RJ (Ed.) *Rancidity in Foods*. Applied Science Publishers Ltd., Essex, 1-20.
- Hamilton RJ., Kalu C, Prisk E, Padley FB, Pierce H. 1997. Chemistry of free radicals in lipids. *Food Chem.* **60** (2) 193-199.
- Hartman L, Lago RCA. 1973. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice* **22** (8) 475-476.
- Hilst MAS. 1999. Avaliação da estabilidade de óleo de soya acondicionado em latas e na embalagem Tetra Brik. Dissertação Mestre em Tecnologia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP. Campinas, Brasil, 101 p.
- Liu HR, Write PJ. 1992. High-temperature stability of soybean oils with altered fatty acid compositions. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* **69** (6) 533-537.
- Meilgaard M, Civille GV, Carr BT. 1991. Sensory evaluation techniques, 2d ed., CRC Press, Boca Raton-Florida. 281 p.
- Min DB, Wen J. 1983. Effects of Citric Acid and Iron Levels on the Flavor Quality of Oil. *J. Food Sci.* **48**, 791-864.
- Mistry BS, Min DB. 1992. Oxidized flavor compounds in edible oils. En: Charalambous G (Ed.) *Off-flavors in food and beverages*. Elsevier Science Publishers, 171-209.
- Mistry BS, Min DB. 1987. Effects of fatty acids on the oxidative stability of soybean oil. *J. Food Sci.* **52**, 831-832.
- Nawar W. 1985. Lipids. En: Fennema OR (Ed.) *Food Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 139-244.
- PascalIMA, Harte BR, Giacini JR, Gray JR. 1995. Decreasing lipid oxidation in soybean oil by a UV absorber in the packaging material. *J. Food Sci.* **60** (5) 1116-1119.
- Pereira DA, Jablonka, FH, Szpiz, RR, Lago, RCA, Cabral, LC. 1991. Study of twenty principal soybean varieties cultivated in Brazil with respect to quantity and quality of oil. *Proceedings/Anais International Meeting on Fats and Oils Technology – Symposium and Exhibition*. Universidade Estadual de Campinas, Brasil. 147-149.
- SAS (2000). Versão 8.0. Institute Inc, Cary: USA.
- Sattar A, Deman JM, Alexander JC. 1976. Stability of Edible Oils and Fats to Fluorescent Light Irradiation. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* **53**, 473-477.
- Scully AD, Ghiggino KP. 1995. Ultrafast processes in photoirradiated polymers and polymer additives. En: Allen NS *et al.* (Ed.) *Current trends in polymer photochemistry*. Ellis Horwood, New York, 219-237.
- Sherwin ER. 1978. Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* **55** (11) 809-815.
- St. Angelo AJ, Ory RL, Brown LE. 1975. Comparison of methods for determining peroxidation in processed

- whole peanut products. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* **52** (2) 34.
- Tawfik MS, Huyghebaert A. 1999. Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability. *Food Chem.* **64**, 451-459.
- Wanasundara UN, Shahidi F, Jablonski CR. 1995. Comparison of standard and NMR methodologies for assessment of oxidative stability of canola and soybean oils. *Food Chem.* **52** (3) 249-253.
- Warner K, Nelsen T. 1996. AOCS Collaborative Study on Sensory and Volatile Compound Analyses of Vegetable Oils. *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* **73** (2) 157-166.
- White PJ. 1995. Conjugated diene, anisidine value, and carbonyl value analyses. En: Warner KW, Eskin NAM (Ed). *Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods*. American Oil Chemists' Society, Champaign, 159-178.
- White PM. 2000. Flavor Quality of Fats and Oils. En: O'Brien RD, Farr WE, Wan PJ (Ed). *Introduction to Fats and Oils Technology*. 2^a ed. American Oil Chemists' Society, 341-370.
- Wong DWS. 1989. Mechanism and theory in food chemistry. Van Nostrand-Reinhold, New York.

Recibido: Marzo 2004
Aceptado: Marzo 2005