

Efecto de la ozonización de tres aceites vegetales con diferente grado de insaturación sobre su calidad fisicoquímica

E.I. Cárdenas-Juárez¹, J.C. Ramírez-Orejel² y J.M. Talamantes-Gómez².

1 Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Alimentos y Biotecnología. **2** Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia, Departamento de Nutrición Animal y Bioquímica. jrorejel@unam.mx

RESUMEN: En el presente estudio se ozonizaron tres aceites vegetales (coco, oliva y maíz) con diferente grado de insaturación y se correlacionaron los parámetros fisicoquímicos de calidad con los productos de la oxidación. El aceite vegetal al ser mezclado con el ozono modifica su estructura química y permite el almacenamiento del ozono brindándole una mayor estabilidad por más tiempo. La reacción de ozonización produce compuestos como hidroperóxidos, peróxidos, aldehídos, ozónidos, etc. responsables de la actividad biológica del aceite ozonizado, por lo cual ha sido aplicado como: bactericida, y reparador de tejidos en tratamientos tópicos infecciosos. El objetivo fue evaluar los cambios fisicoquímicos antes y después de un proceso de ozonización para relacionar el grado de insaturación con el deterioro de oxidación de los lípidos, determinar la concentración de los ácidos grasos mediante cromatografía de gases y analizar los cambios que sufren después del proceso de ozonización. Los resultados obtenidos mostraron un incremento en el índice de peróxidos, TBA, pesos específico, acidez titulable e índice de saponificación, y disminuyó el índice de yodo, la concentración de ácidos grasos insaturados, aldehídos, cetonas.

Palabras clave: Aceites, oxidación, ozónidos.

ABSTRACT: In the present study three vegetable oils (coconut, olive and corn) were ozonized with different degrees of unsaturation and the physicochemical parameters of quality were correlated with the oxidation products. Vegetable oil when mixed with ozone modifies its chemical structure and allows the storage of ozone, giving it greater stability for a longer time. The ozonation reaction produces compounds such as hydroperoxides, peroxides, aldehydes, ozonides, etc. responsible for the biological activity of ozonated oil, for which it has been applied as: bactericide, and tissue repair in topical infectious treatments. The objective was to evaluate the physicochemical changes before and after an ozonation process to relate the degree of unsaturation with the oxidation deterioration of the lipids, determine the concentration of the fatty acids by gas chromatography and analyze the changes they suffer after the process of ozonation. The results obtained showed an increase in the peroxide index, TBA, specific weight, titratable acidity and saponification index, and decreased the iodine index, the concentration of unsaturated fatty acids, aldehydes, ketones.

Key words: Oils, oxidation, ozonides.

Área: Otros

INTRODUCCIÓN

Los ésteres de glicerol y ácidos grasos, que dan cuenta del 99% de los lípidos de origen animal o vegetal, han sido tradicionalmente denominados grasas y aceites respectivamente, son los componentes principales del tejido adiposo, exhiben propiedades físicas y químicas singulares; los lípidos sufren cambios químicos complejos y reaccionan con otros constituyentes, produciendo numerosos compuestos unos favorables y otros desfavorables para la calidad en los alimentos (Fennema y Tannenbaum, 2010). Una de las reactividades de mayor interés es la interacción con el ozono (O₃).

El ozono tiene un tiempo de vida muy corto y a temperatura ambiente regresa a su estado de oxígeno (O₂) en menos de un minuto; esto limita su uso. Sin embargo, el aceite vegetal, al ser mezclado con el ozono modifica su estructura química y permite el almacenamiento del ozono de una manera estable y activa por varios años. (Cohen *et al.*, 2007; Bocci *et al.*, 2005; Sechi *et al.*, 2001).

Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Alimentos

La reacción del ozono con aceites vegetales ocurre casi exclusivamente con los dobles enlaces carbono-carbono presentes en los ácidos grasos insaturados. Esta reacción produce varios compuestos oxigenados como hidroperóxidos, aldehídos, peróxidos y ozónidos (Díaz, *et al.*, 2006); estos últimos compuestos oxigenados podrían ser responsables de la amplia actividad biológica de los aceites vegetales ozonizados entre las que destacan: actividad bactericida, inmunoestimulante y reparadora de tejidos.

En el presente estudio se plantea ozonizar tres aceites vegetales con diferente grado de insaturación y correlacionar con parámetros fisicoquímicos la producción de compuestos derivados de la oxidación de lípidos, como parámetro de calidad en la degradación de ácidos grasos insaturados. Así mismo el objetivo es comparar los cambios fisicoquímicos y el estado de oxidación de tres diferentes aceites comerciales, antes y después de un proceso de ozonización para relacionar el grado de insaturación con el grado de deterioro de oxidación de lípidos, y conocer el perfil de los ácidos grasos presentes en las tres muestras de aceites y grasas (coco, maíz y oliva) mediante cromatografía de gases.

Los resultados obtenidos muestran que al someter un aceite a la reacción de ozonización cambia de manera significativa la composición química de los ácidos grasos que componen a los triglicéridos de grasas y aceites, sin embargo aún no se tiene información exacta de cuáles son los compuestos responsables de brindar un efecto bioactivo a los aceites ozonizados. Cada parámetro indica la calidad de los aceites, se observó un incremento que tiene una relación directamente proporcional entre el grado de insaturación de los ácidos grasos con el valor obtenido de índice de acidez, peróxidos, peso específico y TBA en los aceites ozonizados.

Finalmente se logró evaluar la calidad fisicoquímica de los tres diferentes aceites concluyendo que no solo la ozonización produce la oxidación de los aceites sino también la de las grasas, esto debido que promueve la ruptura de enlaces éster, promoviendo mayor cantidad de ácidos grasos libres. Por otro lado se comprobó que la prueba de índice de yodo existe una disminución en la concentración de ácidos grasos insaturados después de la reacción de ozonización y que dichos compuestos formados podrían ser los responsables de brindar un efecto bioactivo en los aceites ozonizados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron de manera aleatoria tres muestras comerciales de aceite vegetales comestibles y se ozonizaron de acuerdo a la metodología de Mohammed Obadi 2018. Se realizaron las pruebas de calidad, para la caracterización fisicoquímica mediante las pruebas de peso específico (AOAC 929.212, 1990), índice de saponificación (AOAC 920.160, material insaponificable (AOAC 933.08, 1990), índice de yodo (AOAC 920.158, 1990) y perfil de ácidos grasos por cromatografía de gases (AOAC 969.33, 1990); para el deterioro oxidativo de lípidos se realizaron las pruebas de acidez titulable (NMX-F-101-SCFI-2012), índice de peróxidos (AOAC 965.33, 1990) y TBA (SAGARPA-INIFAP).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos de la evaluación fisicoquímica de los aceites comerciales de Coco, Oliva y Maíz sin ozonizar se muestran en la Tabla I.

| Tabla I. Comparación de las tres muestras al tratamiento | | | |
|---|----------------|----------------|----------------|
| | Coco | Oliva | Maíz |
| Peso específico | 0.9013 ± 0.016 | 0.8908 ± 0.012 | 0.9017 ± 0.021 |
| Acidez titulable | 0.32 ± 0.03 | 0.53 ± 0.08 | 0.45 ± 0.04 |
| Índice de peróxidos | 6.26 ± 0.414 | 22.192 ± 1.63 | 12.86 ± 0.828 |
| Índice de Yodo | 48.812 ± 0.411 | 82.143 ± 0.496 | 90.312 ± 0.158 |

Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Alimentos

| | | | |
|--------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Índice de saponificación | 247.66 ± 4.34 | 190.09 ± 2.32 | 188.01 ± 2.88 |
| Material Insaponificable | 4.27 ± 0.04 | 4.51 ± 0.569 | 5.33 ± 2.084 |
| TBA | 0.726 ± 0.072 | 2.129 ± 0.259 | 1.374 ± 0.18 |

En la Tabla II se muestra la comparación de las muestras de aceite vegetal de Coco, Oliva y Maíz respecto a los parámetros fisicoquímicos después de someterse a ozonización.

| Tabla II. Comparación de las tres muestras posterior al tratamiento | | | |
|--|----------------|----------------|----------------|
| | Coco | Oliva | Maíz |
| Peso específico | 0.9115 ± 0.003 | 0.9189 ± 0.000 | 0.9248 ± 0.004 |
| Acidez titulable | 4.83 ± 0.294 | 4.974 ± 0.064 | 7.139 ± 0.388 |
| Índice de peróxidos | 87.423 ± 0.807 | 49.563 ± 1.458 | 38.26 ± 2.344 |
| Índice de Yodo | 43.536 ± 0.929 | 64.617 ± 0.568 | 82.539 ± 0.885 |
| Índice de saponificación | 264.20 ± 1.54 | 229.52 ± 2.40 | 233.96 ± 6.92 |
| Material Insaponificable | 3.49 ± 0.35 | 4.69 ± 0.18 | 7.31 ± 1.02 |
| TBA | 49.851 ± 0.512 | 15.99 ± 0.255 | 95.271 ± 6.508 |

Favor de mencionar la prueba estadística que se usó, puede incluirla en aquí.

Los resultados obtenidos después del proceso de ozonización fueron analizados, se observa que los parámetros cuantificados cambian considerablemente en cada una de las determinaciones realizadas. Esto puede deberse a que la auto oxidación o la rancidez oxidativa son una de las reacciones mas importantes que se generan en los ácidos grasos (principalmente insaturados). Esta se lleva a cabo al exponer un alimento por tiempo prolongado al contacto directo con el oxígeno y en este caso al ozono (Esquivel, *et al.*, 2019). Respecto al peso específico es afectado principalmente se incrementa desde un 10 - 20% por la unión de los ácidos grasos con una molécula de ozono, reaccionando con las dobles ligaduras de los ácidos grasos mono y poliinsaturados; la acidez titulable aumenta hasta 10 veces más, debido que al incorporarse el ozono produce una mayor cantidad de ácidos grasos libres este producto de la ruptura del enlace éster. ¿Habría la posibilidad de que en la oxidación de las dobles ligaduras se produzcan carboxilos?

Los valores de material insaponificable muestran valores prácticamente constantes, debido a que puede haber presencia de β-carotenos o fitoesteroles presentes de manera natural en el aceite, aun que se pueden formar otros compuestos como ozónidos producto de la reacción de ozonización.

El índice de yodo da información de la cantidad de insaturaciones presentes en los ácidos grasos, se observó que este valor disminuye en los aceites analizados posterior al tratamiento por un efecto de la reacción del ozono con las insaturaciones presentes, provocando ruptura y formación de peróxidos, aldehídos y cetonas. El índice de yodo esta relacionado inversamente con el índice de peróxidos, que proporciona información de la presencia de compuestos oxidados tales como peróxidos e hidroperóxidos presentes en las muestras posteriores al tratamiento, por tal motivo este parámetro (peróxidos) incrementa. Este ultimo parámetro sirve de referencia, ya que al incorporar el ozono se evalúan los peróxidos y se sabe que esta molécula esta interaccionando con las dobles ligaduras.

Finalmente el índice de TBA ofrece resultados relacionados con la formación de aldehídos como el formaldehído o malonaldehído, que es relacionado con los productos de segunda generación de la

oxidación de los ácidos grasos, también se puede observar que al incorporar el ozono se generan productos de segunda generación de oxidación de lípidos y se ve reflejado en un aumento significativo de hasta 50 veces más en promedio.

En la Tabla III se muestra la comparación de la concentración de los ácidos grasos determinados por cromatografía de gases (GC) de grasa vegetal de Coco antes y después al proceso de ozonización. Se observa que la concentración de los ácidos grasos insaturados como oleico y linoléico disminuye de manera significativa posterior al tratamiento, se puede decir que estos ácidos grasos reaccionaron al tratamiento de ozonización. Se plantea que los ácidos grasos insaturados de cadena mas larga se rompen en ácidos grasos de cadena corta tal como es el caso del caprílico, cáprico.

| Tabla III. Comparación de la concentración de ácidos grasos de la grasa de Coco antes y después de la ozonización. | | |
|---|----------------------|----------------------|
| Ácidos Grasos | Coco sin tratamiento | Coco con tratamiento |
| | % | % |
| Caprilico C8 | 3.59 | 4.36 |
| Caprico C10 | 3.58 | 4.07 |
| Laurico C12 | 47.94 | 45.75 |
| Mirístico C14 | 26.87 | 24.87 |
| Palmitico C16 | 8.32 | 14.78 |
| Estearico C18 | 2.54 | 4.31 |
| Oleico C18:1 N9C | 5.81 | 0 |
| Linoleico C18:2 N6C | 1.24 | 0 |

En la Tabla IV se muestra la comparación de la concentración de ácidos grasos presentes en el aceite vegetal de Oliva antes y después al proceso de ozonización

| Tabla IV. Comparación de la concentración de ácidos grasos del aceite de Oliva antes y después de ozonización. | | |
|---|-----------------------|-----------------------|
| Ácidos Grasos | Oliva sin tratamiento | Oliva con tratamiento |
| | % | % |
| Caproico C6 | 0 | 0.14 |
| Undecanoico C11 | 0 | 0.17 |
| Laurico C12 | 0.03 | 0 |
| Palmitico C16 | 13.30 | 17.62 |
| Palmitoleico C16:1 | 0.76 | 0.63 |
| Heptadecanoico C17 | 0 | 4.97 |
| cis-10Heptadecanoico C17:1 | 0 | 1.51 |
| Estearico C18 | 0.22 | 4.73 |
| Oleico C18:1 N9C | 78.54 | 65.59 |
| Linoléico C18:2 N6C | 5.68 | 3.66 |
| Gamma linolenico C18:3 | 0 | 0.44 |
| Alfa linolenico C18:3 | 0.12 | 0.11 |
| Araquidico C20 | 1.06 | 0 |
| Eicosenoico C20:1 | 0.17 | 0.18 |
| Heneicosenoico C21 | 0 | 0.28 |
| Eicosatrienoic C20:3 N6 | 0.02 | 0 |
| Tricasaenocio C23 | 0.10 | 0 |

Los resultados obtenidos tras la cromatografía de ácidos grasos de cadena larga en el aceite de oliva previa y posteriormente a la reacción de ozonización da indicios de que ácidos grasos tales como palmitoleico, oleico, linoleico, alfa linoleico, disminuyeron su concentración por efecto de la reacción con el ozono, así también por efecto de la oxidación se puede observar que la ozonización genero

ruptura en las dobles ligaduras transformándolos en aldehídos, alcoholes o cetonas de menor peso molecular y en el cromatograma pueden observarse en las señales de ácidos grasos como el caproico, undecanoico, heptadecanoico, cis-10 heptadecanoico esteárico, gamma linoleico y heneicosenoico.

En la Tabla V se muestra la comparación de la concentración de los ácidos grasos presentes en el aceite vegetal de Maíz antes y después al proceso de ozonización

| Tabla V. Comparación de la concentración de ácidos grasos del aceite de Maíz antes y después de ozonización. | | |
|---|----------------------|----------------------|
| Acidos Grasos | Maíz sin tratamiento | Maíz con tratamiento |
| | % | % |
| Caproico C6 | 0 | 1.21 |
| Caprico C10 | 0 | 1.88 |
| Palmitico C16 | 16.45 | 21.16 |
| Palmitoleico C16:1 | 0.03 | 0 |
| Heptadecanoico C17 | 0 | 4.02 |
| Estearico C18 | 0 | 2.57 |
| Elaídico C18:1 N9T | 12.26 | 0 |
| Oleico C18:1 N9C | 6.60 | 29.12 |
| Linoleico C18:2 N6C | 61.40 | 38.48 |
| Alfa linolenico C18:3 | 0.17 | 0.21 |
| Araquidico C20 | 2.68 | 1.36 |
| Eicosenoico C20:1 | 0.23 | 0 |
| Behénico C22 | 0.08 | 0 |
| Docosadienoico C22:2 | 0.09 | 0 |

Finalmente en la Tabla V se observa un comportamiento semejante con respecto a los dos aceites anteriores reportados en las Tablas III y IV donde el grado de insaturación se ve afectado por el ozono, así como también se ven afectados los ácidos grasos insaturados mayoritarios en el aceite de maíz tales como linoleico y C18:1, por lo cual se puede deducir que sufren una ruptura homolítica, obteniendo alcoholes, cetonas, aldehídos y ozónidos, generando señales como si fueran ácidos grasos de cadena más corta los cuales se ven en el cromatograma donde se ven señales relacionadas a la presencia de ácido caproico, cáprico, palmítico heptadecanoico esteárico, oleico, alfa linoleico, las cuales presentan un incremento en las concentraciones posterior a la exposición del ozono. Con el tipo de detector con el que se realizaron los análisis no se puede asegurar que efectivamente se trate de ácidos grasos o compuestos derivados de la oxidación de lípidos, para ello es necesario realizar un análisis de cromatografía de gases pero con un detector de masas.

BIBLIOGRAFÍA

- Bocci V. 2005. Physical-Chemical Properties of Ozone. Natural Production of Ozone. The Toxicology of Ozone. En *Ozone A New Medical Drug*. Dordrecht (págs.1-5). The Netherlands: Springer.
- Cohen, J. M., Wilson, M. L., Aiello, A. E., 2007. Analysis of social epidemiology research on infectious diseases: historical patterns and future opportunities. *J Epidemiol Community Health*, 61, 1021-1027.
- Díaz, M. F., Hernández, R., Martínez, G., Vidal, G., Gómez, M., Fernández, H., Garcés, R. 2006. Comparative Study of Ozonized Olive Oil and Ozonized Sunflower Oil. *J. Braz. Chem. Soc.*, 17, 403-407.
- Fennema O.R. & Tannenbaum S.R. 2010. Lípidos. En *Química de los Alimentos*, Acribia (págs. 269-318).
- Sechi, L. A., Lezcano, I., Nunez, N., Espim, M., Dupré, I., Pinna, A., Moliccotti, P., Fadda, G., Zanetti, S. 2001. Antibacterial activity of ozonized sunflower oil (Oleozon). *Journal of Applied Microbiology*. 90(2) 279-84.