

## Aplicación de la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) en la caracterización del aceite de oliva virgen

Por A. Jiménez Márquez\* y G. Beltrán Maza

Dirección General de Investigación y Formación Agraria y Pesquera. Junta de Andalucía.  
Estación de Olivicultura y Elaiotecnia. C.I.F.A. Venta del Llano. Ctra. Bailén-Motril,  
km 18,4. 23620 Mengibar (Jaén). E-mail: ajmlin@terra.com

### RESUMEN

#### Aplicación de la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) en la caracterización del aceite de oliva virgen.

Se analiza la viabilidad de la calorimetría diferencial de barrido (CDB) en su aplicación a la caracterización del aceite de oliva virgen. Las curvas de cristalización y de fusión obtenidas, entre  $-100^{\circ}\text{C}$  y  $50^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y a partir de seis variedades distintas de aceite de oliva, presentan perfiles diferenciados según la variedad a la que pertenece el aceite, mostrando picos de temperatura exotérmicos y endotérmicos cuyos valores mantienen una estrecha correlación con respecto a las diferentes composiciones triglicéridicas de las distintas variedades. Igualmente, las curvas de oxidación CDB, realizadas en atmósfera oxidante entre  $50^{\circ}\text{C}$  y  $300^{\circ}\text{C}$  y flujo de aire de  $100\text{ mL}/\text{min}$ , proporcionan datos del tiempo de oxidación de estos aceites con una correlación de  $r > 0.95$  respecto de los datos de estabilidad proporcionados por el método Rancimat.

**PALABRAS-CLAVE:** *Aceite de Oliva Virgen - Análisis térmico - Calorimetría - Curvas de cristalización - Curvas de fusión - Curvas de oxidación - Diferencial de Barrido - Variedades.*

### SUMMARY

#### Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) at the characterization of the virgin olive oil.

Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) to Virgin Olive Oil has been evaluated. Thermal profile of olive oil from six cultivars were analysed by DSC. Crystallization and melting curves were obtained between  $-100^{\circ}\text{C}$  and  $50^{\circ}\text{C}$ , at  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , showing profiles differentiated according to each. Temperature peak ( $P_i$ ) from exothermic and endothermic transitions show a good correlation with the triacylglycerol composition.

Oxidation DSC curves were obtained between  $50^{\circ}\text{C}$  to  $300^{\circ}\text{C}$ , under air flow rate of  $100\text{ mL}/\text{min}$ . The oxidation times ( $T_o$ ) obtained from each oil show a high correlation,  $r > 0.95$ , with the oxidative stability measured by Rancimat method.

**KEY-WORDS:** *Calorimetry - Crystallization curve - Cultivar - Differential Scanning - Melting curve - Oxidation curve - Thermal analysis - Virgin Olive Oil.*

### 1. INTRODUCCIÓN

La Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) es una técnica de análisis térmico empleada en la medida de temperaturas y flujos de calor asociados con

transiciones de fases de la materia como cristalización, fusión y evaporación, o con reacciones químicas como hidrólisis y oxidación, como una función del tiempo y de la temperatura.

Esta técnica viene utilizándose desde hace varias décadas en el sector de los aceites y grasas, ya que el perfil térmico, obtenido mediante análisis CDB, está relacionado con muchas propiedades físicas y químicas de estos productos.

Dentro de las aplicaciones dadas a la CDB se puede destacar su utilización para el control de calidad durante el fraccionamiento del aceite de palma (Che Man et al., 1999), la caracterización de los perfiles térmicos CDB de diferentes aceites de semillas (Tan y Che Man, 2002; Tan y Che Man, 2000; Nassu y Goç Alves, 1999), el estudio de la cinética de oxidación y medida de la estabilidad oxidativa de diversas grasas (Tan et al., 2002; Rudnik et al., 2001; Adhvaryu et al., 2000; Simon et al., 2000; Gupta y Jaworski, 1991), el estudio de adulteraciones (Marikkar et al., 2002; Coni et al., 1994), la determinación de componentes polares en aceites sometidos a altas temperaturas (Tan y Che Man, 1999), y la identificación de la procedencia de semillas (Dyszal y Pettit, 1990), no encontrándose, sin embargo, referencias de su aplicación al Aceite de Oliva Virgen, salvo Tan y Che Man (2002) que utilizan una muestra de aceite de oliva para realizar su estudio comparativo y en el que se aprecia la diferencia que presenta este aceite respecto del resto de aceites de semillas.

El aceite de oliva virgen, por definición, es aquel aceite procedente de los frutos del olivo, obtenido únicamente mediante procedimientos mecánicos u otros procedimientos físicos en condiciones térmicas especiales, que no produzcan cambios en su estructura glicéridica y sin más tratamiento que el lavado, la decantación, la centrifugación y la filtración.

La particular forma de obtención del aceite de oliva virgen, hace que este aceite, cuando es de calidad (Virgen Extra o Virgen), sea, prácticamente, el único aceite de gran producción que puede consumirse directamente sin necesidad obligada de pasar por refinación. Esto proporciona al aceite de oliva vir-

gen de calidad una consideración de zumo de fruto, obtenido de forma natural, que conserva todo el aroma, sabor y composición del fruto del que procede y que es tan apreciado nutricionalmente (Mataix y Martínez de Victoria, 1988).

La calidad de este producto depende de su composición y ésta puede verse influenciada por diversos factores que van desde los agronómicos, como la variedad, que pueden afectar a su composición intrínseca, a los industriales, derivados del proceso de elaboración, que afectan principalmente a sus características de calidad (Uceda y Hermoso, 1998), por lo que es razonable pensar que estos pueden tener su reflejo en una modificación de ciertas características de los aceites, habitualmente analizadas mediante CDB, como son: el punto de congelación, el punto de fusión o la estabilidad oxidativa.

En este artículo se expone los resultados de ensayos preliminares realizados sobre aceites de oliva virgen de diferentes variedades como primer paso para analizar la viabilidad de su aplicación, como una técnica rápida, sencilla, que precisa poca cantidad de muestra y no emplea reactivos químicos, en la caracterización del aceite de oliva virgen.

## 2. MATERIAL Y MÉTODOS

### 2.1. Muestras de aceite

Se han utilizado muestras de aceite de oliva procedentes de seis variedades de olivo (*Olea europaea* L.) cultivadas en el campo de experimentación localizado en Jimena (Jaén): 'Arbequina'(Ar), 'Blanqueta' (Bl), 'Cornicabra'(Co), 'Hojiblanca' (Hj), 'Picual' (Pi) y 'Picudo' (Po). Empleándose, para este estudio, una muestra de cada variedad.

El aceite ha sido obtenido en laboratorio, a partir de aceitunas recogidas directamente del árbol, mediante el sistema ABENCOR (Martines-Suárez et al., 1975), en el cual, la aceituna es molida mediante un molino de martillos y la masa originada, batida a 28 °C durante 30 minutos sin adición de coadyuvante de extracción (talco o agua). Inmediatamente, la masa batida es centrifugada durante 4 minutos, a la misma temperatura de batido; el aceite separado es recogido en una probeta y dejado reposar hasta decantación. Finalmente, el aceite decantado es filtrado y almacenado a -25 °C hasta el momento de su análisis.

### 2.2. Determinaciones analíticas

#### 2.2.1. Composición en ácidos grasos.

Los ésteres metílicos de los ácidos grasos, preparados mediante transmetilación básica en caliente con  $\text{MeO}^-\text{Na}^+$  seguida de metilación ácida con metanol sulfúrico, son analizados mediante un equipo

cromatográfico Perkin-Elmer Autosystem (Perkin-Elmer LTD) dotado con una columna capilar de sílice fundida BPX-70 de 25m x 0.25mm d.i y 0.25 $\mu\text{m}$  de diámetro de partícula (SGE Scientific Pty Ltd. Australia), utilizando helio como gas portador. La temperatura del horno fue de 190°C (isoterma). El inyector (tipo split/splittless) y el detector de ionización de llama (FID) se mantuvieron a 250°C. Se inyectó, mediante sistema automático, un volumen de 0.5 $\mu\text{L}$ .

Los resultados se expresan como porcentaje respecto del total, para los principales ácidos grasos: Palmítico (C16:0), Palmitoleico (C16:1), Esteárico (C18:0), Oleico (C18:1), Linoleico (C18:2) y Linoléico (C18:3) (CEE 2568/91).

#### 2.2.2. Composición en triacilglicerolos.

La composición en triacilglicerolos es determinada por análisis directo del aceite de oliva virgen, disuelto en acetona al 1%, mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en un equipo Perkin-Elmer (Perkin-Elmer Ltd) dotado de una bomba isocrática, un horno de termostatación de la columna y un refractómetro diferencial. La columna utilizada fue de fase reversa RP-18 de 250 mm de longitud y 4.6 mm de diámetro interno, rellena de Spherisorb ODS-2 de 5 $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula (Merck). La separación se realizó utilizando como fase móvil Acetona:Acetonitrilo (55:45 v/v) a un flujo de 1.5 mL/min y una temperatura de columna de 40°C.

Los resultados se expresan como porcentajes respecto del total de los triacilglicerolos obtenidos en las condiciones de análisis HPLC (CEE 2568/91).

#### 2.2.3. Estabilidad oxidativa.

La resistencia a la autooxidación es evaluada mediante el sistema Rancimat (Gutiérrez, 1989) a una temperatura de 98°C y 10 L/h de flujo de aire. Los resultados son expresados en horas.

### 2.3. Análisis CDB

Para el análisis térmico de las muestras se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrido DSC-SOQ de Shimadzu (Shimadzu Corporation, Japón).

Las muestras de aceite, entre 10 – 14 mg, han sido pesadas con precisión de  $\pm 0.002$  mg en un crisol de aluminio y colocados en el calorímetro, donde se deja estabilizar en corriente de nitrógeno (a 20 mL/min.) durante 40 minutos a temperatura ambiente. Como referencia se utiliza una cápsula de aluminio vacía.

Las muestras se sometieron a un programa de temperatura en el que se ha unificado, en una sola etapa, el proceso de cristalización y fusión (Tan y Che Man, 2000) con el de oxidación (Litwinienko et al., 1999) (Gupta y Jaworski, 1991), consistente en:

calentamiento de las muestras desde la temperatura ambiente hasta los 50°C, bajo una corriente de nitrógeno a 20 mL/min., isoterma a esta temperatura durante 5 minutos e inicio de la rampa de enfriamiento desde los 50°C a -100°C con una velocidad de 5°C/min; isoterma a -100°C durante 5 minutos e inicio de la rampa de calentamiento, a 5°C/min., hasta los 50°C, momento en el que se realiza el cambio de nitrógeno a aire con flujo de 100 mL/min.; tras el cambio a aire y después de una isoterma de 5 minutos a 50°C, se inicia la rampa de calentamiento, con una velocidad de 5°C/min, hasta los 300°C momento en que finaliza el análisis.

Durante todo el proceso se han recogido los datos de flujo de calor, en mW, en función del tiempo y de la temperatura, a partir de los cuales se han obtenido los valores de los picos de temperatura de las transiciones ( $P_i$ ), de la temperatura de inicio de la transición ( $t_i$ ) y de la temperatura de finalización de transición ( $t_e$ ).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización de los aceites

En la Tabla I, se exponen los datos de la composición en ácidos grasos de las muestras de aceite de oliva empleadas en el trabajo.

La primera característica que se observa en estos aceites es la gran variabilidad de composición entre las diferentes variedades estudiadas en los que el ácido oleico (C18:1), ácido graso monoinsaturado mayoritario, alcanza valores que oscilan entre 62.31% para la 'Blanqueta' y 82.67% para la variedad 'Picual'. También se observan diferencias importantes entre los ácidos grasos saturados y poliinsaturados, representados fundamentalmente por el palmítico (C16:0) y el linoleico (C18:2), con rangos de valores comprendidos entre 8.52 – 13.55% y 3.19 – 19.19%, respectivamente.

Estos ácidos grasos se distribuyen en los diferentes triacilglicérolos que se reflejan en la Tabla II y a

partir de los cuales se observan, también, importantes diferencias entre variedades, siendo los triinsaturados (OOO, OOL, LLL, OLLn) los triacilglicérolos mayoritarios con un rango de valores de 54.3 – 64.2%, seguidos de los monoinsaturados (OOP, SOO, POL, PLL) con 32.5 – 39.1%.

#### 3.2. Curvas de cristalización

Las curvas de flujo de calor obtenidas en el proceso de enfriamiento, en el paso desde los 50 a los -100°C, presentan una evolución respecto de la temperatura tal y como se refleja en la Figura 1. El hecho más destacable que se observa en ésta es la presencia, en todos los aceites, de una gran pica exotérmica con picos de temperatura cuyos valores oscilan entre -54.22°C para la variedad Bl y -39.52°C para la variedad Pi. En la tabla III, se presentan los valores de estos picos de temperatura.

La presencia de ácidos grasos poliinsaturados, como C18:2 (L) y C18:3(Ln), produce un descenso del punto de congelación de los aceites (Tan y Che Man, 2000). En los aceites analizados, la composición ácida de las variedades se diferencia, fundamentalmente, por su contenido en C18:1 y C18:2, lo que condiciona su composición triglicéridica como se aprecia en la Tabla II. Así, la variedad Pi, con un Pt de -39.52°C, es el aceite que presenta el mayor contenido de C18:1 y el más bajo de C18:2, siendo los triacilglicérolos trioleína (OOO) y dioleilpalmitina (OOP) los que se encuentran en mayor proporción, con un 54.0 y 23.5% respectivamente, seguidos de la dioleillinoleína (OOL) con un 7.9% y de la dioleil-estearina (OOS) con un 6.1%. En el extremo opuesto, el aceite de la variedad Bl es el que presenta el valor más bajo de C18:1 y el contenido más alto de C18:2, originando una estructura triglicéridica en la que los acilglicérolos que poseen C18:2 presentan una mayor participación, siendo los principales triacilglicérolos: OOO, OOL, OOP y POL, con valores de 23.0, 20.7, 17.5 y 13.8% respectivamente y presen-

Tabla I  
Caracterización de los aceites de las diferentes variedades respecto de su composición en los principales ácidos grasos obtenidos mediante cromatografía gaseosa capilar.

Variedad	Ácidos grasos (% relativo)						Saturados	Monoinsaturados	Poliinsaturados
	P	Po	S	O	L	Ln			
Ar	12.30	1.10	1.68	73.23	10.06	0.46	13.98	74.33	10.52
Bl	13.55	1.12	1.97	62.31	19.19	0.56	15.52	63.43	19.75
Co	10.20	1.05	3.13	80.04	3.90	0.58	13.42	81.09	4.48
Hj	8.52	0.63	2.89	76.38	9.75	0.64	11.41	77.01	10.39
Pi	9.37	0.74	2.70	82.67	3.19	0.47	12.07	83.41	3.66
Po	11.65	1.32	1.76	71.22	12.44	0.72	13.41	72.54	13.16

(P, palmítico; Po, palmitoleico; S, esteárico; O, oleico; L, linoleico; Ln, linoléico.)

Tabla II  
Composición en triglicéridos de las muestras de aceite de oliva virgen, dispuestas según su orden de elución mediante HPLC, de acuerdo con su número de carbonos equivalentes (ECN). Resultados en porcentaje respecto del total

Variedad	ECN 42			ECN 44			ECN 46			ECN 48			ECN 50		ECN 52			
	LLL	OLLn	PLLn	OLL	PLL	POLn	OOL	POL	PPL	OOO	OOP	PPO	SOO	SPO	SOS	M	D	Ti
Ar	0.30	0.20	-	3.50	-	-	17.60	9.30	1.10	38.10	22.90	3.20	3.10	0.70	-	35.30	5.00	59.70
Bl	1.60	0.30	-	8.70	5.30	-	20.70	13.80	1.80	23.00	17.50	3.00	2.50	1.80	-	39.10	6.60	54.30
Co	-	-	-	0.80	1.30	0.40	8.90	3.10	0.20	49.30	24.40	2.80	6.80	1.20	0.80	36.00	5.00	59.00
Hj	0.20	0.30	0.20	3.50	1.90	0.40	17.50	5.70	0.60	42.80	18.70	1.80	5.10	0.90	0.50	32.50	3.30	64.20
Pi	-	-	-	0.70	1.30	0.70	7.90	2.20	-	54.00	23.50	2.50	6.10	1.00	-	33.80	3.50	62.70
Po	0.60	0.70	-	9.00	1.90	-	20.50	11.60	0.70	28.10	20.50	3.90	1.50	0.50	0.40	35.50	5.50	59.00

(ECN = N- 2i; N= número de átomos de carbono de los ácidos grasos del triglicéridos; i= número de insaturaciones del triglicéridos. M, porcentaje de triglicéridos monosaturados. D, porcentaje de triglicéridos disaturados. Ti, porcentaje de triglicéridos triinsaturados.)

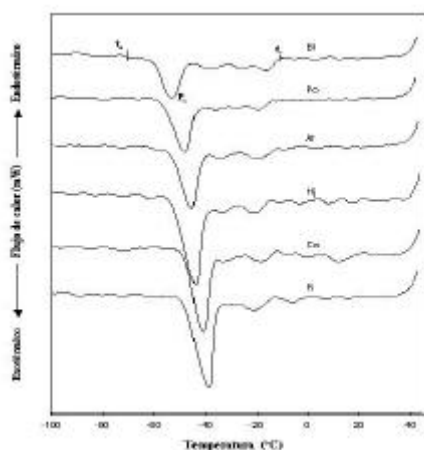


Figura 1  
Curvas de cristalización obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB) sobre muestras de aceite de oliva virgen de diferentes variedades. P<sub>1</sub> pico de temperatura; t<sub>0</sub>, temperatura de inicio de las transiciones; t<sub>e</sub>, Temperatura de finalización de cristalización.

tando el pico de temperatura más bajo con un valor de  $-54.22^{\circ}\text{C}$ .

Los valores de temperatura de este pico exotérmico permiten, pues, establecer una diferenciación de los aceites según sus variedades, tal y como se aprecia en la citada Figura 1, encontrándose correlaciones lineales con coeficientes de determinación de  $R^2 > 0.95$  entre estas temperaturas y los valores de C18:1, C18:2, así como con las relaciones S/I (Saturados/Insaturados) y M/P (Monoinsaturados/Poliinsaturados), indicadoras de la distribución de las insaturaciones en un aceite. Estas curvas permiten, también, obtener una información precisa acerca del comportamiento del aceite ante un proceso de congelación.

En la Tabla III se especifican, también, los valores de la temperatura de inicio y fin de la transición, observándose, principalmente, que el rango más amplio entre estas dos temperaturas se produce en la variedad Bl, mientras que el más corto tiene lugar en las variedades de alto contenido en C18:1, como las variedades Pi y Co cuya composición ácida es similar.

### 3.3. Curvas de fusión

Los termogramas obtenidos mediante CDB, para las diferentes variedades de aceite, desde los  $-100^{\circ}\text{C}$  a los  $50^{\circ}\text{C}$ , se presentan en la Figura 2, en la que se observa claramente la diferencia de comportamiento de las variedades en este proceso de calentamiento. Las variedades Ar, Po y Bl presentan dos picos endotérmicos importantes, mientras que las variedades Pi, Co y Hj presentan un pico endotérmico principal con un pequeño hombro, más acusado en el caso de la variedad Pi.

En la Tabla IV se detallan los valores de temperatura de estos picos, observándose como el primer pico (P<sub>11</sub>) va apareciendo a temperaturas crecientes conforme disminuye el contenido en ácidos grasos poliinsaturados del aceite, de forma que la variedad Bl, de mayor contenido en C18:2 (19.19%) es la que empieza a fundir antes ( $-8.79^{\circ}\text{C}$ ), siendo la variedad Pi la que más tarda en iniciar éste proceso ( $-1.66^{\circ}\text{C}$ ).

Ar, Bl y Po son los aceites con mayor contenido en triacilglicéridos disaturados, como puede apreciarse en la Tabla II y en los que la suma de los tri-

Tabla III  
Temperaturas, en °C, de los picos de temperatura ( $P_1$ ), del inicio de la transición ( $t_0$ ) y del final de la transición ( $t_e$ ) de las curvas de cristalización de la Figura 1

Variedad	$P_1$	$t_0$	$t_e$	Rango
Ar	-47.35	-14.32	-69.27	54.95
Bl	-54.22	-10.94	-75.41	64.47
Co	-44.78	-13.75	-65.48	51.73
Hj	-47.35	-15.99	-69.34	53.35
Pi	-39.52	-14.37	-68.16	51.79
Po	-48.78	-14.71	-70.58	55.87

Rango, diferencia de temperatura entre  $t_0$  y  $t_e$ , en °C.

cilglicerolos monosaturados: POL+POO, presenta un peso importante en su composición triglicéridica, siendo estos, junto al resto de los acilglicerolos con ácidos grasos saturados en su estructura, los más implicados en la transformación de fase que origina el segundo pico de temperatura ( $P_{12}$ ), que toma valores en estos aceites de 7.63, 6.07 y 6.71 °C, respectivamente. Che Man et al. (1999), analizando triacilglicerolos puros, en condiciones similares, encuentran picos de temperatura de fusión entre 2.98 y 3.05 °C, para la trioleína (OOO) y entre 12.12 y 15.05 °C, para la dioleilpalmitina (OOP). Estos mismos autores (Tan y Che Man, 2000) encuentran, para una muestra de aceite de oliva, dos picos endo-

térmicos a -6.32°C y 2.21°C, aproximándose a lo observado en este trabajo.

La temperaturas de inicio y fin de la fusión, así como sus diferencias (Tabla IV), permite prever no solo el modo de comportamiento de un aceite ante un proceso de descongelación, sino también cuales deben ser las condiciones de almacenamiento en frío de un aceite para mantenerlo en estado sólido.

### 3.4. Curvas de oxidación

Además de las transiciones físicas de fase, como la cristalización y la fusión, la CDB es una técnica que permite su empleo en el análisis de los procesos termoxidativos de los lípidos. Rudnik et al. (2000), empleando aceite de lino, realiza un estudio comparativo entre los métodos Rancimat y CDB; Tan et al. (2002) realizan, también, un análisis comparativo en la estimación de la estabilidad oxidativa entre la CDB y el método OSI (oxidative stability index), con diferentes aceites comestibles; Gupta y Jawonski (1991), emplean la CDB para determinar la estabilidad oxidativa de jabones.

El proceso de autooxidación de los lípidos es un proceso de tipo exotérmico, en el que el calor de reacción generado puede ser medido en función de la temperatura y del tiempo, por lo que puede ser aplicable la CDB (Litwinienko et al., 1999).

Una curva de oxidación CDB típica adquiere la forma que se muestra en la Figura 3, en la que se representa gráficamente el flujo de calor medido conforme aumenta la temperatura a la que es sometida una muestra de aceite de oliva, con una rampa de 5 °C/min. En ella se observan dos zonas importantes, una en la que la pendiente de la curva se eleva gradual y lentamente, de forma similar a lo que ocurre durante el periodo de inducción del proceso autoxidativo y otra, en la que se produce un cambio brusco de la pendiente con un gran incremento del

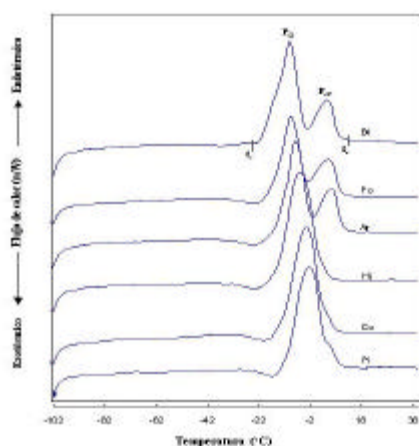


Figura 2

Curvas de fusión obtenidas mediante aplicación de la CDB sobre los aceites de las diferentes variedades analizadas.  $P_{11}$  y  $P_{12}$  picos de temperatura;  $t_0$ , temperatura de inicio de las transiciones;  $t_e$ , temperatura de finalización de la transición.

Tabla IV  
 Datos de las temperaturas, en °C, de los picos de temperatura ( $P_{11}$  y  $P_{12}$ ) y del inicio y fin de la transición ( $t_o$  y  $t_e$ ) en las curvas de fusión CDB de la Figura 2.

Variedad	$P_{11}$	$P_{12}$	$t_o$	$t_e$
Ar	-6.27	7.63	-22.78	15.29
Bl	-8.79	6.07	-28.93	13.72
Co	-1.86	5.64	-17.97	10.87
Hj	-4.41	3.4	-22.15	9.43
Pi	-1.66	5.89	-15.61	12.88
Po	-8.16	6.71	-22.72	13.72

Rango, diferencia de temperatura entre  $t_o$  y  $t_e$ , en °C.

flujo de calor, coincidiendo con el periodo de iniciación. La temperatura a la que se produce este cambio brusco de pendiente es identificada como la temperatura de inicio del pico exotérmico CDB ( $t_o$ ) y el tiempo al que se produce este cambio, se le considera como tiempo de estabilidad del aceite ( $T_o$ ).

En la tabla V se recogen los valores de  $T_o$  encontrados en las muestras de aceite estudiadas, observándose como aquellas variedades tradicionalmente más estables, es decir con mayor contenido en C18:1, presentan los valores de  $T_o$  más altos, mientras que las variedades con mayor contenido en C18:2, presentan los  $T_o$  más bajos.

Una comparación de los valores de  $T_o$  con los datos de la estabilidad oxidativa proporcionados por el método Rancimat, indican la existencia de una alta correlación ( $R^2 > 0.95$ ) con ajuste del tipo  $y=2,7764 \ln(x)+15.11$ .

A la vista de estos resultados, se puede concluir que la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)

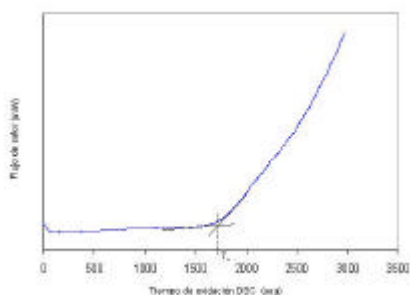


Figura 3

Curva característica del proceso de oxidación de un aceite de oliva virgen obtenido mediante CDB en gradiente de temperatura de 5°C/min, desde +50 °C a +300 °C y con flujo de aire de 100mL/min.  $T_o$ , tiempo de estabilidad del aceite, en segundos

Tabla V  
 Tiempos de oxidación, en minutos, obtenidos en el proceso oxidativo efectuado mediante CDB a un flujo de aire de 100 ml/min y rampa de temperatura de 5°C/min sobre las muestras de aceite de las diferentes variedades. Comparación con los datos de estabilidad oxidativa proporcionados por el método Rancimat

Variedad	$T_o$ (min)	Est. Rancimat (horas a 98°C)
Ar	25.10	38.45
Bl	26.95	53.40
Co	28.47	125.6
Hj	26.97	53.63
Pi	29.75	196.7
Po	25.56	47.15

$T_o$  tiempo de oxidación.

puede ser utilizada en la caracterización del aceite de oliva virgen a partir de sus perfiles térmicos de cristalización y de fusión, proporcionando, además, importante información a cerca del comportamiento de los aceites frente a los cambios de temperatura. Esta técnica permite, también, obtener, de manera rápida y empleando pequeños tamaños de muestra (10 – 15 mg), datos del tiempo de oxidación de un aceite, por lo que puede ser utilizada como método alternativo para la determinación de su estabilidad oxidativa.

#### AGRADECIMIENTOS.

A la unidad DSC, UV-NIR de los servicios externos de la Universidad de Granada. Trabajo financiado por FAGA-FEOGA, a través del proyecto CAO00-L5.

**BIBLIOGRAFÍA**

- Adhvaryu A.; Erhan S.z.; Liu Z.s. y Perez J.M.(2000). Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochim. Acta* **364** (1-2). 87-97.
- Che Man Y.B.; Haryati T.; Ghazali H.M. y Asbi B.A. (1999). Composition and thermal profile of crude Palm Oil and its products. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **76** (2). 237-242.
- Coni E., Di Pasquale M., Coppolilli P. Y Bocca A. (1994). Detection of Animals Fats in Butter by Differential Scanning Calorimetry: A Pilot Study. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **71**. 807-810.
- Dyszel S.M. y Pettit B.C. (1990). Determination of the country origin of Pistacho Nuts by DSC and HPLC. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **67** (3). 947-951.
- Gupta S.K. y Jaworski R.J. (1991). An evaluation of the efficacy of antioxidants in soap by Differential Scanning Calorimetry (DSC). *J. Am. Oil Chem. Soc.* **68** (4). 278-279.
- Gutierrez-Rosales F. (1989). Determinación de la estabilidad oxidativa de aceites de oliva vírgenes. Comparación entre el método del oxígeno activo (AOM) y el método Rancimat. *Grasas y Aceites*. **40**. 1-5.
- Litwinienko G.; Daniluk A. y Kasprzycka-Guttman T.(1999). A Differential Scanning Calorimetry Study on the Oxidation of C12-C18 Saturated Fatty Acids and their Esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **76** (6). 655-657.
- Marikkar J.M.N.; Lai O.M.; Ghazali H.M. y Che Man Y.B. (2002). Compositional and thermal analysis of RBD palm oil adulterated with lipase-catalyzed interesterified lard. *Food Chem.* **76** (2). 249-258.
- Mataix J. y Martínez-Victoria E. (1988). El aceite de oliva. Bases para el futuro. Ed. Consejería de Agricultura y Pesca. Junta de Andalucía.
- Martínez-Suarez J.M., Muñoz E., Alba J., Lanzón A. (1975). Informe sobre utilización del analizador de rendimientos Abencor. *Grasas y Aceites*. **26**. 379-385.
- Nassu R.T. y Goncalves L.A.G. (1999). Determination of melting point of vegetable Oils and fats by differential scanning calorimetry (DSC) technique. *Grasas y Aceites*. **50**(1). 16-21
- Rudnik E.; Szczucinska A.; Gwardiak H.; Szulc A. y Winiarska A. (2000) Comparative studie of oxidative stability of linseed oil. *Thermochim. Acta*. **370** (1-2). 135-140.
- Reglamento CEE nº 2568/91. Características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis. Anexo VIII y Anexo X.
- Simon P.; Colman L.; Niklová I. y Schmidt S. (2000). Analysis of the period of oxidation of edible oils by Differential Scanning Calorimetry. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **77** (6). 639-642
- Tan C.P. y Che Man Y.B. (1999). Quantitative Differential Scanning Calorimetry Analysis for determining total polar compounds in heated oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **76** (3). 1047-1057.
- Tan C.P. y Che Man Y.B. (2000). Differential Scanning Calorimetry Analysis of edible oils: comparison of thermal properties and chemical composition. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **77** (2). 143-155
- Tan C.P. y Che Man Y.B. (2002). Differential scanning calorimetry analysis of palm oil, palm oil based products and coconut oil: effects of scanning rate variation. *Food Chem.* **76** (1). 89-102.
- Tan C.P.; Che Man Y.B.; Selamat J. y Yusoff M.S.A. (2002). Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. *Food Chem.* **76** (3). 385-389.
- Uceda M y Hermoso M. (1998). La calidad del aceite de oliva en El cultivo del olivo. Ed Barranco D.; Fernández-Escobar R. y Rallo L. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid.

Recibido: Septiembre 2002  
 Aceptado: Abril 2003