

Tesis de Posgrado

Estudio sobre semilla de soja de producción nacional : Aceites crudos de extracción (hexano) de 49 variedades de soja cosechadas en la estación experimental de Marcos Juárez (INTA, Córdoba)

Scarmato, Graciela Teresa

1981

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Scarmato, Graciela Teresa. (1981). Estudio sobre semilla de soja de producción nacional : Aceites crudos de extracción (hexano) de 49 variedades de soja cosechadas en la estación experimental de Marcos Juárez (INTA, Córdoba). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1667_Scarmato.pdf

Cita tipo Chicago:

Scarmato, Graciela Teresa. "Estudio sobre semilla de soja de producción nacional : Aceites crudos de extracción (hexano) de 49 variedades de soja cosechadas en la estación experimental de Marcos Juárez (INTA, Córdoba)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1981.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1667_Scarmato.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO SOBRE SEMILLA DE SOJA DE PRODUCCION NACIONAL - ACEITES CRUDOS
DE EXTRACCION (HEXANO) DE 49 VARIETADES DE SOJA COSECHADAS EN LA ESTA-
CION EXPERIMENTAL MARCOS JUAREZ (INTA, CORDOBA).

1667

GRACIELA T. SCARMATO

1667
Ej: 2

Tesis presentada para optar el título de

DOCTORA EN CIENCIAS QUIMICAS

1981

Deseo agradecer al Dr. Pedro Cattaneo,
Director de Tesis y Consejero de Estudio
quién con su guía y constante apoyo, ha
hecho posible la realización de este
trabajo.

Agradezco:

A la Dra. María H. Bertoni la colaboración prestada en todo momento.

A la Dra. María S. Vigo la dedicación brindada en diversas etapas de este trabajo.

A mis compañeros de Bromatología y Microbiología de Alimentos por su sincera amistad.

Agradezco también:

A las autoridades y técnicos de la Estación Experimental Marcos Juárez del INTA, por haber provisto las 49 variedades de poroto de soja estudiadas.

A las autoridades de la Dirección Nacional del Servicio Meteorológico Nacional, Fuerza Aérea Argentina, Comando de Regiones Aéreas, por haber facilitado los datos de temperaturas requeridos.

A mi padre

- INTRODUCCION -

- 1)- El género Glycine
- 2)- Estructura macro y microscópica del poroto de soja.-
- 3)- Ciclo evolutivo.-
- 4)- Distribución de los cultivos según su precocidad.-
- 5)- Evolución del cultivo de soja en el mundo.-
- 6)- Evolución del cultivo de soja en la Argentina.-
- 7)- El grano. Características y composición química general.-
- 8)- Factores antinutricionales y valor nutritivo.-
- 9)- Propiedades y composición del aceite de soja.-
- 10)- Aspectos particulares de la obtención y refinación de aceites de soja.-
 - a)- degomado
 - b)- "Flavor reversion"
 - c)- hidrogenación
 - d)- posibles caminos complementarios

1)- El género Glycine

La soja es una planta anual perteneciente a la familia de las Leguminosas, subfamilia de las Papilionoides y al género Glycine. Su nombre botánico actual es Glycine max (L) Merrill.¹

Su antecesor más probable es la Glycine usuriensis, con igual número de cromosomas ($2n = 40$) y con el cual se cruza dando híbridos fértiles.

Su raíz posee un eje pivotante y raíces secundarias. Las hojas son generalmente trifoliadas y alternas. Los tallos, que crecen hasta una altura de 40 a 120 cm. son erectos y más o menos ramificados según cultivares y condiciones de clima, suelo, densidad, etc.. Las flores nacen en las axilas de las hojas, se agrupan en ramilletes y son pequeñas de color blanco o violáceo en distintos tonos.²

2)- Estructura macro y microscópica del poroto de soja

La semilla varía de tamaño, color y otras características según el cultivar. La parte exterior de la semilla o tegumento seminal es amarilla, lisa y de textura firme. Está formada por una serie de capas celulares que, desde el exterior al interior, está constituida por:

- a) células empalizadas, perpendiculares a la superficie, cilíndricas, muy cutinizadas y dispuestas en una sola hilera. Su tamaño es de alrededor de 60μ de alto y 20μ de ancho, con una línea de luz; en los porotos coloreados contienen un pigmento.
- b) células subepidérmicas o columnares, en forma de ampolla de reloj de arena dejando espacio entre sí, formando una sola capa. Su tamaño es de 75μ de alto y 40μ de ancho.
- c) parénquima esponjoso, constituido por varias capas de células irregu-

lares, comprimidas en la zona interior.

M. Kondo³ estudió los pigmentos de las células empalizadas y concluyó que el color azul de las semillas negras japonesas se debe a un antociano, que el color marrón de la semilla negra china puede ser debido a un tanino conteniendo antocianos, mientras que el color verde oliva de la semilla verde japonesa es debido a la presencia de clorofila y que el amarillo pardo de la semilla japonesa rojo-vinosa-oscura es probablemente debido a un tanino. Las células empalizadas de la semilla amarilla no contienen pigmento, (éste estaría localizado en el cotiledón).

El endosperma está constituido por una capa simple de células con aleurona (proteína densa) y una banda de células comprimidas. En una observación superficial las células exteriores son poligonales con hasta 50μ de diámetro presentando gránulos de aleurona.

El hilo o cicatriz de la semilla es lineal elíptico. En uno de los extremos del hilo puede apreciarse un orificio diminuto llamado micropila que corresponde a la raíz primaria del brote o radícula. La chaleza es el punto donde la envoltura de la semilla se pone en contacto con el cuerpo del óvulo.

La eliminación de la envoltura pone de manifiesto el embrión formado por dos cotiledones, que constituyen la mayor parte del peso y volumen de la semilla. Los cotiledones están cubiertos por células empalizadas muy elongadas en la parte interior y solo algunas alargadas en la parte exterior. Se caracterizan por la ausencia de almidón y la presencia de sales de oxalato. Estas células empalizadas son muy ricas en proteínas (40-42%) y en aceite (20-24%). La masa de proteína se localiza en cuerpos proteicos, cuyo tamaño oscila entre 2μ y 20μ . El aceite se encuentra

en pequeñas estructuras: los esferosomas de 0,2 a 0,5 μ entremezclados con los corpúsculos proteicos.

La forma de la semilla varía desde esférica hasta alargada o achatada. El tamaño es muy variable, comúnmente 100 semillas pesan alrededor de 15 á 20g pero en algunos cultivares menos de 10 y en otros casi 30g.

En la mayoría de los cultivares el color del tegumento seminal es amarillo, en algunos como "Ogden" es verdoso, en otros negro (Otootan, Avoyelles, etc.) o castaños (Virginia, Tanner, etc.). El color del hilo depende de factores genéticos y puede variar desde el amarillo claro (Crest) hasta negro (Lee), pasando por distintas tonalidades del castaño, castaño claro (Dorman, Hood) y castaño oscuro (Adams).

Cuando las semillas maduran, los cultivares tienen los cotiledones amarillos, en muy pocas ocasiones son verdes. Esta característica no es deseable, pues las harinas resultantes adquieren esa coloración y son difícil de comercializar para ciertos usos. El color verde de los cotiledones puede estar condicionado en algunos casos a dos genes recesivos y en otros a factores citoplasmáticos^{2,3,4}.

En las Fig. 1 y 2 se observa una vista de la semilla con el hilo de frente y un corte longitudinal de la misma, respectivamente.

3)- Ciclo evolutivo.-

El ciclo evolutivo indica el número de días desde el nacimiento a las primeras flores y a la caída de las hojas. Puede considerarse que de 8 á 15 días después de la caída de las hojas el cultivo está en condiciones de ser cosechado.

El ciclo depende del tipo de cultivar considerado. Las condiciones re-

gionales de fotoperíodo, temperatura y humedad influyen en la duración del período vegetativo total y en la de los subperíodos que la integran: nacimiento - floración y floración-maduración. El clima es, por lo tanto, la fuente principal de variación en el ciclo vegetativo. También depende de la fertilidad del suelo y de la fecha de siembra.

A continuación se indica el número de días desde el nacimiento a las primeras flores y a la caída de las hojas

	Nacimiento a principio de floración	Nacimiento a caída de las hojas
Precoces	25 á 34	70 á 109
Semiprecoces	35 á 59	110 á 144
Semitardíos	60 á 79	145 á 164
Tardíos	80 á 115	165 á 185

La Fig. 3 muestra la variación en la duración de los distintos subperíodos para una época de siembra normal en la Provincia de Buenos Aires².

4)- Distribución de los cultivares según su precocidad.

Se determinó que no existen limitaciones térmicas que impidan a la soja satisfacer sus requerimientos bioclimáticos en más de las dos terceras partes del territorio argentino.

El comportamiento de la planta de soja en un lugar es el resultado de la reacción de las mismas frente al medio ambiente. El tipo varietal a utilizar en una zona determinada puede evaluarse en forma general pero solo con los ensayos regionales se podrá aconsejar en forma definitiva. En base a los resultados obtenidos en estos ensayos regionales y en el análisis agroclimático se puede subdividir el territorio argentino en

tres subregiones (Fig.4);

I) Subregión oriental:

- a) Norte: cultivares tardíos y semitardíos.
- b) Centro: cultivares semitardíos y semiprecoces.
- c) Sur: cultivares semiprecoces y precoces.

II) Subregión noroccidental

Cultivares tardíos y semitardíos.

III) Subregión de cultivo con riego.

Cultivares de distinta precocidad según latitud.

Esto nos indica que en la Argentina se pueden sembrar todos los tipos de precocidades, de acuerdo con la latitud².

5) Evolución del cultivo de soja en el mundo

A pesar de su origen remoto, el cultivo de la soja no se ha expandido tanto como el cultivo de otras especies útiles para el hombre, como por el ejemplo el trigo. Observando un mapa de distribución triguera mundial es difícil encontrar un lugar donde no se lo siembre, en cambio un mapa de difusión de cultivo de soja sólo muestra algunas pocas regiones (Fig. 5 y 6). El porque de estas diferencias puede resumirse en tres puntos:

- a) La soja tiene mayor exigencia calórica que el trigo lo que impide su distribución hacia los polos; la poca tolerancia a temperaturas continuamente elevadas es otro obstáculo para la difusión de la soja en zonas calientes.
- b) La duración del día es otro factor limitante; la soja es una planta de días cortos, mientras que para el trigo si bien es de días largos,

las modificaciones en los cultivares le permite ser indiferente a la duración del día.

c) La planta de trigo es rústica y de cultivo simple, mientras que la soja no lo es.²

La Tabla 1 muestra la producción de soja de los principales países productores. Estados Unidos ocupa el primer lugar con más del 70% del total. Luego con más del 10% figuran China y Brasil, aunque con una evolución diferente; mientras que la producción de China permanece constante (alrededor de 6.500.000 toneladas anuales), Brasil aumentó su producción pasando de poco más de 1.000.000 toneladas hasta 11.500.000 en la campaña de 1976. El resto de los países sólo participa individualmente con el 1% como máximo y en conjunto representan el 6% de la producción mundial.⁵

6) Evolución del cultivo de soja en la Argentina.

En 1889 Carlos Vigoreux, Cónsul argentino en Niza, se ocupó de la soja al elevar una nota al Ministerio de Relaciones Exteriores sobre la utilidad de la misma. En 1909 se realizaron los primeros ensayos con cultivos de soja en la Estación Experimental Agronómica de Córdoba. En 1923/24 el Ministerio de Agricultura de la Nación introdujo varias decenas de cultivares para ser ensayados en diversas zonas del país y se informó que en 1924 se cosecharían unas 30 toneladas de semilla en un campo de Entre Ríos que sería ofrecida para ensayar a quien la solicitara. Entre los años 1931 y 1932, una importante empresa distribuyó entre los agricultores argentinos 300 toneladas de semilla de soja que fueron sembradas en más de 6000 hectáreas con el objeto de abastecer una fábrica

de aceite que se acababa de instalar en la provincia de Córdoba, pero la producción fue escasa y los precios que se abonaron fueron bajos, motivo por los cuales se abandonó el cultivo. Esta empresa comercial inició en 1941 una amplia propaganda e instaló una planta industrializadora. La superficie sembrada aumentó y en 1942/43 llegó a 12.000 hectáreas. La fábrica en 1943 procesó unas 1000 a 1.500 toneladas de semilla de las que se obtuvieron 200 toneladas de aceite. En ese año la producción total del país fue de 3214 toneladas.

En 1955, una empresa industrial importó una colección de cultivares desde Estados Unidos, que luego se ensayaron en las provincias de Chaco, Salta, Santa Fe y Buenos Aires. Resultado de esto fue la primera exportación de 6.000 toneladas con destino a Hamburgo en 1962.

En 1965 la Secretaría de Agricultura y Ganadería, fijó por primera vez en el país un precio mínimo oficial para la semilla de soja, aumentándose así el interés por la siembra de esta oleaginosa. El cultivo de soja fue declarado de interés nacional por Decreto 4406/72².

Tanto la producción de soja como la superficie cultivada permanecieron constantes hasta la campaña 1969/70 inclusive. En la campaña siguiente si bien la superficie sembrada prácticamente no varió, el rendimiento se duplicó; a partir de allí los aumentos fueron significativos.

Santa Fe es la provincia productora más importante (la soja ha reemplazado allí al girasol como segunda siembra). En Misiones el cultivo se realiza en superficies pequeñas. En Buenos Aires recién se destinó una importante superficie para el cultivo durante la campaña 1973/74.

La Tabla 2 muestra las áreas sembradas y la producción en la Argentina desde la campaña 1966/67 hasta la campaña 1976/77 y en la Tabla 3 las

áreas sembradas y producción por provincias a partir de la campaña 1972/73 hasta la de 1977/78.

La variedad que mayor difusión alcanzó fue la Lee; esta elección no fue equivocada, pues por pertenecer al grupo de las semitardías poseía la capacidad de abarcar una gran superficie beneficiada por un clima templado. Así se difundieron también otras variedades semitardías como Ogden, Hill, etc. y otras variedades de los otros tres ciclos. Actualmente se ha producido un cambio; se han reemplazado las variedades tradicionales (semitardías) por otras de mejores rendimientos y características, especialmente por las variedades semiprecoces.

La primera que se importó fue la Clark, reemplazada luego por la Clark 63, SRF 450 Williams. Las precoces y tardías siempre han tenido menos mercado por proceder de menores superficies cultivadas.⁶

7)- El grano. Características y composición química general.

El poroto de soja tiene un contenido en aceite sensiblemente menor al de las oleaginosas tradicionales, pero mucho mayor que el de porotos y otras legumbres; es muy rico en proteínas (alrededor del 40% en base seca) siendo este valor mucho mayor que el encontrado en otras legumbres. Si se lo compara con el maní, el poroto de soja es más rico en proteínas (un tercio), sin embargo las harinas de extracción son de similares contenidos en proteínas en razón de la mayor riqueza en aceite del grano de maní (35 - 50%).

Se han realizado extensos estudios sobre la composición del poroto de soja y su variación en función: varietal, climática, geográfica, fertilidad del suelo y otros factores. La mayoría de los análisis se refieren a la semilla entera incluyendo la cáscara. Este representa entre el 5 y 10%

del peso de la semilla y tiene un contenido muy bajo en grasas (1-2%) y en proteínas (7%)⁴. La literatura menciona porcentos de cáscara encontrados en semillas de diferentes variedades⁷.

<u>Variedad</u>	<u>% cáscara</u>	<u>Variedad</u>	<u>% cáscara</u>
Mandarín	8,49	Manchú	7,36
Mukden	7,51	Scioto	7,32
Dunfield A	7,71	T-117	7,40
Dunfield B	7,61	Peking	12,98
Illini	8,14	P.I. 54563-3	8,25
Valor promedio	8,28	Valor promedio	7,75
		(sin considerar var. Peking)	

Los estudios de composición de la semilla entera han demostrado que el contenido en grasas puede variar entre 13 y 26% en base seca; en la mayoría de las variedades el valor oscila alrededor de 18 á 22%. Alderka⁸ realizó un estudio sobre 20 variedades; el contenido de aceite osciló entre 17,4 y 22,9% y el de proteína entre 39,3 y 44,4% (base seca). La Tabla 4 resume los valores de porcentuales de aceite y de proteínas para 10 variedades de soja, sembrada en cinco lugares diferentes, pertenecientes a los ciclos de siembra 1936/40.

El contenido de humedad de la semilla de soja durante el tiempo de cosecha depende principalmente del tamaño y del grado de madurez. Este es un factor importante para determinar la evaluación por grados de la semilla de soja. Los límites máximos de humedad en Estados Unidos son para el grado 1 del 13, para el grado 2 del 14, para el grado 3 del 16 y para el grado 4 del 18%. Para prevenir el deterioro de la semilla duran-

te el almacenamiento, lo deseable es que la humedad no sea superior al 12%; para preparar alimentos a base de proteínas de soja se emplean únicamente porotos de soja amarillos de grado 1 y 2⁹.

Los hidratos de carbono encontrados en harinas desgrasadas de soja se mencionan en la siguiente Tabla:

<u>Hidratos de carbono</u>	<u>%</u>
hexosas	trazas
sacarosa	5,7
staquiosa	4,6
rafinosa	4,1
arabinogalactano	8 - 10
polisacárido acídico	5 - 7
arabinano	1

Los oligosacáridos constituyen el 15% de la harina desgrasada. Algunas harinas comerciales contienen también polisacáridos provenientes de la cáscara, dependiendo su proporción del grado de descascarado.

La rafinosa y la staquiosa (dos oligosacáridos no reductores) se consideran factores responsables de la flatulencia, cuando se consumen alimentos conteniendo soja. Se ha indicado que la verbascosa, un pentasacárido no reductor de la familia de la rafinosa, también contribuye a la flatulencia.¹⁰

Los compuestos fosforados encontrados en el poroto de soja incluyen fosfolípidos, fitinas, compuestos nucleicos fosforados y fosfatos inorgánicos. El análisis de los compuestos fosforados de la variedad Dunfield señaló un valor promedio de fósforo de 6,02 mg P/g sobre semilla entera; cerca del 12% correspondía a la fracción de fosfolípidos, un 4

a la fracción inorgánica, alrededor del 73 a la fracción de fitina, cerca del 5 quedó en el residuo (no fue extraído) y el 6% no determinado. Estos datos se obtuvieron llevando a cabo la siguiente secuencia de extracciones⁴:

- a) Dos extracciones, la primera con éter de petróleo y la segunda con alcohol 95% para remover fosfolípidos.
- b) Tres extracciones con alcohol-HCl para remover fósforo inorgánico.
- c) Tres extracciones con HCl 1,8% en agua para extraer la fracción de fitina.

Inhibidores de proteinasas

Los inhibidores de proteinasas del poroto de soja han sido estudiados en gran detalle debido a su papel en la nutrición. Sustancias que inhiben proteinasas están presentes en la mayoría de los órganos, fluidos biológicos y secreciones endógenas de hombres y animales. Hay 17 inhibidores de proteinasas de la soja, que inhiben enzimas digestivas: quimotripsina y tripsina, así como un gran número de otras enzimas. La mayoría de los componentes del inhibidor tripsina de la soja pueden controlarse genéticamente. No obstante es necesario un apropiado tratamiento por calor húmedo para obtener un valor nutritivo máximo en todas las variedades. Se han aislado de páncreas humano dos formas de tripsina: la forma aniónica, que es inhibida completamente por el inhibidor tripsina de la soja en una relación molar 1:1 y la forma catiónica que es inhibida en una 20%¹¹. Los efectos biológicos y fisiológicos producidos por la alimentación con soja o con aislados proteicos crudos en los que se encuentra presente el inhibidor de tripsina son: hipertrofia pancreática, aumento de la síntesis proteica en las células del páncreas y excesiva

secreción de enzimas del jugo pancreático. Este inhibidor tiene también un efecto significativo en la absorción de grasas, en el metabolismo de hidratos de carbono y aminoácidos, la digestibilidad de proteínas y la hipertrofia pancreática. Todos estos efectos están interrelacionados y en combinación determinan la capacidad de inhibir el crecimiento de animales que ingieren harina de soja cruda.

Acido fitico

Es evidente que el ácido fitico tiene un papel importante en la disponibilidad de vitaminas y minerales. El ácido fitico en estado natural forma un complejo fitato-mineral-proteína que decrece la disponibilidad del cinc, cobre, molibdeno, calcio, magnesio e hierro. El "autoclavado" y la adición de agentes quelantes pueden eliminar las propiedades del fitato de unirse a minerales o facilitar la absorción de los minerales esenciales durante la digestión. Se encontró que las dietas proteicas comerciales de soja requerían una suplementación con cinc (alrededor de 15 mg/Kg) para promover un buen crecimiento, estos requerimientos de cinc se atribuyen a condiciones del procesamiento que promueven la formación del complejo fitato proteína. El "autoclavado" de los aislados de soja (4 hs a 115°) disminuye la mayor parte del ácido fitico e incrementa la disponibilidad de cinc; sin embargo debido al excesivo tratamiento los aminoácidos se destruyen parcialmente, disminuyendo marcadamente el valor nutritivo. Para ser efectivo, el agente complejante debe competir con el fitato por el mineral y formar un complejo soluble con el cinc que pueda ser fácilmente liberado en el tracto gastrointestinal. La adición de histidina, un quelante del cinc, a dietas de aislados de soja disminuye algunos de los síntomas asociados con la deficiencia de

cinc¹¹.

Fitoheماغlutininas

Son proteínas que tienen la capacidad de poder aglutinar glóbulos rojos. Se encuentran ampliamente distribuidas en el reino vegetal. Se aisló fitoheماغlutininas de la soja y se informó que estas pueden ser responsables de un 25% de la inhibición del crecimiento de ratas. Estos inhibidores se destruyen con un apropiado tratamiento por calor.

Goitrogenismo

Un factor goitrogénico, que es un oligopéptido o glicopéptido, ha sido aislado del suero (extractivos acuosos) de soja. Es un factor débil y la adición de pequeñas cantidades de yodo es suficiente para anular el efecto goitrogénico.

Actividad alérgica

Un factor alérgico ha sido aislado del poroto de soja. Su efecto es débil, en tanto que casi todos los alérgicos vegetales son mucho más activos comparados con los de la soja.

Flatulencia

Hay muchas causas para la formación de gas gastrointestinal que puede derivar en náuseas, calambres, diarreas, dolor, etc.. La fracción responsable de la producción de gas está constituida por: agua, oligosacáridos solubles en alcohol, sacarosa, rafinosa y estaquiosa. La cáscara, grasa y proteínas no presentan o tienen muy poca actividad de flatulencia. Experimentos "in vivo" e "in vitro" han demostrado que ciertos antibióticos y ácidos fenólicos (ácido ferúlico) pueden inhibir la actividad de flatulencia; sin embargo no pueden emplearse en productos alimenti-

cios^{11,12,13,14,15}.

Factores biológicos en productos proteicos de soja

Tanto la harina desgrasada como la que contiene toda la grasa, inhiben el crecimiento, reducen el metabolismo energético, la absorción de grasas y la digestibilidad de proteínas, causa hipertrofia pancreática estimula la hiper y la hiposecreción de enzimas pancreáticas y reduce la disponibilidad de aminoácidos vitaminas y minerales. La producción de variedades de soja genéticamente deficientes en factores antinutricionales no parece ser promisorias. Como única fuente de proteína en la dieta los aislados proteicos en general incrementan los requerimientos de ciertas vitaminas (E, K, D₂, D₃ y B₁₂), la utilización del fósforo está notablemente disminuida y se originan también síntomas asociados con la disminución de la disponibilidad de calcio, magnesio, molibdeno, cobre, hierro y cinc (esta última es la más afectada). El tratamiento por calor, la adición de agentes quelantes naturales y de síntesis, la inclusión de harina de soja digerida y la suplementación apropiada de la dieta con vitaminas y minerales, corregirá esos efectos nutricionales. Es evidente que la formación del complejo ácido fítico-mineral-proteína durante el procesado, pueda ser responsable de la necesidad de suplementación con minerales.

El proceso de tostado puede mejorar enormemente el valor nutritivo de la harina de soja (independientemente de su contenido graso), así como concentrados y aislados respectivos. El grado de mejoramiento depende sobre todo de la temperatura, duración del calentamiento y condiciones de humedad. Casi todos los investigadores coinciden en que la máxima eficiencia proteica se obtiene por "autoclavado" a una presión 15 libras

por pulgada cuadrada por no más de 30 minutos. Un tratamiento excesivo deteriora marcadamente su valor nutritivo. Para "leche de soja" el valor nutritivo máximo se obtiene calentando a 121° durante 5 á 10 minutos¹⁶, condiciones éstas que anulan aproximadamente el 90% de la actividad del inhibidor tripsina. Un calentamiento adicional causa pérdidas en el valor nutritivo.

9)- Propiedades y composición del aceite de soja

Debido á gran número de variedades de soja existentes así como a la gran variedad de suelos y climas en que ellas se desarrollan, ocurre un amplio rango de valores para las características fisicoquímicas que exhibe el aceite de soja genuino. La siguiente Tabla resume los valores hallados en literatura:

	ámbito de valores (a)	AOCS (b)
Dens. relativa 25/25°	0,916 - 0,922	0,917 - 0,921
Ind. refracción 25°	1,471 - 1,475	1,471 - 1,475
Ind. saponificación	189 - 195	189 - 195
Ind. Yodo	117 - 141(c)	120 - 140(c)
Insaponificable %	0,5 - 1,6	0,5 - 2,0

(a)- Eckey

(b)- AOCS, Official and Tentative Methods of The American Oil Chemists' Society, Vol II, Tabla - I 1,46 (1962)-

(c)- Valores más corrientes 127 - 138

Los aceites crudos de soja contienen corrientemente no más de 1,5% de ácidos grasos libres (a menudo menos de 0,5%) y desde 1,5 á 4% de fosfolípidos, dependiendo de la clase y calidad del poroto y de las condi-

ciones empleadas durante la molienda; estos constituyentes son removidos del aceite cuando se lo refina con álcalis y los fosfolípidos específicamente en el proceso de degomado.

El aceite refinado está compuesto principalmente por glicéridos de los ácidos oleico, linoleico, linolénico y ácidos saturados y por material insaponificable.

Los análisis publicados antes de 1926 informaban valores muy bajos para ácido linolénico, como consecuencia de haber determinado este componente como hexabromo derivado sin tener en cuenta que sólo un tercio del ácido linolénico presente (α - linolénico) formaba derivado insoluble en éter etílico.

Estudios más recientes sobre aceites con valores de Índice de Yodo comprendidos entre 128,7 y 136,6 señalaron la interdependencia de los contenidos en ácidos insaturados y la poca variedad de los tenores de ácidos saturados totales⁴.

En 1940 Dollear y colaboradores¹⁷ estudiando aceites de distintas variedades del Estado de Illinois (USA) concluyeron que las variaciones en valores de composición ácida resultaban de la influencia de factores varietales y agroclimáticos, señalando que a medida que la insaturación total de los aceites variaba, la proporción de los ácidos saturados permanecía sensiblemente constante; en cambio los contenidos de linoleico y linolénico aumentaban regularmente con el aumento del valor de Índice de Yodo de los aceites al tiempo que los de oleico decrecían progresivamente. A similares conclusiones llegaron Scholfield y Bull¹⁸ y Alderks⁸ examinando aceites de los Estados de Indiana, Illinois, Iowa y Ohio, con valores de: saturados 16-19, oleico 11-22, linoleico 49-58

y linolénico 6-8,5%.

La Fig. 7 es suficientemente ilustrativa de los comportamientos arriba descritos respecto de la composición acídica de aceites de soja según los análisis practicados por Scholfield y Bull.

Una información mayor de antecedentes sobre valores de características fisicoquímicas y composiciones acídicas de aceites de soja, incluyendo los de algunos países de América del Sur (Paraguay, Colombia, Perú y Ecuador) se expone en la Discusión de la Parte Experimental, al considerar los valores encontrados en el desarrollo de este trabajo.

10)- Aspectos particulares de la obtención y refinación de aceites de soja.

El objetivo del procesamiento del poroto de soja reside en separar el aceite del modo más eficiente, para resolverlo en los dos productos fundamentales: harina y aceite. Ello implica la selección y acondicionamiento de la semilla, el descascarado (caso de ocurrir), laminado de la semilla descascarada o nó, la extracción del aceite crudo con solvente y la terminación consistente en la refinación de este último, desolvatización de la harina y su preservación, transformación y utilización.

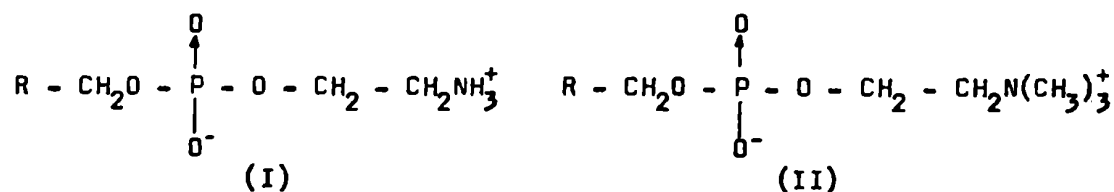
A los fines perseguidos en este trabajo de Tesis se hace necesario referirnos, dentro del rubro obtención y refinación del aceite, a varias etapas del proceso clásico (degomado y neutralización, decoloración o "blanqueo", hidrogenación "selectiva", desodorización, desmargarinización o "winterizing" y estacionamiento) a determinados temas, algunos característicos para el aceite de soja y otros comunes a aquellos aceites cuyas composiciones acídicas señalan la presencia significativa de

ácidos tri e polietilénicos (soja, nabo o colza, lino, aceite de pescado, etc.) como se resume a continuación.

a) Degomado

El "aceite de soja crudo de extracción" contiene cantidades significativas de sustancias distintas de los glicéridos, entre las que cabe señalar numerosos compuestos polares, entre ellos, los más importantes, los fosfátidos o fosfolípidos: 1-3%.

Las principales clases son: fosfoglicéridos, fosfoinosítidos y fitoesfingósidos. Las estructuras iónicas de la fosfatidilcolina (I) y etanolamina (II) son:



Los fenómenos de hidratación ocurren entre la parte iónica de la molécula del fosfolípido, si bien muchos iones que pueden estar presentes también se hidratan, tales el ión hidrógeno: H_3O^+ , H_5O_2^+ , H_7O_3^+ , H_9O_4^+ , sodio: $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4^+$, potasio: $\text{K}(\text{H}_2\text{O})_4^+$, hierro: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$, magnesio: $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ níquel: $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 19.

En general los aceites vegetales crudos contienen cantidades variables de impurezas, tales como ácidos grasos libres, "gomae" o fosfátidos, pigmentos, humedad y polvo. Muchas de estas impurezas son perniciosas al color, "flavor", espumosis y punto de humo y deben ser eliminadas en los procesos de purificación. Sin embargo los tocoferoles juegan un papel importante desde que son antioxidantes naturales que protegen las grasas en su calidad en función del tiempo y de otros factores. Por ello el objetivo de la refinación es eliminar impurezas objetables con el menor

daño posible a glicéridos y tocoferoles. El degomado se funda en la afinidad de los fosfátidos por el agua, convirtiéndose en las llamadas "gomas hidratadas" que son insolubles en los aceites (glicéridos) y separables por centrifugación. En razón de la demanda comercial (siempre creciente) por la lecitina de soja, la refinación de este aceite incluye inicialmente el "degomado", previo a la neutralización. Debe señalarse que los α -fosfolípidos son hidratables y por lo tanto eliminables en el "degomado", no así los β -fosfolípidos que lo son durante la neutralización. El degomado por hidratación y centrifugación es el más practicado. En esencia consiste en agregar al aceite un 2% de su volumen de H_2O , agitando por 30' a 70° evitando la emulsificación de aire. Se obtiene así dos fases, una conteniendo las gomas hidratadas con algo de aceite emulsificado y otra de aceite crudo degomado que se separan por centrifugación. La fase de aceite se deshidrata en cámaras secadoras al vacío y se expende como aceite de soja degomado o se somete a las restantes operaciones de refinación. Durante la hidratación suele agregarse a la fase acuosa agua oxigenada para obtener lecitina de "blanqueo simple" y peróxido de benzoilo para lecitina de "blanqueo doble". Con fines de lograr calidad de grado alimentario, el aceite crudo se filtra antes de la hidratación. La fase acuosa se seca en cámaras de vacío a 115° hasta un contenido de 0,5% de humedad y se enfría a 50°. El producto se suele fluidificar por agregado de 7% de aceite de soja y 3% de ácidos grasos vegetales²⁰.

El degomado previo atenúa la emulsificación de aceite neutro durante la neutralización, disminuyendo así las pérdidas de este último. Especialmente para el caso de soja se ha patentado un proceso que incluye además

el agregado de un agente quelante de metales (prooxidantes) como el EDTA ("Versene") y así minimizar la autooxidación²¹.

La lecitina normal de soja es entonces una mezcla de varios fosfolípidos con aceite de soja. Contiene aproximadamente: Fosfatidilcolina 20, fosfatidiletanolamina 15, Fosfatidilinosítido 20, Acidos fosfatídicos y otros fosfátidos 5, Hidratos de Carbono, Esteroles 5 y Triglicéridos 35%. Esta composición permite afirmar que la lecitina de soja es un "emulsificante natural", así como estabilizador y agente dispersante, en razón de comprender en su estructura partes hidrofílicas e hidrofóbicas. Se la emplea como reductor de la viscosidad del chocolate, como antisalpicante en margarinas, para favorecer interacciones entre proteínas y como complejante de almidón en productos horneados, como emulsificante de leche e ingrediente emulsificante de leches en polvo, retardador de la cristalización de grasa de cacao en chocolate, dispersante en bebidas instantáneas, etc., etc.^{22,23}.

FAO-OMS²⁴, define la lecitina comercial como una mezcla de fosfátidos preparada a partir de aceites vegetales y semillas y también de fuentes animales. El residuo insoluble en acetona representa al menos el 62%. Es una sustancia semilíquida, viscosa, parda, de olor característico. Por desecación a 105° la pérdida de peso no será mayor de 2,0%, el insoluble en benceno (máx. 0,3%), el índice de acidez (25-35 mgKOH/g), índice de peróxido (máx. 10 meq O₂/Kg), arsénico (no más de 3 mg/Kg, como As), plomo (no más de 10 mg/Kg como Pb), metales pesados (no más de 40 mg/Kg como Pb). El valor de ingestión diaria admisible (IDA) es de 0-50 (incondicional) y 50-100 (condicional) mg/Kg de peso corporal/día, además de la ingestión diaria con la dieta usual.

b) "Flavor Reversión" en Aceites de Soja

En términos generales la expresión inglesa "Flavor reversion" se define satisfactoriamente como la aparición de un "flavor" objetable resultante de un proceso oxidativo de grado menor que el requerido para alcanzar el estado de rancidez oxidativa. En un sentido amplio se puede afirmar que toda grasa puede sufrir "reversión", si bien algunas (grasas estables) permanecen con "flavor neutro" hasta la rancidez incipiente. Otras en cambio, especialmente los aceites de pescado y de vegetales conteniendo ácido linolénico "revierten" a extremadamente bajos grados de oxidación, siendo imposible preparar productos alimenticios a partir de ellas y librarlos al consumidor sin que hayan desmejorado en palatabilidad. La expresión "flavor reversion" responde a un equívoco en gran medida. Probablemente se originó con referencia a los aceites marinos que poseen "flavor a pescado" hasta el momento de su desodorización y que prontamente lo recuperan por "reversión".

Otras, en cambio, particularmente los aceites hidrogenados, adquieren por "reversión" un "flavor" que no coincide o se asemeja al flavor que poseían antes del procesamiento. Así, el aceite de soja hidrogenado adquiere por "reversión" flavor que recuerda a heno o paja, mientras que cuando no se hidrogena semeja a pescado. El aceite de lino hidrogenado asemeja en el fenómeno al de soja hidrogenado pero más intensamente, en tanto que el de colza o nabo desarrolle un sabor nauseabundo (salvaje)²⁵⁻²⁸. En aceites de soja se mencionan los siguientes términos ingleses (algunos sin equivalente castellano) para describir el "flavor" por reversión: "gran beany", "weedy", "hay", "melon", "fishy", "buttery" (el último en estados muy iniciales)²⁹.

La estabilidad del "flavor" del aceite de soja se ha mejorado sensiblemente en razón del progreso observado en la tecnología del procesamiento y de la refinación. Un aceite de soja apropiadamente procesado (especialmente si ha sido parcialmente hidrogenado) se presta para muchos usos alimentarios sin que ello signifique que haya perdido su predisposición al "flavor reversion"³⁰. El mecanismo de este último es complejo y aún pendiente de total esclarecimiento. Desde hace años se señaló al ácido linolénico como el precursor de los compuestos causantes del proceso^{31,32,33}.

A fin de comprender el mecanismo de este proceso deben destacarse los intentos llevados a cabo para identificar el o los compuestos responsables del "off flavor". Así, operando sobre aceites "revertidos" intensamente se reconocieron etanal, 2-heptanal y 2,4-decadienal, además de propanal, hexanal y 2-pentenal^{34,35,36}. En aceites de soja con "reversión" incipiente se han identificado acetaldehído, propanal y 2-pentenal y tentativamente butanal, pentanal, 2,4-heptadienal y/o 2,4-octadienal³⁷ y en aceites ligeramente autooxidados se identificaron aldehídos saturados de C₃ a C₆, 3-cis-hexenal, 3-trans-hexenal, 2-trans, 4-trans y 2-trans, 4-cis-heptadienales y octadienales, atribuyéndose al 3-cis hexenal ser responsable del "green beany" flavor^{38 y 39}.

El "flavor" genuino de aceite de soja "revertido" aislado por primera vez (proceso a contracorriente en vacío por destilación con vapor⁴⁰) mostró contener formiato de etilo, acetato de etilo, etanol, butanal, 2-heptenal y 2-heptanona⁴¹. Con posterioridad se identificaron 21 compuestos monocarboxílicos en un aceite de soja "revertido" con un valor de 2,7 meq O₂/Kg⁴² (1963) sin que hasta ese año ningún componente aisla-

do e identificado se reconociese como responsable del "flavor reversion"
Una identificación comprensiva y sistemática de los componentes del "flavor" volátil de aceite de soja no rancio pero "revertido" se publicó en 1967³⁰. En este estudio un aceite de soja revertido (4,3 meq O₂/Kg) en grado medio pero no rancio se sometió a la separación de su "flavor"⁴⁰ volátil que se fraccionó (tratamiento de la solución etérea con solución acuosa al 10% de carbonato de sodio) en compuestos acídicos y no acídicos. Los primeros, esterificados con diazometano fueron resueltos por CGL, al igual que los no acídicos. Cada componente, luego de sucesivas recromatografías por CGL se identificó por espectrometría de infrarrojo y de masa y por CGL en columnas con 2 fases fijas diferentes).

Los componentes acídicos identificados fueron:

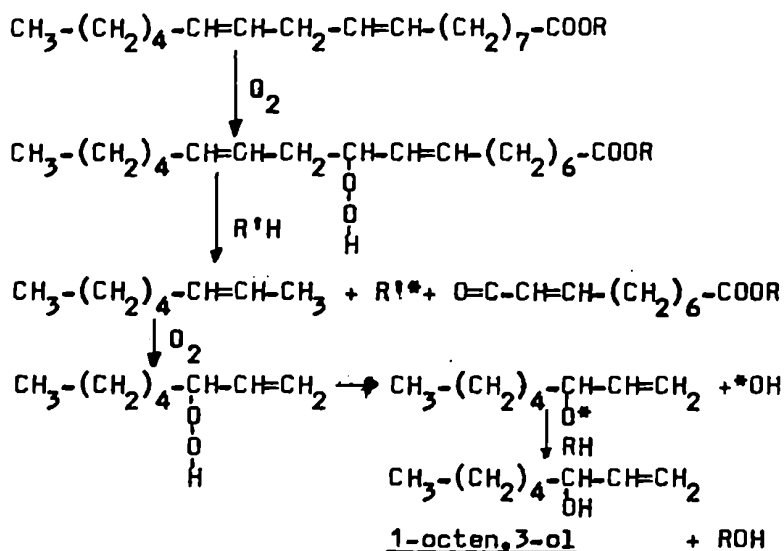
- a)- Acidos normales saturados: acético, propiónico, butírico, pentenoico, hexenoico, heptanoico, octanoico, nonanoico.
- b)- Acidos normales insaturados: 2-cis-butenoico, 2-cis-pentenoico, 2-cis-hexenoico, 2-cis-heptenoico, 2-cis-octenoico, 2-trans-butenoico, 2-trans-pentenoico, 2-trans-hexenoico, 2-trans-heptenoico, 2-trans-octenoico.
- c)- Acidos ramificados: 2-metil-propenoico
- d)- Hidroxiácidos: 3-hidroxi-heptanoico (tentativo)
- e)- Cetoácidos: 4-cetohexanoico, 7-ceto-octanoico (tentativo)
- f)- Aromáticos: ácido benzoico

En la fracción no acídica los siguientes componentes:

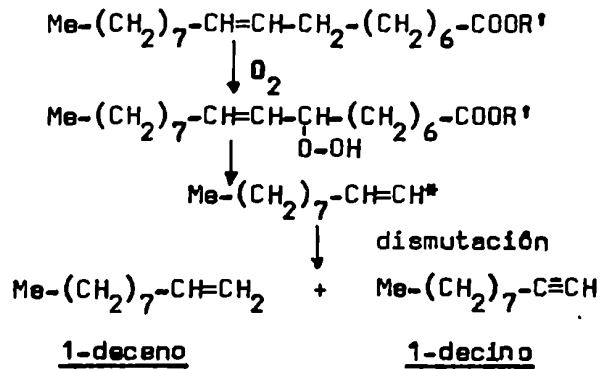
- a)- Aldéhdos: etanal, butanal, pentanal, hexenal, heptanal, octanal, nonanal, decanal, 2-pentanal, 2-hexenal, 2-heptanal, 2-octanal, 2-nonenal, 2-trans, 4-cis-heptadienal, 2-trans, 4-trans-heptadienal,

con "flavor reversion" (ej.: 5 mg/Kg agregado a aceite de algodón). En consecuencia se estima que el 2-pentilfurano es predominantemente responsable del "flavor reversion" de aceite de soja.

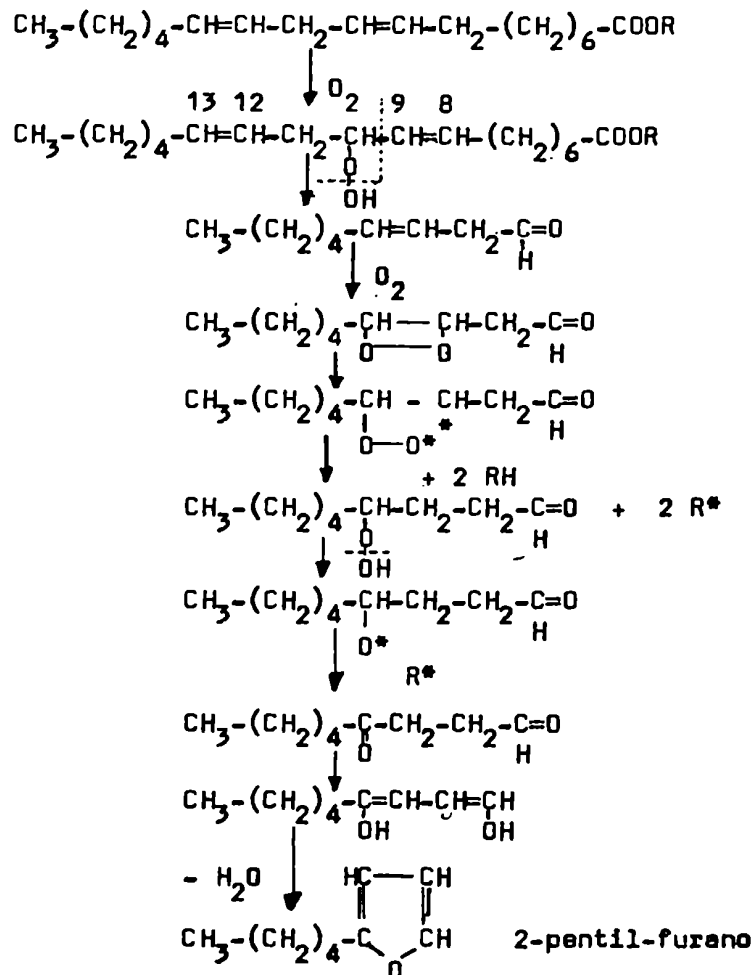
Los mecanismos de formación de compuestos acidicos en grasas y aceites han sido ampliamente discutidos ^{43,44,45}. Los mecanismos de formación de hidrocarburos, aldehidos, cetonas, lactonas y compuestos aromáticos a través de la descomposición de hidroperóxidos de ésteres de ácidos grasos insaturados también han sido estudiados ^{42,43,46,47,48}. Se ha propuesto, a partir de linoleato el siguiente mecanismo de formación de 1-octen-3-ol³⁰.



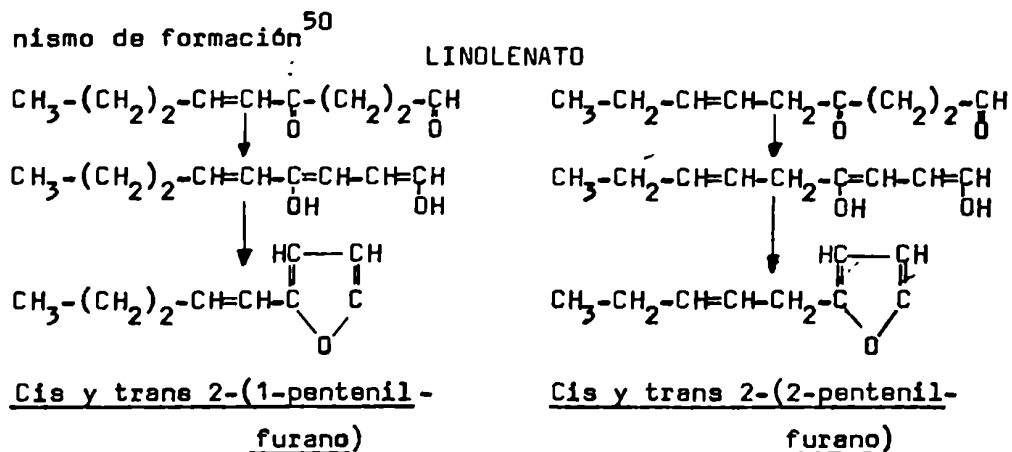
El mecanismo propuesto para la formación de 1-deceno es el siguiente²⁵:



La presunción de que el 2-pentil-furano (uno de los compuestos responsables del "flavor reversion" en aceite de soja) se genera a partir del ácido linoleico, se interpreta de acuerdo al siguiente mecanismo²⁶:



Esta presunción lleva a pensar en las composiciones ácidas de aceite de soja y de otros que no tienen tendencia al "flavor reversion", tales los aceites de semilla de algodón, de maíz, de girasol y de cártamo, todos ellos de elevados contenidos en ácido linoleico y prácticamente carentes de linolénico. Resulta entonces lógico pensar que en los aceites de soja (que contienen 3 á 10% de ácido linolénico) sería el ácido linolénico el que por autoxidación inicial originase pentil-furanos precursores del "flavor reversion". Esta hipótesis se afirma en razón de la mayor velocidad de autoxidación del ácido linolénico respecto de la del ácido linoleico (100:42)⁵¹. Es sabido que los aceites que contienen concentraciones significativas de ácido linolénico son menos estables. Por tanto surge que el ácido linolénico produciría los pentil-furanos insaturados (pentil-furanos) a mayor velocidad que el 2-n-pentil-furano a partir de ácido linoleico, al tiempo que tendrían umbrales de olor y "flavor" menores que este último. Teniendo en cuenta la confirmación geométrica, caben cuatro posibles n-pentenil-furanos originados en la autoxidación de linolenato a través del siguiente mecanismo de formación⁵⁰



Los dos isómeros (cis y trans) de 2-(1-pentenil) furano han sido sintetizados. El umbral de detección del derivado cis en aceites estables es de 6 mg/Kg a temperatura ambiente, mientras que el del derivado trans es de 1 mg/Kg. Evaluaciones organolépticas sugieren que los derivados cis y trans 2-(1-pentenil) furanos podrían contribuir al "flavor reversion" del aceite de soja si ellos tienen origen en la autooxidación de linolenato. Definitivamente cis y trans 2-(1-pentenil) furanos han sido reconocidos en el "flavor" de aceites de soja revertidos, no así ningún 2-(2-pentenil) furano, hasta el presente.

Los métodos empleados en estos estudios han llevado a su principal ejecutor (experto internacional en "Flavor Chemistry")* a resumir así la metodología a seguir para identificar los componentes de un "flavor" volátil en alimentos:

- a)- aislamiento del flavor volátil a partir del alimento.
- b)- fraccionamiento del "flavor" por CGL.
- c)- identificación de los componentes por espectrometría de IR, Masa y de RMN.
- d)- síntesis orgánica de los compuestos identificados.

Mientras tanto, la metodología para el estudio de la fracción no volátil de un "flavor" en sus constituyentes, apenas se ha iniciado y espera ser desarrollada para satisfacer necesidades básicas y tecnológicas⁵².

Como recomendación para mejorar el "flavor" y la estabilidad de aceite de soja se aconseja:

(* Prof. Dr. Stephen S. Chang, Department of Food Science, Cook College, Rutgers, The State University, New Brunswick, NJ 08903

- a)- Tratar por vapor el poroto entero para inactivar lipoxigenasas.
- b)- Estacionar el aceite en el estado "crudo".
- c)- Procesar el aceite "crudo" con mínima oxidación.
- d)- Partir de porotos de soja enteros, no quemados, dañados o mohosos.
- e)- Eliminar todos los fosfátidos, jabones y metales durante el procesamiento hacia aceites de mesa refinados.
- f)- Hidrogenar hasta lograr mínima concentración de ácido linolénico.
- g)- Usar un agente quelante para complejar hierro y cobre, que no sea eliminado en el procesamiento.
- h)- Estacionar bajo nitrógeno, al abrigo de la luz y a baja temperatura.

c)- Hidrogenación

Como se ha expresado los procesos de "reversión" tienen lugar en los aceites "inestables". La autooxidación inicial del ácido linolénico o de ácidos de mayor insaturación presentes en esos aceites (ej. lino con 40 a 60, soja con 5 a 9, nabo o colza con 15% de ácido linolénico y los aceites marinos que contienen ácidos tetra a pentaetilénicos en C₂₀₋₂₂) seguida de la descomposición de α -hidroperóxidos, originaría los múltiples componentes reconocidos hasta hoy en los aceites "revertibles". Si el ácido linolénico pudiese ser transformado en linoleico (lo que importa es la "hidrogenación selectiva" hacia la saturación del doble enlace en C₁₅₋₁₆) el aceite de soja ganaría en contenido en ácido linoleico (esencial) y la propensión al "flavor reversion" habría desaparecido, tal como ocurre en aceites de girasol, cártamo, algodón, etc., ricos en linoleico pero carentes de ácido linolénico⁵³. Sin embargo es muy probable que el doble enlace en C₁₂₋₁₃ sería hidrogenado preferentemente^{54,55,56} originando el ácido denominado "isolinoico" (9,15 octadecadienoico en

sus diversos isómeros geométricos). Este sería propenso a autooxidación en mayor medida (4- α grupos $-\text{CH}_2$) y por tanto precursor del "flavor reversion" en esos aceites parcialmente hidrogenados. De ahí que la hidrogenación puede por sí misma, acelerar la producción de "off flavors" originados en autooxidación⁵⁷. Lo dicho supone que los dobles enlaces originariamente en C_{9-10} y C_{15-16} no sufrirían migraciones durante la hidrogenación, lo que no siempre ocurre^{58,59}. Si ambos dobles enlaces migran habrá seis grupos $-\text{CH}_2$ entre los dobles enlaces (ácidos isolinoleicos Tipo II) y, si no migran, habrá sólo cuatro (ácidos isolinoleicos Tipo I). Los primeros se ha informado que están vinculados al "off flavor" oxidativo. Al presente existen dudas acerca del carácter precursor significativo de los ácidos "isolinoleicos" en el desarrollo del "flavor reversion". Lo investigado, sin embargo, señala que aún no existe método alguno para impedir el "flavor reversion" en aceites inestables y que la adecuada combinación de varios (como ya se ha señalado) conduce a la obtención de aceites de soja de calidad alimentaria.

Otros probables precursores han sido mencionados, entre ellos los propios fosfolípidos⁶⁰, pero su remoción en los procesos de refinación actuales invalidaría ese supuesto.

Lecitina residual proveería óxido de trimetil amina el cual, en presencia de productos de descomposición de α -hidroperóxidos se descompondría en formaldehído y dimetil amina, esta última con olor a pescado ("fishy flavor")⁶¹.

Al presente, no existen evidencias que indiquen a los insaponificables como precursores del "flavor reversion".

d)- Posibles caminos complementarios

El uso de antioxidantes primarios y/o sinergistas en la estabilización de un aceite de soja refinado es eficaz para prevenir la rancidez oxidativa y, en forma alguna, en la prevención del "flavor reversion". La solución parece entonces dependiente, casi exclusivamente, del cambio de la composición ácida de este aceite, en el sentido de anular o reducir a un mínimo (cifras menores al 0,5-1,0%) el contenido de ácido linolénico. Si se parte de variedades con no más de 3-4% de linolénico % de ácidos totales, puede operarse una reducción sustancial por hidrogenación selectiva de un aceite de soja debidamente degomado, neutralizado y blanqueado seguida de desodorización (alta temperatura y largo tiempo). Posteriormente, podría operarse una interesterificación con un aceite carente de linolénico y pobre en linoleico (ej. aceite refinado de pulpa de frutos de palma africano o equivalente), con lo cual prácticamente se obtendría un aceite con valores inferiores a 0,5% de linolénico, ampliando así la disponibilidad de aceites comestibles a expensas de aceite de soja y de pulpa de frutos de palmas, estos últimos de poca utilización con fines alimentarios.

No se conocen, al presente, variedades que proporcionen aceites con menos de 3,5% de 18:3, una cifra que representa el 50% respecto del contenido más corriente (6-8%). Se han llevado a cabo investigaciones con radiaciones y otros agentes mutagénicos para intentar el logro de líneas de menores contenidos en 18:3. Ningún mutante ha sido aún hallado y su búsqueda es, sin duda, un objetivo importantísimo⁶².

DISCUSION DE LA PARTE EXPERIMENTAL

Aceites crudos de extracción (hexano) de semilla de 49 variedades de soja
(Marcos Juárez, Córdoba)

Variedades consideradas y región de cultivo

Exámenes analíticos

- 1- Características de la semilla
- 2- Extracción de los aceites crudos- Valores de rendimiento
- 3- Examen de los aceites crudos de extracción
 - a)- características fisicoquímicas
- 4- Composiciones acídicas
- 5- Composición acídica computando componentes en muy bajas concentraciones
- 6- Algunos componentes menores de aceites crudos de extracción de poroto de soja
- 7- Ensayos sobre bromoderivados insolubles en éter etílico a 0°

Aceites crudos de extracción (hexano) de semilla de 49 variedades de soja (Marcos Juárez, Córdoba).

Desde hace varios años y como se ha indicado en la Introducción el cultivo de la soja adquiere cada vez más importancia en el país. Teniendo en cuenta la amplitud del área destinada a la producción agropecuaria en la Argentina y las grandes variaciones principalmente climáticas que la caracteriza, ha sido una norma el estudio de las influencias agroclimáticas sobre los valores de características fisicoquímicas y de composición ácida de los aceites de semilla (algodón, maní, girasol, cártamo, pepita de uva, germen de maíz, germen de sorgo) y de pulpa de frutos (oliva, palta).

Como consecuencia de esos estudios quedó en claro que la influencia de la variedad sobre los valores de composición ácida de aceites de semilla de algodón y de germen de maíz ^{63,64} era significativa, no así para los de semilla de maní, girasol, cártamo, pepita de uva y lino ^{65,66,67,68 y 69}. En los que fundamentalmente se observó la influencia de la temperatura (que abarca a todas las especies) se confirmó que a mayor temperatura durante el período de desarrollo del fruto o semilla (coincidente con el de biosíntesis de ácidos grasos y glicéridos) se observaban menores valores de índice de yodo de los aceites o sea menores concentraciones de los ácidos más insaturados (menor actividad de desaturases).

Respecto de los aceites de pulpa de frutos de producción nacional se estableció en forma terminante la influencia varietal sobre los valores de composición ácida en aceites de oliva ⁷⁰ y de pulpa de palta ⁷¹.

Si bien la literatura abunda en informaciones similares respecto de aceites de poroto de soja, principalmente de los Estados Unidos de Norteamérica, los estudios de esa índole sobre soja de producción nacional han sido esporádicos sin habérselos planificado como en los casos de las demás oleaginosas mencionadas. Por ello se estimó, dado el crecimiento de la producción nacional a que se ha hecho referencia que corresponde llevarlos a cabo. La planificación debe comprender diversos aspectos: zonas de cultivo, variedades seleccionadas para las distintas zonas, estudios de rendimiento, características físicoquímicas y composición ácida de los aceites crudos de extracción y asimismo, discusión de resultados respecto de las probables influencias varietales y/o climáticas.

Para decidir la probable influencia varietal sobre esos valores se hace necesario anular o minimizar las probables influencias agroclimáticas, esto es, proceder al estudio de semilla madura del mayor número posible de variedades cultivadas en una misma localidad. Sin embargo, ello no está libre de objeciones desde que las distintas variedades integran los llamados "ciclos" que corresponden a lapsos de siembra-floración y floración-cosecha significativamente diferentes. Con ello se introduce la influencia de la variable temperatura en forma inevitable. Se interpreta que esa interferencia no se obviaría ni aún trabajando en ambientes de temperatura controlada desde que a igual temperatura corresponderían muy distintos lapsos para los periodos siembra-cosecha o floración-cosecha, siendo razonable pensar que isotérmicamente habrá un mayor grado de desaturación para un mayor periodo de tiempo.

Variedades consideradas y región de cultivo

Como iniciación y de acuerdo a lo expresado en los párrafos precedentes se estudió el comportamiento de poroto de soja de 49 variedades correspondientes a los cuatro "ciclos evolutivos", con el siguiente detalle:

Ciclo corto: Bellatti 4 p, Wayne, SRF 307, Beeson y Williams,
Ciclo corto a intermedio: Kent, Cutler 71, RE 450, Bellatti 263 y Clark 63.
Ciclo intermedio: Davis, Semmes, Prata 94 y Prata 292, Ogden, Hill, Dorman Essex, Pereira Barretto, MID-10-100, Forrest 120, Forrest 52, Dare, Crest, Halesoy 321, Hampton, Paraguaya, Mensoy 8, Pickett 71, Tracy, Ford, Cajeme, Bacatete, Mac Nair 600, Yellow, Jackson Wabash?, IAS 5, Lee, Bragg, Paraná, Cerrillos W 65, Mack y Hood.
Ciclo intermedio a largo: Bienville, Ranson, Cobb, Stuart y Mineira.

Todas correspondieron a partidas de semilla madura, de la cosecha 1976/77, en la Estación Experimental Marcos Juárez (INTA) de la provincia de Córdoba.

Exámenes analíticos

1- Característica de la semilla

La Tabla 5 resume los valores de peso/Hl, peso promedio/grano, n° de semilla/g y diámetros mayor y menor de las 49 variedades remitidas figuran en la misma con las designaciones que integran cada ciclo de evolución de acuerdo a lo indicado por la Estación Experimental Marcos Juárez.

Resulta difícil comentar los valores de la Tabla 5 en razón del escaso número de variedades que integran los ciclos corto, corto a intermedio e intermedio a largo (cinco por cada ciclo) frente al gran número en el ciclo intermedio (treinta y cuatro). Sin embargo, los valores de pe-

so/H1 son parejos para los cuatro ciclos con una ligera tendencia a cifras superiores para el ciclo intermedio. El valor de peso promedio/grano así como el de n° de semilla/g es bastante similar en la semilla de los cuatro ciclos. La mayoría caen dentro de lo señalado en la literatura para el peso de las variedades comerciales más difundidas en Estados Unidos de Norteamérica (10 a 20g/100 semillas).

2- Extracción de los aceites crudos - Valores de rendimiento

Como se expone en la Parte Experimental alrededor de 150 g de semilla de cada variedad finamente molida se extrajo exhaustivamente (Soxhlet, hexano técnico), obteniendo así los aceites crudos y las harinas de extracción. Los primeros se conservaron en ampolla de vidrio prácticamente sin espacio muerto y cerradas a la lámpara al abrigo de la luz y a -15°-20° hasta su análisis. Las segundas se desolventizaron por exposición al aire y calentamiento a 40° en estufa de vacío y reservaron para permitir un estudio complementario. Respecto de los aceites crudos se calcularon los valores de rendimiento % de semilla en base seca para lo cual se determinaron los contenidos de humedad (100°- 4 Torr). La Tabla 6 resume los valores encontrados.

En líneas generales se observan valores muy pocos variables de contenido de humedad en función de los ciclos y asimismo para los contenidos en aceite, si bien se puede apreciar una tendencia a menores valores de contenido para mayores lapsos de los ciclos. Las cifras halladas para los contenidos de aceites son acordes con los observados en la literatura ya mencionados en la Introducción.

3- Examen de los aceites crudos de extracción

a) Características fisicoquímicas

Empleando las técnicas descritas en la Parte Experimental se determinaron los valores de: densidad relativa, índice de refracción, índice de yodo, índice de saponificación, nº de acidez libre, insaponificable % índice de yodo del insaponificable y en determinados casos correspondientes a dos ciclos, los contenidos en ácidos totales libres de insaponificable.

La Tabla 7 reúne los valores encontrados; puede observarse la gran similitud de cifras para la mayoría de las muestras especialmente las correspondientes a densidad relativa con un ámbito de 0,9170-0,9233 acorde con el ámbito más usual en Estados Unidos de Norteamérica (0,916-0,922)—y el indicado por AOCS (0,917-0,921), ya mencionados en la Introducción. No obstante, esas variaciones se vinculan a los valores de composición ácida que a su vez están relacionados con los de índice de refracción y de yodo. A este aspecto se observó que los valores de índice de refracción oscilaron entre 1,4719 y 1,4739 (var. S.R.F. 307 y Mineira respectivamente), con cifras equivalentes de índice de yodo de 120,4 y 135,4 correspondientes a esas mismas variedades.

Ese ámbito para cifras de índice de yodo está comprendido entre las cifras más usuales en Estados Unidos de Norteamérica (117-141) y a las señaladas por la AOCS (120-141), mencionadas en la Introducción. En términos generales cabe señalar que a mayor lapso del ciclo evolutivo corresponderían ligeramente menores valores de índice de yodo, si bien en todos los ciclos se señalan casos particulares que podrían ser un anticipo de la influencia varietal.

Mayores consideraciones sobre las oscilaciones observadas se discutirán en relación a las cifras de composiciones acídicas y de temperatura que rigieron los "ciclos evolutivos".

Como consideración útil al proceso de refinación se destaca que las cifras para nº de acidez (mg KOH/g) fueron en su gran mayoría inferiores a 2,0.

Los contenidos en insaponificable fluctuaron entre 1,0 y 2,3% cifras éstas que exceden a los extremos más usuales en Estados Unidos de Norteamérica (0,5-1,6%) y al máximo fijado por AOCS (1,5%), pero cabe tener presente que estas últimas se refieren, muy probablemente, a los aceites refinados y que, por otra parte, el solvente de extracción usado en la extracción incide sobre los valores (son siempre mayores cuando se usa éter etílico en lugar de éter de petróleo). Si bien, no se registran mayores informaciones en literatura, los valores de índice de yodo de los insaponificables encontrados en este trabajo oscilaron, en su gran mayoría, entre 110 y 130, cifras que indudablemente se deben relacionar con muy bajos valores de contenido en escualeno.

4- Composiciones acídicas

Siguiendo el detalle de las técnicas de la Parte Experimental, los ácidos totales libres de insaponificable de cada aceite se transformaron en ésteres metílicos que se examinaron en sus valores de composición acídica por cromatografía de partición gas líquido, obteniendo los resultados (% de ácidos totales) que figuran en la Tabla 8 y en la que las cifras y variedades han sido ordenadas según orden creciente de valores de índice de yodo los ácidos totales (calculados sobre la base de las composiciones acídicas encontradas).

Figuran también los valores de índice de yodo de los aceites crudos (determinados) y los correspondientes calculados en base a los contenidos en ácidos totales (92,92% sobre aceite), a los valores de índice de yodo de ácidos totales calculados en base a la composición CGL, a los contenidos en insaponificable % de aceite y a los de sus respectivos de índice de yodo. La cifra de 92,92 para % de ácidos totales en aceites crudos fue el promedio de los contenidos particulares de seis aceites (para la evaluación se procedió a la saponificación de aproximadamente 2 g de aceite, acidificando a pH 4 y extrayendo los ácidos totales e insaponificable con éter etílico; del total porcentual encontrado y por deducción del contenido del insaponificable % se obtuvieron los valores de ácidos totales %). Como se observa las cifras calculadas para los índices de yodo de los aceites según se ha explicado fueron significativamente coincidentes con los correspondientes valores determinados, lo cual es una prueba de la corrección de los valores de composición ácida encontrados por CGL (coeficiente de correlación entre los valores determinados y calculados=0,98).

El total de valores de composición (% de ácidos totales) se representó gráficamente en función de los valores de índice de yodo calculado para los ácidos totales (los ácidos saturados se consideraron en conjunto) obteniendo el gráfico de la Figura 8.

Las cifras de la Tabla 8 señalan como componentes "mayores" a 16:0 (10,3-14,5; valores más corrientes 10-13), 18:1 (18,7-34,3; valores más corrientes 20-27) y 18:2 (45,8-59,9; valores más corrientes 52-58) y como componentes "menores" 18:0 (1,4-5,1; valores más corrientes 2,5-3,5) y 18:3 (3,7-7,6; valores más corrientes 4,5-6,0).

Estas cifras son acordes con las señaladas en la Introducción en base a referencias de la literatura principalmente para los aceites de Estados Unidos de Norteamérica. Lo son también respecto de aceites de semilla cosechada en Brasil (campaña 1971/72; 20 muestras de 14 variedades): 16:0 (2,8-4,3), 18:1 (21,3-41,4), 18:2 (39,8-55,8) y 18:3 (4,5-6,9), con valores extremos de índice de yodo de los aceites entre 117,7 y 132,9. En este mismo estudio la representación gráfica de los valores de composición ácida en función de los índices de yodo de los aceites mostró que los contenidos en oleico disminuían, los de linoleico aumentaban con el incremento del valor de índice de yodo, mientras que los de palmítico, esteárico y linolénico eran prácticamente independientes de ese valor⁷². Asimismo, con los de aceites de semilla de diferentes zonas de la Unión Soviética: 16:0 (10,5-16,6), 18:0 (4,2-9,4), 18:1 (16,4-27,7), 18:2 (48,3-56,5) y 18:3 (4,1-14,3)⁷³. Un estudio sobre influencia varietal y lugar de siembra (Illinois y Missouri)⁷⁴ sobre composición ácida de aceite de soja, mostró a la variedad Williams como la más significativa; por desplazamiento hacia el norte de la zona de cultivo registró incremento de 18:2 (50,7 a 57,3) y de 18:3 (6,1 a 8,3) y disminución en 18:1 (25,8 a 20,0), 16:0 (11,2 a 10,6) y en 18:0 (6,3 a 3,8), estudio que evidencia la influencia climática (disminución de temperatura sobre desaturación).

Los valores de composición de la Tabla 8 son prácticamente acordes con los extremos propuestos por la Comisión Mixta FAO/OMS a través de su Comité de Grasas y Aceites en 1974: 16:0 (7,0-12,0), 18:0 (2,0-5,5), 18:1 (19-30), 18:2 (48-58) y 18:3 (4-10)⁷⁵. Valores similares a los encontrados caracterizan a aceites de semilla de soja de las Repúblicas de

Paraguay⁷⁶, Colombia⁷⁷, Ecuador⁷⁸ y Perú⁷⁹; con las siguientes cifras extremas para esos países en el orden de su enumeración:

16:0 (10,9-12,6; 10,9-13,2; 12,2-13,8 y 12,3-13,3)

18:0 (3,6-3,9; 2,4-3,9; 3,4-4,6 y 2,8-3,5)

18:1 (20,7-32,0; 19,7-28,0; 18,9-24,6 y 19,4-26,1)

18:2 (47,3-59,0; 50,5-59,3; 51,4-58,4 y 51,0-59,3) y

18:3 (4,7-6,6; 5,2-8,1; 5,4-7,0 y 6,2-7,1).

De acuerdo a la clasificación que presenta Remussi², al grupo de las semiprecoces (nacimiento a principio de floración 35 a 59 días y nacimiento a caída de las hojas 110 a 114 días) pertenecen las siguientes variedades: Bellatti 4p, Wayne, S.R.F. 307, Beeson, Williams, Kent, Cuttler 71, R.E. 450, Bellatti 263 y Clark 63 y Crest. Los índices de yodo de los ácidos totales varían entre 127,3 y 141,1, dos variedades presentan índice de yodo inferior a 130,0, cuatro entre 130,0 y 135,0; tres entre 135,0 y 140,0 y dos mayor de 140,0.

La variedad Bellatti 4p (índice de yodo 141,1) estuvo expuesto sólo 38 días a temperaturas máxima superior a 30° frente a las otras variedades que término medio soportaron estas temperaturas por un lapso de 47 días. Lo mismo ocurre con respecto a la temperatura mínima superior a 15°, 58 días para la variedad Bellatti 4p y 69 días para las otras. No sucede lo mismo con la variedad R.E. 450 (índice de yodo 141,0) ya que estuvo expuesta 47 días a temperatura máxima superior a 30° y 67 días a temperaturas mínima superior a 15°. Es decir que en este caso la composición ácida es, además, función de la variedad.

La variedad Crest presenta un "ciclo evolutivo" que coincide con el de la variedad R.E. 450, pero el valor de índice de yodo de su aceite es menor (133,4) que coincide con los valores de este grupo, es decir no pre-

senta dependencia varietal con respecto a la composición ácida.

Al grupo semitardío pertenecen veintisiete variedades: Prata, Ogden, Hill, Dorman, Essex, Pereira Barretto, MID-10-100, Forrest, Dare, Halesoy 321, Hampton, Paraguaya, Mensoy 8, Pickett 71, Tracy, Ford, Bacatete, Mac Nair 600, Yellow, Jackson, IAS 5, Lee, Bragg, Paraná, Cerrillos W 65, Mack y Hood.

Se remitieron dos variedades Prata (la 292 y la 94) y dos de la variedad Forrest (52 y 120), coincidiendo en cada caso sus lapsos de desarrollo. De acuerdo a sus análisis, no hay diferencia entre las dos variedades Prata (índice de yodo de los ácidos de los totales 141,7 y 141,8 respectivamente) pero sí en lo que respecta a la variedad Forrest (índice de yodo de los ácidos totales 143,5 y 135,9 respectivamente).

Con respecto a los valores de índice de yodo de los ácidos totales éstos varían entre 129,1 y 144,6. Una sola variedad presenta índice de yodo inferior a 130,0 (129,1 variedad Tracy); dos entre 130,0 y 135,0 (134,3 y 134,5); nueve entre 135,0 y 140,0 y quince variedades con cifras mayores de 140,0.

La variedad Tracy (índice de yodo 129,1) desarrolló en el mismo lapso (20/1 al 25/4) que las variedades IAS 5 (índice de yodo 138,1) y Mack (índice de yodo 134,5). Las variedades Cerrillos W 65 y Prata que presentan igual "ciclo evolutivo" (21/1 al 25/4) tienen prácticamente igual índice de yodo (142,5 y 141,8 respectivamente). La variedad Halesoy 321 que desarrolló entre el 20/1 y el 24/4 también presenta un índice de yodo alto 141,7. Es decir que las composiciones ácidas de las variedades Tracy y Mack serían también función de la variedad, mientras que las otras cuatro variedades que presentan valores de índice de yodo que coin-

ciden con el de la gran mayoría de las variedades (veinticuatro), serían principalmente dependientes del factor climático (temperaturas).

La otra variedad que presenta índice de yodo bajo es la Lee que tiene un desarrollo más prolongado (20/1 al 5/5), estando expuesta por lo tanto a temperaturas bajas un mayor número de días, indicando también dependencia varietal con respecto a su composición acídica.

Con respecto a las variedades Forrest 52 y 120, cuyos "ciclos evolutivos" se extendieron desde el 7/1 al 5/5, presentan como ya mencionamos anteriormente valores de índice de yodo muy diferentes 143,5 y 135,9. Este caso es difícil de analizar ya que al tener un ciclo tan largo entre la floración y la madurez (119 días, el más largo) estuvo expuesto tanto a temperaturas bajas como a altas.

Al grupo tardío pertenecen las siguientes variedades: Davis, Sammes, Pickett 71, Cajeme, Bienville, Ranson, Cobb, Stuart y Mineira. Una sola variedad (Davis) tiene índice de yodo inferior a 140,0 (139,7) y las otras ocho mayor de 140,0. Esto coincidiría con el hecho de que sus períodos de desarrollo se prolongaron hacia el mes de mayo, estando expuestas por lo tanto a temperaturas bajas un mayor número de días.

La Tabla 9 resume los regímenes de temperatura registrados en la Estación Experimental de Marcos Juárez (INTA, Córdoba) que rigieron el lapso desde el 9-11-76 hasta 22-5-77.

Del conjunto de opiniones recogidas en la literatura y del examen de los valores presentados en este trabajo de Tesis surge evidencia significativa de las influencias climáticas (factor temperatura) y varietal sobre valores de composición acídica de aceite de soja.

5- Composición acídica computando componentes en muy bajas concentraciones.

Las composiciones acídicas del aceite de poroto de soja aparecen como simples en razón del escaso número de componentes (cinco) acídicos cuando se lo examina por CGL operando sobre los ésteres metílicos de los ácidos totales en forma directa. Sin embargo, el número de componentes ácidos que los integra es muy superior como fue demostrado⁷⁸ por examen CGL de las fracciones y residuo de destilación (0,5 Torr) de ésteres metílicos de ácidos totales libres de insaponificable (var. Hardee) de Ecuador con los siguientes valores:

12:0 (vest); 14:0 (0,06); 15:0 (vest); 16:0 (11,99); 17:0 (0,01);
18:0 (3,71); 20:0 (0,30); 21:0 (0,05); 22:0 (0,51); 23:0 (0,05);
24:0 (0,18); 15:1 (0,02); 16:1 (0,08); 17:1 (vest); 18:1 (19,38);
20:1 (0,20); 18:2 (56,13) y 18:3 (7,33).

A un resultado similar se llegó por examen CGL de fracciones y residuo de destilación de ésteres metílicos de ácidos totales de una mezcla en partes iguales en peso de aceites de las 49 variedades consideradas. El examen directo de composición arrojó los siguientes valores:

16:9 (12,5); 18:0 (3,3); 18:1 (22,5); 18:2 (56,0) y 18:3 (5,7)

El examen exhaustivo por combinación de las técnicas de destilación y examen CGL condujo a lo siguiente:

12:0 (vest); 14:0 (0,08); 15:0 (0,01); 16:0 (11,49); 17:0 (vest);
18:0 (3,08); 20:0 (0,03); 22:0 (0,49); 23:0 (0,04); 24:0 (0,13);
16:1 (vest); 17:1 (vest); 18:1 (24,05); 20:1 (0,02); 24:1 (0,06);
18:2 (55,58) y 18:3 (4,94).

6- Algunos componentes menores de aceites crudos de extracción de poroto soja.

Considerando los contenidos en fósforo lipídico de aceite crudo de extracción de poroto de soja de doce variedades y los de fósforo lipídico de los lípidos (esencialmente polares) remanentes de las harinas de extracción respectivas, se ha podido establecer que los contenidos en fosfolípidos totales % de poroto de soja entero oscilan entre 1,33 y 2,05% con mayor concentración de cifras entre 1,40 y 1,71% (71,4 a 79,2% de los fosfolípidos totales del poroto quedan remanentes en las harinas de extracción)⁸⁰. No obstante esta información se señala que el análisis de doce aceites crudos de extracción, (distintas variedades cubriendo los cuatro "ciclos") mostraron contener entre 47,5 y 75,5 mg de fósforo lipídico/100g de aceite que, expresados en fosfolípidos (factor de transformación 31,7)⁸¹, corresponden a 1,50-2,39g de fosfolípido/100g de aceite, cifras coincidentes a las registradas en literatura: 1,4-2,1⁷³ y 1,8-2,7⁸¹.

Operando sobre los aceites crudos de las doce muestras de poroto usadas en las determinaciones de fósforo lipídico se determinaron por precipitación con digitonina sobre los respectivos insaponificables las concentraciones en esteroles totales que, expresados en sitosterol oscilaron entre 394 y 507 mg/100g de aceite, cifras superiores a las observadas en algunas menciones⁸² (150-380mg/g de aceite) y del mismo orden que otras (320-640mg/g de aceite)^{83,73,84}.

Por fraccionamiento en placa de los insaponificables, aielamiento de la banda de esteroles, alución y examen CGL (ver Parte Experimental) se estableció la composición en esteroles particulares de las fracciones de

esteroles totales en los aceites de las doce partidas registrando extremos de: colesterol (0,2-0,5), campesterol (13,4-24,0), stigmasterol (13,4-27,1) y sitosterol (48,2-72,0; mayor concentración de cifras entre 51-58% de esteroles totales), cifras que son acordes con los de literatura⁸⁴. La presencia de colesterol no sorprendió desde que al presente se admite que existe en concentraciones cercanas al 1% en esteroles totales en la mayoría de los lípidos totales⁸⁵.

Los doce aceites crudos utilizados en la determinación de estos componentes menores se sometieron a evolución de contenido en tocoferoles totales, obteniendo cifras que oscilaron entre 81,2 y 156,0 mg/100 g de aceite, comprendidas entre las mencionadas en literatura: 70-180⁸², 130-380⁸⁶ y 84,4-153,3 mg/100g de aceite⁷³.

Las Tablas 10 y 11 se refieren a los valores particulares registrados para esteroles totales, esteroles particulares, fósforo lipídico y fosfolípidos totales y tocoferoles totales en los aceites crudos de extracción de las doce variedades consideradas.

7- Ensayos sobre bromoderivados insolubles en éter etílico a 0°.

En 1898⁸⁷ se probó que ciertos aceites en solución de éter etílico formaban derivados insolubles por adición de bromo en ligero exceso. Los precipitados eran sin duda mezclas de glicéridos conteniendo ácidos polietilénicos en los que los radicales acilo habían sido saturados con un halógeno, tales el aceite de semilla de lino y los aceites de origen animal marino. Se probó también que los derivados bromados así aislados a partir de aceite de semilla de lino fundían entre 143° y 144° y que contenían 56% de bromo. En cambio los derivados de aceite de animales marinos fundían con descomposición previa, comportamiento que permitía

diferenciarlos del aceite de lino.

Desde que los aceites de soja contienen ácido linolénico en proporción inferior al 10% en la mayoría de los casos, producen derivados insolubles a 0° por bromación en éter etílico anhidro. Se proyectó profundizar en la naturaleza (composición acídica) de los glicéridos que forman los derivados insolubles a los que se ha hecho referencia y con ese fin se operó sobre los aceites de soja con mayor y menor contenido en 18:3 (3,7-7,6-7,5) y asimismo sobre tres aceites de valores intermedios en ese ácido (5,1-5,8). Se procedió con el siguiente esquema:

- a) Bromación a 0° de solución de aceite en éter etílico en medio acético (ver Parte Experimental).
- b) Aislamiento (centrifugación) del precipitado y lavado del mismo.
- c) Debrominación del precipitado y recuperación de los glicéridos que lo originaron.
- d) Transformación de la mezcla de glicéridos aislados en c) en ésteres metílicos (metanólisis), examen CGL y cálculo de las composiciones acídicas.

Los resultados obtenidos sobre los aceites crudos de las variedades Hampton, Yellow, Clark 63, IAS 5, Dorman y Cobb figuran en la Tabla 12 en la que, además de las composiciones acídicas de esos aceites, figuran la de los glicéridos que precipitaron por bromación en cada caso.

Un somero análisis de la Tabla 12 señala notorias diferencias en las composiciones acídicas de ambos orígenes: la de los aceites crudos son de mayores concentraciones en 16:0, en 18:1 y en 18:2 y de menores en 18:3. Los incrementos para 18:3 en los glicéridos de bromoderivados insolubles son muy significativos. Consecuentemente y pese a las menores

concentraciones observadas en 18:1 y 18:2 los índices de yodo calculados para los ácidos totales de esos glicéridos (los recuperados por debrominación) son también sensiblemente mayores a los de los aceites crudos respectivos.

Las Figuras 9 y 10 reproducen los cromatogramas de los ácidos totales del aceite crudo varietal Yellow y el correspondiente a los ácidos totales de los glicéridos involucrados en la precipitación del polibromuro. Se destaca que en este último son perfectamente visibles numerosos picos que no aparecen en el del aceite crudo respectivo (Figura 9) tales r-14:0, 14:1, r-15:0, r-16:0 ó 15:1, 17:0, 17:1 y sobre todo 16:1 (hexadecenoico), este último no evidenciable en la gran mayoría de los casos en cromatogramas de ésteres metílicos de ácidos totales de aceites crudos de soja. Como confirmación de la existencia de 16:1 los ésteres del cromatograma de la Figura 10 se sometieron a hidrogenación catalítica (Pd/C, ciclohexano) pudiéndose comprobar la desaparición de los picos correspondientes a 14:1, 16:1 y 17:1. Asimismo se comprobó que los picos de ácidos ramificados eran pertenecientes a una misma serie (los logaritmos de sus tiempos de retención conformaron una recta en función del número de átomos de carbono).

Del conjunto de valores de la Tabla 12 y teniendo en cuenta los valores de composición observados en I y II parecería surgir que el aceite de la variedad Hampton (el de mayor contenido en 18:3) podría responder a una configuración glicerídica distinta a la de los demás considerados en la Tabla 12.

Ensayos de esta naturaleza practicados sobre aceites vegetales de otras especies conteniendo ácido linolénico podrían ser de utilidad pa-

ra revelar su presencia en mezclas con aceites de soja no sometidos a hidrogenación durante la refinación.

- PARTE EXPERIMENTAL -

1)- Materia Prima.-

2)- Obtención de los aceites crudos de extracción.

Rendimientos.

3)- Estudio de los aceites crudos.

3.1. Características físico-químicas y contenido en componentes menores.

3.2. Determinación de las composiciones acídicas.

3.3. Estudio exhaustivo de las composiciones acídicas.

3.4. Investigación y determinación de esteroides.

3.5. Ensayos sobre bromoderivados insolubles en éter etílico a 0°.

1)- Materia Prima.

Se dispuso de una partida de 60 kg de semilla de soja cosechada en la Estación Experimental de Marcos Juárez (INTA; Córdoba) correspondientes a 49 variedades de soja pertenecientes a los cuatro ciclos de siembra.

Ciclo corto: Bellatti 4p, SRF 307, Beasson y Williams.

Ciclo corto a intermedio: Kent, Cuttler 71, RE 450, Bellatti 263 y Clark 63.

Ciclo Intermedio: Davis, Semmes, Prata 94, Prata 292, Ogden, Hill, Dorman, Essex, Pereira Barretto, Mid-10-100, Forrest 120, Forrest, Dare, Crest, Halesoy 321, Hampton, Paraguaya, Mensoy 8, Pickett 71, Tracy, Ford, Cajeme, Bacatete, Mac Nair 600, Yellow, Jackson, Wabash?, IAS 5, Lee, Bragg, Paraná, Cerrillos W 65, Mack, Hood.

Ciclo intermedio a largo: Bienville, Ranson, Cobb, Stuart y Mineira.

Con carácter previo a la extracción de los aceites, se determinaron las características de la semilla: peso/Hl, peso promedio, Nº de semilla/g y diámetro mayor y menor.

2)- Obtención de los aceites crudos de extracción. Rendimientos.

Se operó sobre alrededor de 150g de semilla entera. Se procedió a su molienda, a la determinación de la humedad del producto molido (100º, vacío) y a su agotamiento con hexano técnico en equipo Soxhlet. Después de 24 hs. de extracción, las harinas, liberadas de solvente por exposición al aire fueron remolidas y extraídas nuevamente por 24 horas más. Las harinas así agotadas se expusieron al aire y en estufa de vacío (40º), se remolieron y reservaron en frascos herméticos a los fines de un examen posterior. De los extractos se recuperó el hexano por desti-

lación en baño de agua hirviente, eliminando los últimos restos de solvente por arrastre con vapor de agua. Los aceites se tomaron por éter etílico y se agitaron en ampolla con solución semisaturada de SO_4Na_2 en agua. De las capas etéreas previamente tratadas con SO_4Na_2 anh. se recuperó el éter por destilación y los aceites se llevaron a constancia de peso en estufa de vacío (100°, 5 Torr.), calculándose así los rendimientos.

Todos los aceites así obtenidos se preservaron en ampolla de vidrio cerradas a la lámpara y con un mínimo espacio muerto, al abrigo de la luz y a -15°, hasta su análisis.

3)- Estudio de los aceites crudos.

3.1.-Características físico-químicas y contenido en componentes menores.

Previamente a los análisis de composición acídica se determinaron los valores de :Densidad relativa a 25°/4° (picnómetro); Índice de refracción a 25° (A.O.C.S. Official Method Cc 7-25); Índice de Yodo (Wijs); Índice de saponificación (A.O.C.S. Official Method Da 15-48); Nº de acidez (I.U.P.A.C. 11.D.1, sobre 0,5g de aceite); Insaponificable total (A.O.C.S. Ca 6b-53, adaptado a los líquidos residuales de la determinación de índice de saponificación); Índice de Yodo del Insaponificable (Rosenmund); Esteroles totales (Digitonina)⁸⁸; Tocoferoles totales⁸⁹ y Fósforo lipídico^{90,91}.

3.2.-Determinación de las composiciones acídicas

Los líquidos resultantes de las determinaciones de la valoración de Índice de Saponificación adicionados de 5 ml de solución de KOH en etanol al 4% y diluidos con 40 ml de agua (relación etanol es a a-

agua 1:2 v/v se extrae en ampolla de decantación con éter etílico (3 extracciones, la primera con 70 ml y las 2 restantes con 60 ml cada una). Los extractos etéreos reunidos se lavaron por agitación con agua 2 veces (30 ml por vez), luego con solución de KOH al 2% en agua (eliminación de jabones ácidos) y luego con agua hasta reacción neutra (tornasol) de los líquidos acuosos de lavado. De la solución etérea se recuperó el solvente por destilación y el residuo (insaponificables) se calentó en estufa de vacío (100^o-5 Torr) hasta constancia de peso, calculando los contenidos en insaponificable % de aceites crudos. La solución hidroalcohólica conteniendo los jabones reunida con todos los líquidos acuosos de lavado se acidificó (heliantina) con solución acuosa de ácido H₂SO₄ (2:1 v/v) y los ácidos liberados se extrajeron con éter etílico (2 extracciones con 40 ml por vez). Las soluciones etéreas reunidas se lavaron con agua y se trataron con Na₂SO₄ anhidro y luego de filtrar y lavar ampolla y filtro con éter se recuperó el solvente por destilación arrastrando los últimos restos con nitrógeno.

Los ácidos libres de insaponificable se hirvieron a reflujo por 2 hs. con 20 ml de etanol anhidro conteniendo 1,5% en peso de H₂SO₄ conc. como catalizador⁹². Luego de enfriar se diluyó con 40 ml de agua y se extrajo en ampolla por dos veces con 60 ml de éter etílico por vez. Los extractos etéreos reunidos se lavaron con agua (tornasol), con solución acuosa de CO₃K₂ al 0,05% para eliminar ácidos no esterificados, y finalmente con agua (rendimiento de esterificación superior al 99%). Se recuperó el éter y los ésteres se estacionaron en ampolla de vidrio cerrada a la lámpara a -15^o, hasta su examen por C.G.L..

Las composiciones acídicas se determinaron en un equipo Perkin Elmer Vapor Fractometer, Mod 154, equipado con detector de ionización

de llama, columna de vidrio Pyrex de 3 m x 4,5 mm de diámetro interno, material de relleno formado por Chromosorb W lavado ácido (granulometría 60-80) y adipato de etilenglicol poliéster (15% sobre relleno total). Se operó a 194^o regulando la temperatura del "block" de inyección en la indicación 90 (escala empírica de registro)⁶⁹, nitrógeno como fase móvil (presión de entrada 21 psi.) y con inyecciones de 4 μ l de solución de ésteres al 5% en éter etílico. Los componentes se identificaron en base al tiempo de retención (T_r) y las evaluaciones cuantitativas se resolvieron por triangulación. Las respuestas cuantitativas han sido verificadas por examen C.G.L. de mezclas de ésteres metílicos de ácidos grasos de composición conocida, estableciendo concordancia de resultados para la determinación de ácidos linoleico y linolénico por C.G.L. y por examen espectrofotométrico luego de isomerización alcalina (A.O.C.S. Method Cd 7-58, 1960) y por determinación del contenido en ácidos saturados totales según el método de Bertram así como a través del cálculo de los valores de los índices de yodo y de saponificación.

3.3.-Estudio exhaustivo de las composiciones acídicas.

A fin de evidenciar componentes ácidos en el orden de las trazas (concentraciones menores de 0,05%) y aquellos en más de C_{20} (hasta C_{24}), se combinó la destilación fraccionada en vacío (0,5-1,0 Torr) de ésteres metílicos de los ácidos totales libres de insaponificable, con el examen C.G.L. de las distintas fracciones y residuos de destilación. Aproximadamente 20 g de un aceite mezcla de todas las variedades estudiadas se saponificó por reflujo (2 hs) con 4,5 g de KOH y 75 ml de etanol 96%. Después de enfriar, se diluyó con 150 ml de agua y se efectuaron cinco extracciones con 80 ml de éter etílico por vez (la prime-

ra con 200 ml), aislándose el insaponificable y recuperando los ácidos totales prácticamente libres de insaponificable, que se esterificaron por reflujo (2 hs) con 120 ml de metanol anh. conteniendo 1,5% de ácido SO_4H_2 conc.⁹². Los totales de ésteres así obtenidos se fraccionaron por destilación en un equipo según Longenecker⁹³ (eficacia 12 platos teóricos, medida con mezcla benzol/ Cl_4C), en vacío de 0,5-1,0 Torr.. Se obtuvo una serie de fracciones y un residuo de destilación, entendiéndose por este último los ésteres aislados por lavado de la columna, balón de destilación y triángulo de separación de fracciones con éter etílico, una vez concluida cada destilación. Desde que en este residuo se acumula el insaponificable no extraído por éter luego de la saponificación del aceite cada residuo se saponificó con potasa al 4% en etanol, extrayendo el insaponificable remanente con éter etílico y recuperando los ácidos totales que se reesterificaron con metanol.

Cada fracción de destilación (previamente pesada), así como los ésteres del residuo se examinaron por C.G.L. empleando el equipo y las condiciones antes señaladas, calculando sus composiciones acídicas en ácidos % de ácidos totales en cada fracción y residuo. Con esos valores se calculó la composición final de los ácidos grasos totales del aceite mezcla.

A continuación se resume para el aceite mezcla considerado los pesos de cada fracción y residuo y las composiciones acídicas de los mismos.

Fracción 1: (0,42); 12:0(vest.); 14:0 (1,5); 15:0 (0,3) 16:0 (73,3);
18:1 (9,7); 18:2 (13,8); 18:3 (1,4)

Fracción 2: (0,62); 14:0 (0,7); 16:0 (58,3); 18:0 (0,2); 18:1 (10,1)
18:2 (28,8); 18:3 (1,9).

Fracción 3: (1,29); 14:0 (0,3); 16:0 (42,2); 17:0(vest)18:0 (0,8);
18:1 (14,1); 18:2 (39,5); 18:3 (3,1)

Fracción 4: (2,36); 16:0 (25,1); 17:0(vest),18:0 (1,7); 17:1(vest)
18:1 (18,4); 18:2 (50,1); 18:3 (4,7).

Fracción 5: (4,60); 16:0 (8,1); 17:0(vest), 18:0 (2,0); 18:1 (25,6);
18:2 (59,5); 18:3 (4,8).

Fracción 6: (6,41); 16:0 (0,7); 18:0 (3,6); 18:1 (27,2); 18:2 (62,9)
18:3 (5,6).

Fracción 7: (2,11); 16:0 (0,1); 18:0 (6,7); 20:0 (vest.); 18:1 (28,4)
20:1 (vest.); 18:2 (58,9); 18:3 (5,9).

Residuo: (1,55); 18:0 (5,2); 20:0 (0,4); 22:0 (6,1); 23:0 (0,5);
24:0 (1,6); 18:1 (26,9); 20:1 (0,3); 24:1 (0,7); 18:2 (52,9);
18:3 (5,4).

3.4.-Investigación y determinación de esteroides.

Se procedió a separar los esteroides en forma conjunta a partir de los materiales insaponificables de los aceites de semilla de soja de las variedades; Bellatti 4p, SRF 307, Beesson RE 450, Kent, Bellatti 263, Forrest 52, Tracy, Paraguaya, Mineira y Bienville, según la técnica de Fedelli et al.⁹⁴. Se emplearon placas de 20 x 20 cm recubiertas de sílicagel G (5 g sílicagel en 10 ml de agua) utilizando 60 g de esta suspensión por placa (espesor 1 mm). Las placas se activaron por calentamiento a 110° durante 90 min., sembrando en forma de banda el insaponificable disuelto en mezcla de éter etílico metanol. Se sembraron alrededor de 100 mg de insaponificable (aproximadamente de 10 - 15 mg

de esteroides totales). Paralelamente y en forma separada se sembró una banda de 2 cm de largo con solución de insaponificable y a su lado una mancha de 0,5 cm con patrón colesterol, desarrollando durante 35 min. con mezcla hexano-éter etílico (1:1). Las placas secas al aire, se revelaron en las bandas pequeñas con 2,7 diclorofluoresceína al 2% observando (bajo luz U.V., 368 nm) la posición del colesterol y la banda de esteroides del insaponificable (fluorescencia verde clara sobre fondo azul oscuro). Los raspados de las bandas de esteroides se eluyeron con éter etílico obteniendo los esteroides que se examinaron por CGL.

A estos fines se empleó un equipo Aerograph Gas Chromatograph, modelo 204, equipado con detector de ionización de llama, columna de vidrio Pyrex de 2 m de largo x 3 mm de diámetro interior, relleno constituido por Chromosorb G-HP (silanizado granulometría 80-100), conteniendo 2% de fase fija (polaridad media) OV-17, temperatura de horno 260°, temperatura de inyector y detector 315°, N₂ como fase móvil (presión de entrada 75-80, escala empírica), Atenuación 12x8 y con inyecciones de 10 µl de esteroides en solución al 5% en éter isopropílico. Habiendo sido señalado⁹⁵ que la C.G.L. de esteroides libres puede verse afectada por el empleo de columnas de acero inoxidable, se utilizó la de vidrio Pyrex ya mencionada, reemplazando el inyector metálico original del equipo por una prolongación vacía de la columna de vidrio hasta el "septum".

Los valores de presión de entrada y de temperatura de columna, inyector y detector fueron fijadas para encontrar las condiciones más convenientes de resolución de una mezcla de campesterol, sitosterol y stigmasterol.

Los valores de T_r para los distintos esteroides, expresados en cm,

a partir del pico del solvente señalaron variaciones en los distintos días de trabajo, sin duda debido a pequeñas variaciones de la presión de entrada de nitrógeno. Por ello inmediatamente después de la puesta en marcha del equipo se corrió siempre una mezcla de los patrones señalados.

En todos los cromatogramas se registraron picos correspondientes a campesterol, stigmasterol y sitosterol y dos picos menores uno con valor de T_R/T_R colesterol $0,66$ y otro con T_R/T_R colesterol $0,80$.

Por evaluación de áreas se determinaron las composiciones en esteroles individuales de los aceites examinados.

3.5.-Ensayos sobre bromoderivados insolubles en éter etílico a 0°C

a) Precipitación

Se siguió la técnica siguiente: alrededor de 2 g de aceite exactamente pesados se disolvieron en 40 ml de éter etílico y agregó 2 ml de ácido acético glacial. La solución se enfrió en baño de hielo y se añadió cuidadosamente bromo hasta ligero exceso. Se abandonó por 12 hs en heladera (5° - 7°) y luego se centrifugó por 8 minutos a 1500-2000 rpm. El precipitado así separado se suspendió por 3 veces en 4 ml de éter anhidro y frío por vez, centrifugando en la forma indicada. Finalmente se eliminó los restos de éter etílico por calentamiento a 40°C (30 minutos) calculando el rendimiento del precipitado por 100 g de aceite.

b) Debrominación

Operando sobre los totales de precipitado obtenido (5 a 10 mg) y por adaptación de la técnica de Catrivas⁹⁸ se regeneraron los glicéridos que bajo forma de compuestos de adición con bromo se encuentran

en los mismos. Cada precipitado se adicionó con 5 ml de acetona pura calentando en baño de vapor (tubo pararrayos con esmeril); al comenzar la ebullición se agregó 0,05-0,10 g de cinc en polvo manteniendo en reflujo por 30 minutos; se filtró por papel y lavó exhaustivamente el filtró con acetona, se eliminó este solvente (rotavapor), agregó 15 ml de agua destilada y acidificó con ácido clorhídrico concentrado (heliantina); los glicéridos liberados se extrajeron con éter de petróleo lavando con agua, recuperando el solvente (rotavapor) y eliminando los últimos restos en corriente de nitrógeno.

c) Examen CGL de la composición acídica

Los glicéridos obtenidos por debrominación se transformaron en ésteres metílicos (metanólisis ácida⁹⁷) que se analizaron por CGL con el equipo y las condiciones ya descritas.

- CONCLUSIONES -

- Conclusiones -

El objetivo principal de este trabajo ha sido el de lograr valores de rendimiento en aceite (% de semilla entera seca) por extracción con hexano técnico de semilla de poroto entero de 49 variedades de soja cosechada en la Estación Experimental Marcos Juárez, INTA, Provincia de Córdoba, cosecha 1976/77.

Al igual que en estudios previos sobre oleaginosas de producción masiva en el país y teniendo en cuenta el sostenido incremento del cultivo de soja en la Argentina (3.800.000 toneladas en el período 1978/79 y una estimación de aproximadamente 5.000.000 toneladas para la cosecha 1980/81) se consideró oportuno profundizar estudios no sólo sobre la composición del poroto entero (rica fuente de proteínas de buen valor biológico) sino de lo que podría considerarse un subproducto de la industrialización del poroto de soja, tal el aceite crudo de extracción.

En efecto, el poroto de soja no es, al igual que la pepita de uva, la semilla de algodón o el grano de maíz una oleaginosa, en razón de sus bajos contenidos en aceite. Como Leguminosa difiere sensiblemente del maní en ese sentido, ya que este último provee alrededor del 50% frente al 20% de la soja. No obstante, la producción de aceite crudo de soja en el mundo responde a cifras muy elevadas entre todos los tipos de aceite de semilla en razón de la gran producción de soja mundial, producción que irá en aumento a medida que se incremente el consumo de la soja en la alimentación humana.

La poca disponibilidad de valores de composición de aceite de soja de producción nacional en función agroclimática-varietal frente a la nutrida información de los de semilla procedente de países de gran

producción llevó a planificar estudios que contemplen valores de rendimiento, de características fisicoquímicas, de contenido en componentes menores y de composiciones acídicas en función de variedad y/o zona de cultivo.

Un primer estudio es el que se presenta en este trabajo y que contempla los aceites crudos de extracción de 49 variedades pertenecientes a los cuatro "ciclos" de evolución, todas procedentes de la misma localidad y por tanto sujetas en su desarrollo a las mismas características de suelo.

Desde que los ciclos se integran con significativas diferencias de los lapsos siembra-floración y floración-cosecha y siendo que en ello importa la influencia también (por lapsos distintos) de temperaturas diferentes, resultará difícil asegurar que este estudio responde exclusivamente a la influencia varietal. La disponibilidad en cada caso de las temperaturas máximas y mínimas que cubren los lapsos de los 4 ciclos es sin duda útil para dilucidar si la variedad es también incidente, junto a los regímenes de temperatura sobre los valores de composiciones acídicas.

A modo de Introducción se presentan en forma sintética aspectos sobre el género Glycine dentro de las Leguminosas, estructura macro y microscópica del poroto de soja, "ciclos evolutivos", distribución de los cultivos según la precocidad y valores sobre la evolución mundial y argentina de soja. Además una información química del poroto de soja, sus contenidos en factores antinutricionales y su valor nutritivo. Con más detalle propiedades y características de composición del aceite de semilla de soja y una actualización sobre dos aspectos fundamentales de

la refinación de este aceite crudo: degomado e hidrogenación en relación a minimizar los procesos típicos de "flavor reversion". Paralelamente un examen actualizado de la composición de la fracción volátil del aroma del aceite de soja "revertido" y consideraciones sobre posibles estudios para minimizar aún más la tendencia a "revertir" de los aceites de soja refinados.

La semilla madura de las 49 variedades (ciclo corto 5, ciclo corto intermedio 5, ciclo intermedio 34 y ciclo intermedio a largo 5) finalmente molidas produjeron los aceites crudos de extracción por agotamiento con hexano técnico, sobre los que se llevaron a cabo distintos estudios de composición. Se pudo establecer:

- 1- Los valores de peso/HI resultaron parejos para las semillas de los 4 ciclos (ligera tendencia a cifras superiores en el ciclo intermedio). El valor de peso medio del grano y el de nº de semilla/g fue muy similar para los 4 ciclos.
- 2- Los contenidos de humedad fueron muy poco variables en función de los ciclos, al igual que los contenidos en aceites crudos de extracción (ligera tendencia a menores valores de contenido para mayores lapsos de los ciclos). Los tenores de aceite crudo fueron acordes con los de literatura.
- 3- Del total de características fisicoquímicas (densidad relativa 25º/4º, índice de refracción a 25), índices de saponificación y de yodo) no surgió comportamiento diferente al señalado en la literatura para aceites de otras zonas de producción. Los extremos en índice de yodo (120,4 para la var. S.R.F. 307 y 135,4 en la var. Mineira) pueden considerarse de incidencia significativa en valores de compo-

ción acídica en aceites procedentes de porotos de una misma localidad y época de cosecha.

- 4- En términos muy generales se señala que a lapsos mayores de "ciclos evolutivos" correspondieron mayores índices de yodo, observando en todos los ciclos casos particulares, indicativos de influencia varietal.
- 5- Todos los aceites fueron de bajo grado de acidez libre, hecho de significación en procesos de industrialización. Se observaron extremos en contenidos de insaponificable que exceden a los de la literatura, que se atribuyen al hecho de tratarse de aceites crudos y probablemente, al uso de éter etílico en el método de extracción de insaponificable.
- 6- Los valores de composición acídica determinados por CGL de ésteres metílicos de ácidos totales libres de insaponificable, mostraron como "componentes mayores" a 16:0 (10,3-14,5), 18:1 (18,7-34,3) y 18:2 (45,8-59,9) y como "componentes menores" 18:0 (1,4-5,1) y 18:3 (3,7-7,6), cifras acordes con las de la literatura. La representación gráfica de contenidos en ácidos saturados totales (16:0 + 18:0), 18:1, 18:2 y 18:3 en función de los valores de índice de yodo de los ácidos totales señaló que con el aumento de estos últimos ocurren aumento para 18:2 ($r=+1,00$) disminución para 18:1 ($r=-0,94$), muy ligero aumento para 18:3 ($r=+0,81$) y para saturados totales muy poca incidencia con correlación no significativa ($r=-0,63$). Surge así que los cambios de saturación comprenden fundamentalmente a los ácidos 18:1 y 18:2.
- 7- El análisis del conjunto de valores de índice de yodo de ácidos tota-

les y consecuentemente de concentraciones en 18:1 y 18:2 en función de los lapsos parciales en cada ciclo considerados como número de días de temperaturas mínimas y máximas semejantes, indican la influencia de estas últimas en procesos de desaturación, habiendo sido también evidente frente a este análisis de valores la influencia varietal.

- 8- Los valores de composición acídica, de contenido en insaponificable % de aceites y de los índices de yodo de ambos en cada caso permitieron calcular los de índices de yodo de los aceites obteniendo cifras muy concordantes con las determinadas experimentalmente ($r = + 0,98$). un Examen de composición acídica de un aceite mezcla (partes iguales) de los aceites de las 49 variedades, combinando la destilación fraccionada en vacío (0,5-1,0 Torr) y el examen CGL de cada fracción y residuo de destilación, señaló los siguientes componentes de los ácidos totales: 12:0, 14:0, 15:0, 16:0, 17:0, 18:0, 20:0, 22:0, 23:0, 24:0, 16:1, 17:1, 18:1, 20:1, 24:1, 18:2 y 18:3.
- 9- Los contenidos en fosfolípidos totales oscilaron entre 47,5 y 75,7 mg de fósforo lipídico/100g de aceites (1,50-2,39 g de fosfolípidos/100g de aceite), cifras coincidentes con las de literatura. Un cálculo en base a los contenidos en fósforo lipídico de las respectivas harinas de extracción, señaló que el 71-79% de los fosfolípidos totales del poroto de soja no son extraídos por hexano.
- 10- Se observaron valores de 394 á 507 mg de esteroles totales/100g de aceite constituidos por colesterol (0,2-0,5); campesterol (13,4-24,0); stigmasterol (13,4-27,1) y sitosterol (48,2-72,0% de esteroles totales).

- 11-Los aceites contenían 81 á 156 mg de tocoferoles totales/100g de aceite; cifras éstas que al igual que las de esteroides totales fueron similares a las registradas en literatura.
- 12-Los ensayos de polibromuros insolubles en éter etílico a 0°(medio acético) rindieron 0,24 á 0,47% de tales derivados que debrominados (Zn/acetona) permitieron estudiar la composición ácida (metanólisis-CGL) de los glicéridos que los forman. Fue notable el incremento de 18:3 respecto de los valores de los respectivos aceites crudos, mientras que estos últimos observaron mayores concentraciones en 16:0, 18:1 y 18:2 Tan bajos rendimientos en polibromuros insolubles se acompañó de concentraciones en ellos de glicéridos conteniendo numerosos ácidos que no habían sido revelados en los exámenes anteriores (r-14:0, 14:1, r-15:0, r-16:0 y 15:1). Se sugiere estudios similares sobre polibromuros insolubles en éter etílico con otros aceites de otras especies que contengan ácidos trietilénicos.

T A B L A S Y F I G U R A S

TABLA 1: EVOLUCION DE LA PRODUCCION MUNDIAL DE SOJA (en miles de toneladas)

<u>País</u>	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980
EE.UU.	30675	32006	34581	42108	33062	42078	34425				
China (Rep.Pop.)	6900	6700	6500	8000	9500	10000	9500				
Brazil	1509	2077	3700	5012	7876	9892	11227				
Indonesia	498	475	518	541	589	563	575				
URSS	603	535	258	424	367	780	495				
Méjico	240	250	375	510	420	625	256				
Canada	283	280	375	397	280	367	291				
Argentina	27	59	78	272	496	485	695	1400	2400	3700	3280
Rumania	91	165	186	244	298	195	250				
Japón	126	122	127	118	133	126	110				

Los años se refieren a años de cosecha, el hemisferio sur levanta en el 1º semestre; el norte en el 2º semestre del mismo año

TABLA 2: SUPERFICIE, PRODUCCION Y RENDIMIENTO DEL CULTIVO DE
SOJA EN LA ARGENTINA DURANTE LAS CAMPAÑAS 1966/67 -
1976/77.

<u>Periodos</u>	<u>Sup. cultivada</u> ha	<u>Sup. cosechada</u> ha	<u>Rendimiento</u> Kg	<u>Producción</u> ton.
1966/67	18470	17290	1188	20500
1967/68	22800	20200	1089	22000
1968/69	30800	28300	1124	31800
1969/70	30470	25970	1032	26800
1970/71	37700	36330	1624	59000
1971/72	79800	68000	1143	78000
1972/73	169440	157030	1732	272000
1973/74	376700	344440	1440	496000
1974/75	369500	355940	1363	485000
1975/76	442500	433500	1603	695000
1976/77	710000	660600	2121	1400000

TABLA 3: PRODUCCION DE POROTOS DE SOJA EN LA ARGENTINA POR PROVINCIA, DURANTE LAS CAMPAÑAS 1971/72-1977/78.

<u>Provincia</u>	1971/72	1972/73	1973/74	1974/75	1975/76	1976/77	1977/78
	ton.	ton.	ton.	ton.	ton.	ton.	ton.
Santa Fé	40300	190000	225000	285000	434000	970000	1600000
Córdoba	20	2637	40000	64000	83500	165000	286000
Buenos Aires	2020	6285	85000	37000	62300	74000	280000
Tucumán	4500	20850	46000	27900	44300	60000	95000
Misiones	27900	40495	60700	38000	34000	57000	29000
Corrientes	2240	7850	25000	25500	30100	40000	37000

TABLA 4: PORCENTAJE DE ACEITE Y DE PROTEINAS DE 10 VARIETADES DE SOJA CULTIVADAS EN 5 LOCALIDADES DIFERENTES DURANTE LAS CAMPAÑAS 1936/40

<u>Varietades</u>	<u>Porcentaje de aceite (base seca)</u>			<u>Porcentaje de proteinas (base seca)</u>		
	<u>Mayor</u>	<u>Menor</u>	<u>Medio</u>	<u>Mayor</u>	<u>Menor</u>	<u>Medio</u>
Mandarin	20,1	14,9	18,2	53,2	40,9	46,4
Mukden	21,4	18,1	19,3	49,3	41,5	45,8
Dunfield A	22,8	19,3	21,0	47,4	37,2	41,4
Dunfield B	23,1	18,1	20,9	46,0	36,8	41,4
Illini	21,8	18,3	20,0	46,2	38,2	42,6
Manchu	21,4	17,8	19,4	47,7	40,7	44,7
Scioto	22,3	17,2	20,3	47,5	39,9	42,5
T-117	22,2	18,1	20,4	45,4	38,5	41,9
Peking	18,9	15,3	17,1	46,9	36,4	40,6
P.I. 5456-3	22,2	17,1	19,9	49,2	38,4	42,2
Valor promedio	21,0	17,8	19,6	46,7	39,7	42,9

de las 10 varied.

Tabla 5: Semilla de 49 variedades de soya de producción nacional (Marcos Juárez, Provincia de Córdoba, cosecha 1976/77 - Característica de la semilla.

<u>Variedades</u>	<u>Peso/Hl</u>	<u>Peso Promedio</u> <u>/grano</u>	<u>Nº de semilla</u> <u>/g</u>	<u>Diámetro</u>	
				<u>Menor</u>	<u>Mayor</u>
<u>C. Corto</u>					
Bellatti 4p	69,6	0,18	5,7	4,8-6,4	6,7-9,8
Wayne	68,6	0,17	5,9	4,3-6,0	6,5-8,0
S.R.F. 307	70,0	0,18	5,5	6,0-7,5	6,6-7,8
Beeson	69,5	0,19	5,2	5,2-7,5	6,2-9,5
Williams	69,3	0,17	5,3	6,3-7,0	7,2-8,2
<u>C. Corto a</u>					
<u>Interm.</u>					
Kent	69,2	0,19	5,4	4,1-7,2	4,1-7,2
Cuttler 71	69,8	0,19	5,4	5,0-6,5	5,1-8,3
R.E. 450	70,0	0,19	5,2	5,2-7,0	6,3-8,4
Bellatti 263	68,4	0,17	5,8	4,8-6,4	6,7-9,8
Clark 63	69,8	0,19	5,1	5,2-7,1	5,9-8,4
<u>C. Interm.</u>					
Davis	70,4	0,20	5,0	5,1-6,8	6,5-9,8
Semmes	70,7	0,18	5,7	3,8-6,3	6,0-7,6
Prata 94	69,2	0,16	6,3	5,0-6,7	5,0-7,0
Prata 292	70,6	0,14	6,9	4,9-6,0	5,5-7,2
Ogden	69,8	0,20	4,9	5,5-6,4	6,0-8,0
Hill	68,0	0,16	6,4	5,0-6,8	5,9-7,1
Dorman	72,8	0,16	6,2	5,0-6,4	6,2-8,2
Essex	68,9	0,15	6,7	4,6-6,4	5,1-7,1
Perira Barretto	70,5	0,15	6,5	5,0-7,0	5,6-8,0
MID-10-100	70,7	0,18	5,5	4,5-7,2	6,3-8,5
Forrest 120	68,4	0,20	5,1	5,8-7,2	6,2-8,2
Forrest 52	73,8	0,17	5,8	6,0-7,5	6,0-8,0
Dare	67,7	0,15	6,8	5,1-6,5	5,2-7,1
Crest	73,2	0,17	5,8	5,4-7,0	6,9-9,0
Halesoy 321	71,5	0,20	4,9	5,9-7,8	6,0-8,3
Hampton	71,7	0,20	5,0	5,6-7,4	6,3-8,0

Tabla 5: (continuación)

<u>Variedades</u>	<u>Peso/Hl</u>	<u>Peso Promedio</u>	<u>Nº de semilla</u>	<u>Diámetro</u>	
				<u>Menor</u>	<u>Mayor</u>
<u>C. Interm.</u>					
Paraguaya	71,1	0,16	6,3	5,0-6,8	5,4-7,3
Mensoy 8	66,1	0,20	5,0	4,8-7,6	6,2-8,5
Picket 71	71,9	0,17	5,9	5,6-7,0	6,0-8,3
Tracy	71,2	0,19	5,2	5,4-7,5	5,7-7,8
Ford	71,9	0,17	5,9	4,8-7,2	5,8-8,5
Cajeme	73,9	0,18	5,5	5,7-7,6	6,1-9,2
Bacatete	71,1	0,17	5,9	4,9-7,4	5,3-8,5
Mac Nair 600	71,6	0,17	5,8	5,9-7,8	6,4-8,3
Yellow	73,2	0,18	5,7	4,5-6,0	6,4-8,0
Jackson	72,7	0,17	5,9	5,4-7,5	6,2-8,7
Wabash?	73,5	0,17	5,8	5,5-7,4	6,6-8,5
IAS 5	71,8	0,18	5,4	6,0-7,6	6,2-8,4
Lee	72,4	0,18	5,4	5,7-7,5	6,3-9,0
Bragg	70,6	0,17	5,8	4,8-6,3	7,0-8,6
Paraná	72,1	0,16	5,2	5,0-6,1	5,8-7,0
Cerrillos W 65	72,3	0,19	5,3	5,8-7,4	5,8-8,4
Mack	72,4	0,16	6,1	4,8-7,0	5,4-7,9
Hood	71,1	0,20	5,0	5,0-6,6	6,3-8,5
<u>C. Interm.</u>					
<u>e Largo</u>					
Bienville	71,4	0,17	5,9	5,5-7,2	6,8-8,8
Ranson	70,0	0,18	5,4	4,0-6,5	5,2-8,0
Cobb	69,4	0,18	5,5	4,5-6,5	5,2-8,0
Stuart	71,9	0,21	4,7	5,2-7,4	5,8-8,5
Mineira	70,2	0,20	4,9	6,0-7,5	6,4-8,8

Tabla 6: Semilla de 49 variedades de soja de producción nacional (Marcos Juárez, Provincia de Córdoba, cosecha 1976/77- Valores de humedad en semilla y contenido en aceite de extracción.

<u>Variedades</u>	<u>% de Humedad</u>	<u>% de Aceite</u>
<u>C. Corto</u>		
Bellatti 4 p	9,14	21,48
Wayne	9,32	21,54
S.R.F. 307	9,60	21,10
Beeson	9,08	21,86
Williams	9,45	21,53
<u>C. Corto a</u>		
<u>Interm.</u>		
Kent	8,96	21,98
Cuttler 71	8,81	21,12
R.E. 450	9,22	21,18
Bellatti 263	8,45	21,71
Clark 63	9,13	21,36
<u>C. Interm.</u>		
Davis	8,78	20,10
Semmes	8,77	19,00
Prata 94	8,18	21,18
Prata 292	7,97	21,92
Ogden	7,83	20,29
Hill	8,71	21,71
Dorman	8,50	20,45
Essex	8,00	20,53
Pereira Barretto	8,80	22,70
MID-10-100	8,70	22,07
Forrest 120	7,65	20,58
Forrest 52	9,07	18,50
Dare	8,95	21,74
Crest	9,26	20,31
Halesoy 321	8,66	20,63
Hampton	8,78	19,70

Tabla 6: (continuación)

<u>Variedades</u>	<u>% de Humedad</u>	<u>% de Aceite</u>
<u>C. Interm.</u>		
Paraguaya	8,98	21,31
Mensoy 8	9,09	19,73
Pickett 71	8,94	18,17
Tracy	9,27	18,36
Ford	9,32	19,30
Cajeme	8,76	17,21
Becatete	9,59	19,68
Mac Nair 600	9,47	18,85
Yellow	9,35	18,05
Jackson	9,00	20,08
Wabash ?	9,16	18,34
IAS	9,23	19,05
Lee	9,01	17,97
Bragg	8,94	18,91
Paraná	8,92	19,78
Cerrillos W 65	9,44	18,80
Mack	9,70	19,28
Hood	9,70	18,13
<u>C. Interm.</u>		
<u>a Largo</u>		
Bienville	8,45	20,39
Ranson	9,38	20,09
Cobb	9,25	19,08
Stuart	9,64	16,74
Mineira	9,40	18,34

Tabla 7: Aceites crudos de extracción de porotos de 49 variedades de soja de producción nacional (Marcos Juárez, Prov. de Córdoba, cosecha 1976/77 - Características fisicoquímicas

<u>Variedades</u>	<u>Densidad relativa 25º/4º</u>	<u>Índice de Refrac.^(a)</u>	<u>Índice de Sapon.</u>	<u>Índice de Acidez^(b)</u>	<u>Índice de Yodo^(c)</u>	<u>Insep.</u>	<u>Índice yodo Insep.</u>
<u>C. Corto</u>							
Bellatti 4p	0,9225	1,4731	190,0	1,98	135,5	1,81	113,4
Wayne	0,9191	1,4720	191,2	1,60	121,2	2,34	112,6
S.R.F. 307	0,9195	1,4719	192,1	1,87	120,4	2,05	113,4
Beeson	0,9209	1,4730	191,8	2,61	129,4	2,34	111,9
Williams	0,9204	1,4723	193,6	2,64	122,9	1,97	117,2
<u>C. Corto e Interm.</u>							
Kent	0,9200	1,4721	192,6	1,70	124,4	1,77	113,0
Cuttler 71	0,9202	1,4728	192,5	1,82	130,6	1,62	124,3
R.E. 450	0,9195	1,4728	192,4	1,65	132,8	1,33	122,1
Bellatti 263	0,9203	1,4728	192,7	1,59	127,7	1,41	120,3
Clark 63	0,9200	1,4722	192,8	1,89	124,9	2,09	122,7
<u>C. Interm.</u>							
Davis	0,9200	1,4734	193,5	1,69	131,7	1,74	116,9
Semmes	0,9206	1,4735	192,8	1,73	133,8	1,64	121,7
Prata 94	0,9201	1,4731	192,3	1,72	133,5	1,30	117,0
Prata 292	0,9209	1,4733	192,9	1,65	133,9	2,16	120,1
Ogden	0,9201	1,4737	193,1	1,36	134,4	1,23	120,6
Hill	0,9200	1,4731	192,5	2,01	130,9	2,32	120,8
Dorman	0,9191	1,4728	190,9	3,84	129,0	2,12	119,7
Essex	0,9196	1,4733	194,5	2,37	132,4	1,51	92,3
Pereira Barretto	0,9211	1,4731	193,7	1,95	132,5	1,49	119,9
MID-10-100	0,9201	1,4732	193,1	3,10	133,3	1,29	134,7
Forrest 120	0,9201	1,4729	193,4	1,94	128,1	1,26	128,6
Forrest 52	0,9216	1,4735	194,2	1,90	134,7	1,84	119,4
Dare	0,9204	1,4734	194,2	1,42	134,0	1,45	121,5
Crest	0,9207	1,4728	193,2	2,08	125,3	1,62	112,9
Halesoy 321	0,9199	1,4735	193,2	1,94	133,5	1,55	112,2

Tabla 7: (continuación)

<u>Variedades</u>	<u>Densidad relativa 25º/4º</u>	<u>Indice de Refrac. (a)</u>	<u>Indice de Sapon.</u>	<u>Indice de Acidez (b)</u>	<u>Indice de Yodo</u>	<u>Insap.</u>	<u>Indice yodo Insap.</u>
<u>C. Interm.</u>							
Hampton	0,9192	1,4731	193,3	1,70	134,5	1,41	116,5
Paraguaya	0,9233	1,4729	193,1	2,13	128,1	1,44	114,9
Mensoy 8	0,9190	1,4730	193,3	2,28	127,2	1,52	109,6
Pickett 71	0,9187	1,4728	191,6	1,45	132,1	1,29	123,4
Tracy	0,9183	1,4721	192,9	2,08	121,0	1,35	116,8
Ford	0,9226	1,4732	193,4	2,17	132,3	1,36	121,2
Cajeme	0,9170	1,4729	192,6	1,44	131,6	0,97	132,7
Bacatete	0,9212	1,4730	193,3	1,95	129,4	1,20	122,0
Mac Nair 600	0,9203	1,4733	193,4	1,46	132,9	1,30	115,6
Yellow	0,9205	1,4730	193,2	1,78	130,9	1,50	112,8
Jackson	0,9209	1,4734	193,5	1,69	133,2	1,37	123,2
Wabash ?	0,9211	1,4732	193,2	1,65	132,3	1,38	170,9
IAS 5	0,9208	1,4730	194,6	1,89	129,5	1,77	129,3
Lee	0,9189	1,4728	193,9	1,61	129,9	1,61	135,0
Bragg	0,9204	1,4736	193,4	1,92	134,3	1,93	132,1
Paraná	0,9197	1,4729	194,4	1,70	130,2	1,30	142,1
Cerrillos W 65	0,9200	1,4734	194,2	1,99	133,8	1,91	130,9
Mack	0,9192	1,4729	192,6	2,07	128,5	1,53	133,7
Hood	0,9196	1,4730	192,1	1,43	132,7	1,74	110,2
<u>C. Interm. a largo</u>							
Bienville	0,9206	1,4737	192,4	1,66	134,1	1,81	119,9
Ranson	0,9200	1,4731	191,6	1,65	131,4	1,75	116,1
Cobb	0,9216	1,4735	191,7	1,05	134,7	1,43	116,2
Stuart	0,9218	1,4732	192,6	1,45	131,6	1,57	118,0
Mineira	0,9214	1,4739	193,6	1,27	135,2	2,09	120,5

(a) corresponde a 25°

(b) Tanto el Ind. de Sap. como el N de Acidez están expresados en mgKOH/g de aceite

(c) Wijs

Tabla 8: Aceites crudos de extracción de porotos de 49 variedades de soja de producción nacional (Marcos Juárez, Prov. de Córdoba, cosecha 1976/77)- Composiciones ácidas CGL (% de ácidos totales)

<u>Variedades</u>	<u>16:0</u>	<u>18:0</u>	<u>18:1</u>	<u>18:2</u>	<u>18:3</u>	<u>I Yodo</u> <u>(ácidos tot. (aceite</u> <u>cal.))</u>	<u>I Yodo</u> <u>(aceite</u> <u>Det.))</u>	<u>I Yodo</u> <u>(aceite</u> <u>cal.))</u>
S.R.F. 307	11,0	5,1	31,8	47,3	4,8	127,3	120,4	120,6
Tracy	11,2	2,9	34,3	45,8	5,8	129,1	121,0	121,7
Williams	11,1	4,1	31,0	49,1	4,7	129,6	122,9	122,7
Wayne	11,2	4,2	29,2	50,9	4,5	130,7	121,2	123,6
Kent	10,8	3,6	30,0	50,4	5,2	132,4	124,4	125,0
Crest	11,9	3,7	27,6	50,5	6,3	133,4	125,3	126,0
Lee	12,8	2,5	25,6	54,4	4,7	134,4	129,9	127,6
Mack	14,5	1,7	23,2	56,2	4,4	134,5	128,5	127,1
Clark 63	10,5	4,4	27,1	52,2	5,8	134,7	124,9	126,9
Dorman	13,7	2,1	24,9	54,2	5,1	135,4	129,0	128,3
Forrest 120	10,7	2,9	27,9	53,2	5,3	135,9	128,1	128,0
Bellatti 263	11,2	3,8	25,9	52,6	6,5	136,3	127,7	128,4
Beeson	11,3	4,1	24,1	54,9	5,6	136,4	129,4	129,3
Paraguaya	12,4	2,6	24,9	53,9	6,2	136,9	128,1	128,9
Yellow	10,9	2,7	24,7	58,0	3,7	137,4	130,9	129,5
Hill	13,5	2,0	21,5	58,0	5,0	138,0	130,9	131,0
Mensoy 8	11,4	3,0	25,4	53,4	6,8	138,1	127,2	130,0
IAS 5	12,2	2,8	23,1	56,2	5,7	138,1	129,5	130,7
Paraná	12,9	2,8	22,0	56,1	6,2	138,3	130,2	130,5
Cuttler 71	10,6	3,5	24,0	55,7	6,2	139,4	130,6	131,4
Pereira Barretto	12,3	2,5	22,2	56,8	6,2	139,7	132,5	131,7
Davis	11,6	2,6	23,1	56,8	5,9	139,7	131,7	131,9
Bacatete	11,4	2,7	23,4	56,1	6,4	140,0	129,4	131,5
Ranson	10,9	2,7	23,9	56,5	6,0	140,2	131,4	132,4
Stuart	11,4	2,8	24,0	54,3	7,5	140,3	131,6	132,3
Jackson	11,9	2,9	21,3	57,8	6,1	140,4	133,2	132,6
Essex	11,9	2,8	22,0	56,5	6,8	140,7	132,4	132,3
Cajeme	11,7	2,7	21,9	57,5	6,2	140,7	131,6	132,9

Tabla 8: (continuación)

<u>Variedades</u>	<u>16:0</u>	<u>18:0</u>	<u>18:1</u>	<u>18:2</u>	<u>18:3</u>	<u>I Yodo</u> <u>(ácidos tot. cal.)</u>	<u>I Yodo</u> <u>(aceite det.)</u>	<u>I Yodo</u> <u>(aceite cal.)</u>
Ford	12,2	3,1	21,0	56,4	7,3	140,9	132,3	132,7
Hood	12,6	2,9	20,0	57,8	6,7	140,9	132,7	132,8
R.E. 450	10,3	3,3	23,3	56,8	6,3	141,0	132,8	132,6
Bellatti 4 p	11,3	3,4	22,2	55,6	7,5	141,1	133,5	133,2
Pickett 71	11,2	2,9	23,1	55,4	7,4	141,3	132,1	132,9
Dare	12,6	2,4	20,6	57,6	6,8	141,4	134,0	133,3
MID-10-100	11,0	2,7	22,5	57,4	6,4	141,6	133,3	133,4
Halesoy 321	13,1	2,6	19,0	58,3	7,0	141,7	133,5	133,5
Prata 292	12,8	3,0	19,0	58,1	7,1	141,7	133,9	134,3
Prata 94	12,6	2,7	19,7	58,0	7,0	141,8	133,5	133,3
Bragg	11,6	3,5	20,3	57,4	7,2	141,8	134,3	134,5
Wabash ?	12,1	2,1	21,9	56,8	7,1	141,9	132,3	134,2
Bienville	11,2	2,4	21,7	58,3	6,4	142,3	134,1	134,5
Cerrillos W 65	12,8	2,6	18,7	59,0	6,9	142,5	133,8	135,0
Mac Nair 600	10,5	3,1	21,7	58,2	6,5	142,6	132,9	134,0
Semmes	11,7	2,7	20,5	58,9	6,2	143,0	133,8	134,9
Hampton	12,1	2,2	20,5	57,6	7,6	143,5	134,5	135,0
Forrest 52	12,0	2,3	19,6	59,3	6,8	143,5	134,7	135,4
Cobb	10,9	2,7	21,6	57,3	7,5	143,6	134,7	135,2
Ogden	11,1	1,8	20,8	59,9	6,4	144,6	134,4	135,6
Mineira	11,3	1,4	20,7	59,6	7,0	145,6	135,2	137,8

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 12

Ancho: 70

Descripción:

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

Tabla 10: Aceites crudos de extracción de poroto de soja de 49 variedades de producción nacional (Marcos Juárez, Prov. de Córdoba, cosecha 1976/77) - Contenido en componentes menores

	<u>ESTEROLES TOTALES</u>	<u>FOSFORO LIPIDICO</u>	<u>TOCOFEROLES TOTALES</u>
	mg %g	mg %g (fact.31,7) g%g	mg % g
BELLATI 4 P	387	75.5 (2,39)	105.5
SRF 307	433	68.9 (2,18)	81.2
BEÉSON	469	72.5 (2,30)	107.5
RE 450	507	47.5 (1,51)	91.0
KENT	450	51.5 (1,63)	94.5
BELLATI 263	394	57.0 (1,81)	110.4
FORREST 52	473	61.0 (1,93)	129.2
TRACY	477	73.5 (2,33)	129.6
PARAGUAYA	486	68.5 (2,17)	131.9
MINEIRA	460	56.0 (1,78)	143.9
RANSON	398	56.0 (1,78)	125.3
BIENVILLE	454	64.0 (2,03)	156.0

Tabla 11: Aceites crudos de extracción de poroto de soja de 49 variedades de producción nacional (Marcos Juárez, Prov. de Córdoba, cosecha de 1976/77) - Composición en esteroides (% de Esteroides totales).

<u>VARIETADES</u>	<u>COLESTEROL</u>	<u>CAMPESTEROL</u>	<u>STIGMASTEROL</u>	<u>SITOSTEROL</u>
BELLATI 4 P	0.5	22.0	19.7	56.8
SRF 307	0.2	22.6	27.1	48.5
BEESON	0.3	18.3	22.0	58.0
RE 450	0.4	21.6	19.7	57.3
KENT	0.4	21.9	23.4	53.1
BELLATTI 263	0.4	23.2	24.2	51.2
FORREST 52	0.4	24.0	16.6	57.5
TRACY	0.2	13.4	13.4	72.0
PARAGUAYA	0.3	20.5	18.5	58.0
MINEIRA	0.5	23.7	19.4	54.6
RANSON	0.4	21.3	19.7	57.3
BIENVILLE	0.3	22.4	18.2	57.2

Tabla 12: Aceites crudos de extracción de poroto de soja de 49 variedades de producción nacional (Marcos Juárez, Prov. de Córdoba, cosecha 1976/77) - Ensayos de bromación en éter etílico, rendimiento en polibromuros insolubles y composiciones acídicas de los glicéridos involucrados en la precipitación.

*	Hampton		Yellow		Clark 63		IAS 5		Dorman		Cobb	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
<u>r-14:0</u>	0,3	-	0,2	-	0,1	-	0,3	-	0,4	-	0,3	-
<u>14:0</u>	0,5	-	0,2	-	0,3	-	0,3	-	0,3	-	0,3	-
<u>r-15:0</u> +												
<u>14:1</u>	0,6	-	0,3	-	vest	-	vest	-	vest	-	vest	-
<u>15:0</u>	0,2	-	0,1	-	0,1	-	0,1	-	0,1	-	0,1	-
<u>r-16:0</u> +												
<u>15:1</u>	1,0	-	0,4	-	0,1	-	vest	-	0,1	-	vest	-
<u>16:0</u>	8,5	12,1	5,6	10,9	5,3	10,5	7,2	12,2	5,2	13,7	5,4	10,9
<u>16:1</u>	2,7	-	1,3	-	0,4	-	1,2	-	0,7	-	0,7	-
<u>17:0</u>	0,5	-	0,2	-					0,2	-	0,2	-
<u>17:1</u>	0,5	-	vest	-	0,7	-	0,8	-	vest	-	0,1	-
<u>18:0</u>	3,9	2,2	2,1	2,7	3,2	4,4	2,6	2,8	4,9	2,1	1,9	2,7
<u>18:1</u>	8,9	20,5	7,6	24,7	8,2	27,1	8,2	23,1	8,4	24,9	6,9	21,6
<u>18:2</u>	24,8	57,6	28,7	58,0	26,1	52,2	26,6	56,2	24,4	54,2	24,7	57,3
<u>18:3</u>	47,6	7,6	53,3	5,8	55,5	5,8	52,7	5,7	55,3	5,1	59,4	7,5
<u>Ind. Yodo</u>												
<u>ac. tot.</u> (calc)	185,4	143,5	205,3	137,4	206,8	134,7	200,8	138,1	203,6	135,4	214,1	143,6
Rend. (g pp. %g ac.	0,39		0,47		0,45		0,24		0,38		0,28	

(*) I- Comp. acídica (% de ácidos tot.) de los glicéridos aislados por debromación de los polibromuros.

(*)II- Comp. acídica de los aceites crudos.

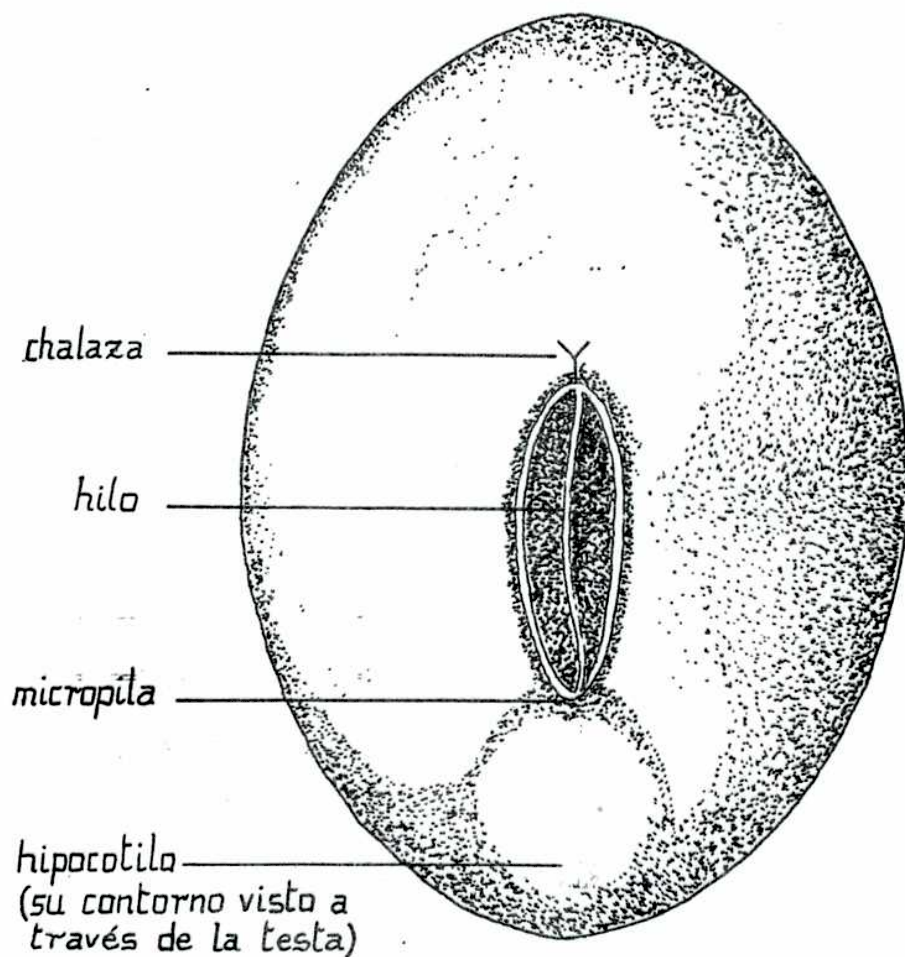


Fig. 1: Semilla vista con el hilo de frente (dibujo del natural)
 tomada de la "Enciclopedia Argentina de Agricultura y Jardinería"
 2^{do} ed., Tomo II, fascículo 12-14, "La Soja, cultivo, mejora-
miento, comercialización, uso", Edit, Acme S.A.C.I., Bs. As.,
 1977 (C. Resnusi y A. Pascale)

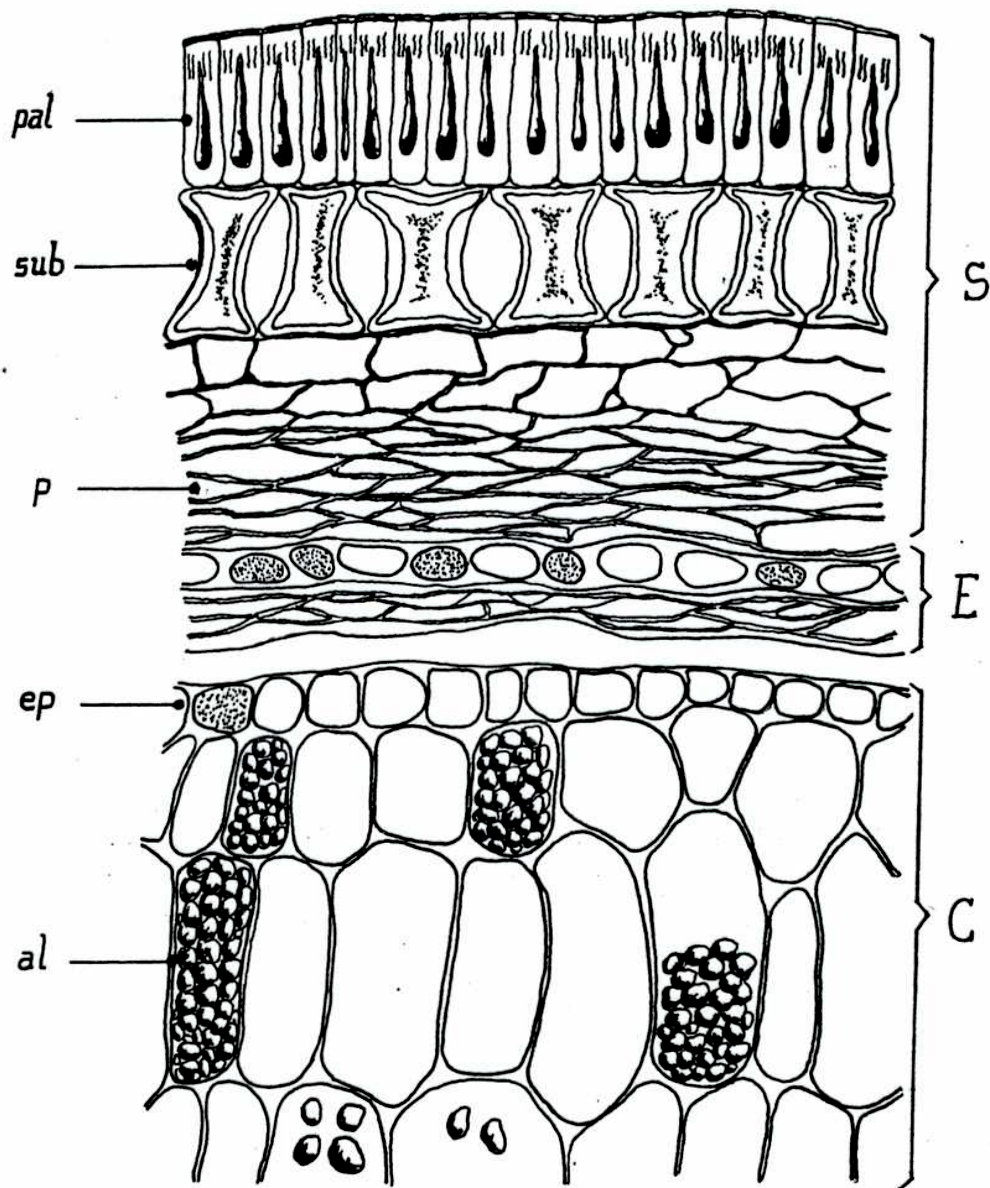


Fig. 2: Corte longitudinal de la semilla de soja - S espermoderma; pal células empalizadas con 1 línea de luz, sub subepidermi, p parénquima, E endosperma, C cotiledon, ep epiderma externo al grano dealeurona(A.L. Winton y K.B. Winton).

Tomada de: "The Structure and Composition of Foods" vol. I. Wiley and Sons Inc., N. York, 1932, pág. 512.

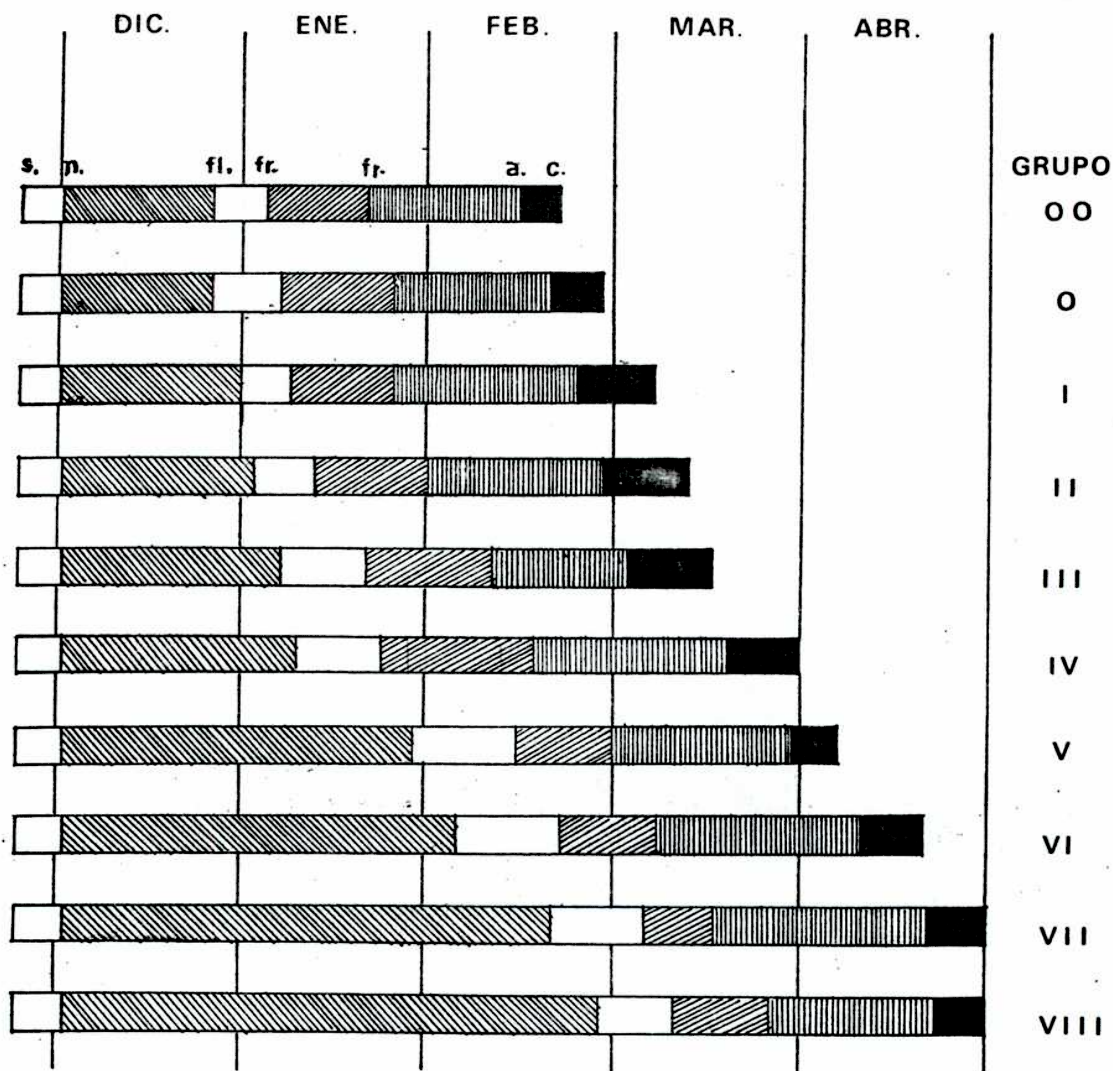


Fig. 3: Comportamiento fenológico promedio de tres cultivares de cada uno de los grupos de maduración en soja en una fecha normal de siembra para Bs.As. (período 1962/63-1971/72) s=siembra; n=nacimiento; fl=floración; fr=fructificación; a=amarilleo de las hojas; y c=caída de las hojas.

Tomada de la "Enciclopedia Argentina de Agricultura y Jardinería", 2da. ed., Tomo II, fascículo 12-14, "La soja, cultivo, mejoramiento, comercialización, uso", Edit. Acme S.A.C.I., Bs.As., 1977 (C. Resnusi y A. Pascale)

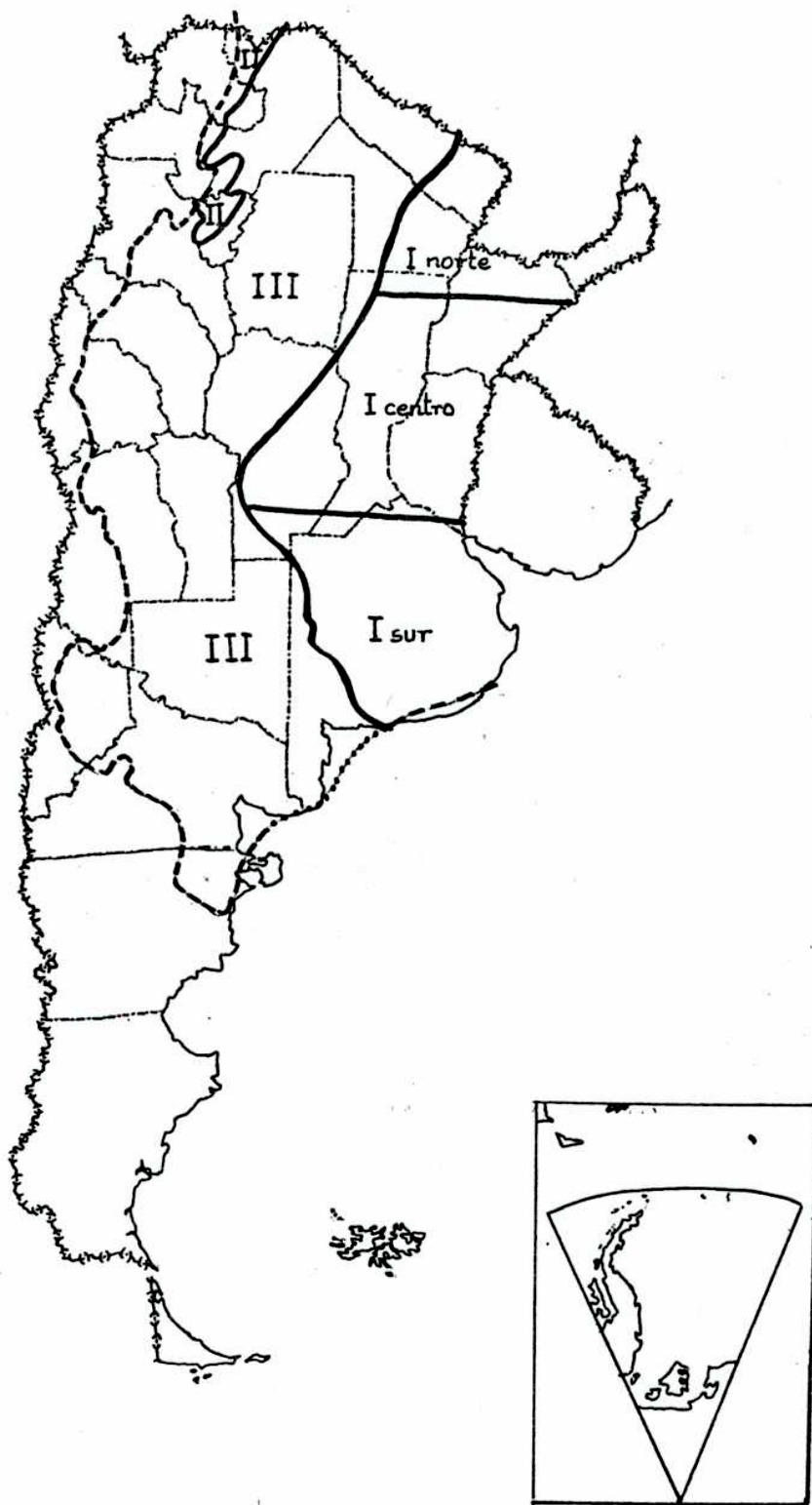


Fig. 4: Areas para el cultivo de la soja en la Argentina.
 Tomada de la "Enciclopedia Argentina de Agricultura y Jardinería"
 2da. ed., Tomo II, fascículo 12-14, "La Soja, cultivo, mejoramiento,
 comercialización, uso", Edit. Acme S.A.C.I., Bs.As. 1977,
 (C. Resnusi y A. Pascala).

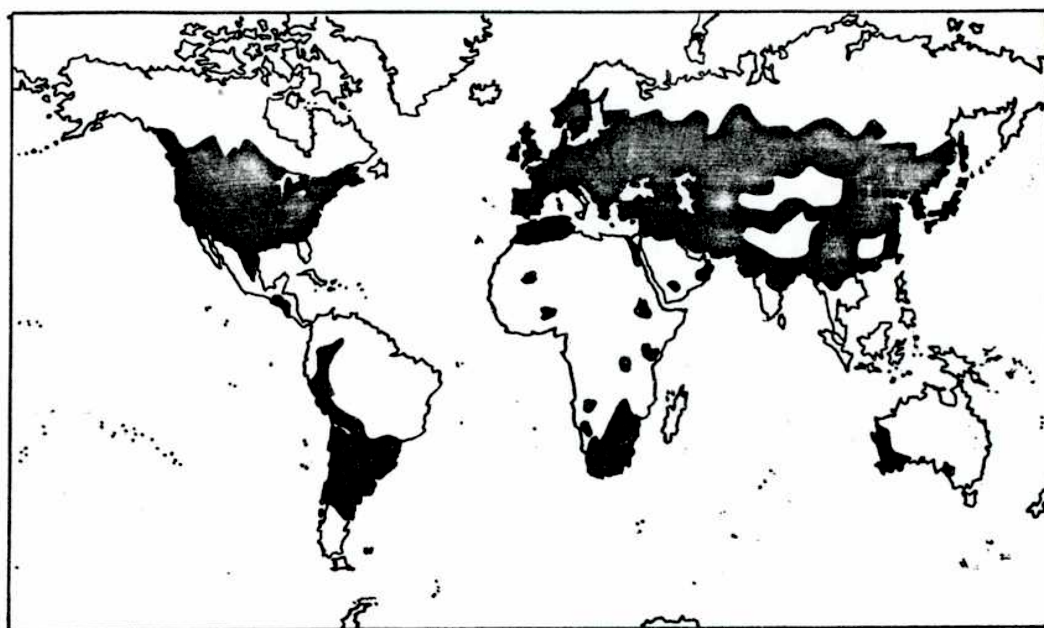


Fig. 5: Distribución geográfica del cultivo de trigo en el mundo.
Tomada de la "Enciclopedia Argentina de Agricultura y Jardinería"
2da. ed., Tomo II, fascículo 12-14, "La Soja, cultivo, mejoramiento, comercialización, uso", Edit. Acme S.A.C.I., Bs.As. 1977,
(C. Resnusi y A. Pascale).

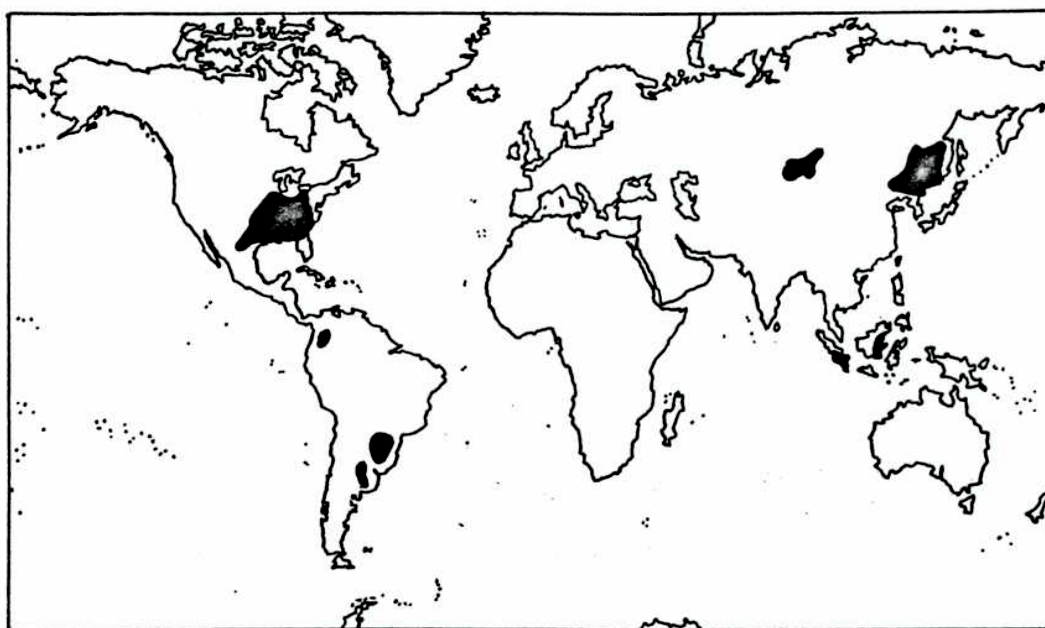


Fig. 6: Distribución geográfica del cultivo de soja en el mundo
Tomada de la "Enciclopedia Argentina de Agricultura y Jardinería"
2da. ed., Tomo II, fascículo 12-14, "La Soja, cultivo, mejoramiento,
comercialización, uso", Edit. Acme S.A.C.I., Bs.As. 1977,
(C. Resnusi y A. Pascale).

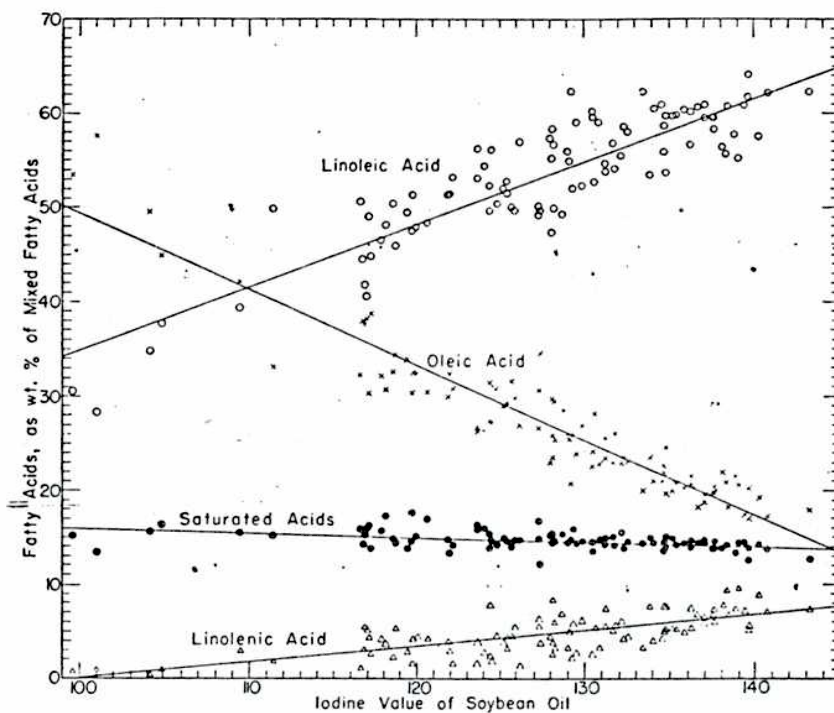


Figure 15-11. Compositions of fatty acids of soybean oils from 94 samples of soybeans, representing several varieties grown in different locations and crop years. Oils were extracted from beans in the laboratory, with petroleum ether. Saturated acids determined by low-temperature crystallization from solvent. Other acids by I.V. and T.V. Data of Scholfield and Bull.²¹⁶

Fig. 7: Tomada de: "Vegetable Fats and Oils", American Chemical Society Monograph Series, Reinhold Publ. Corp. N. York, 1954 (E. Eckey)

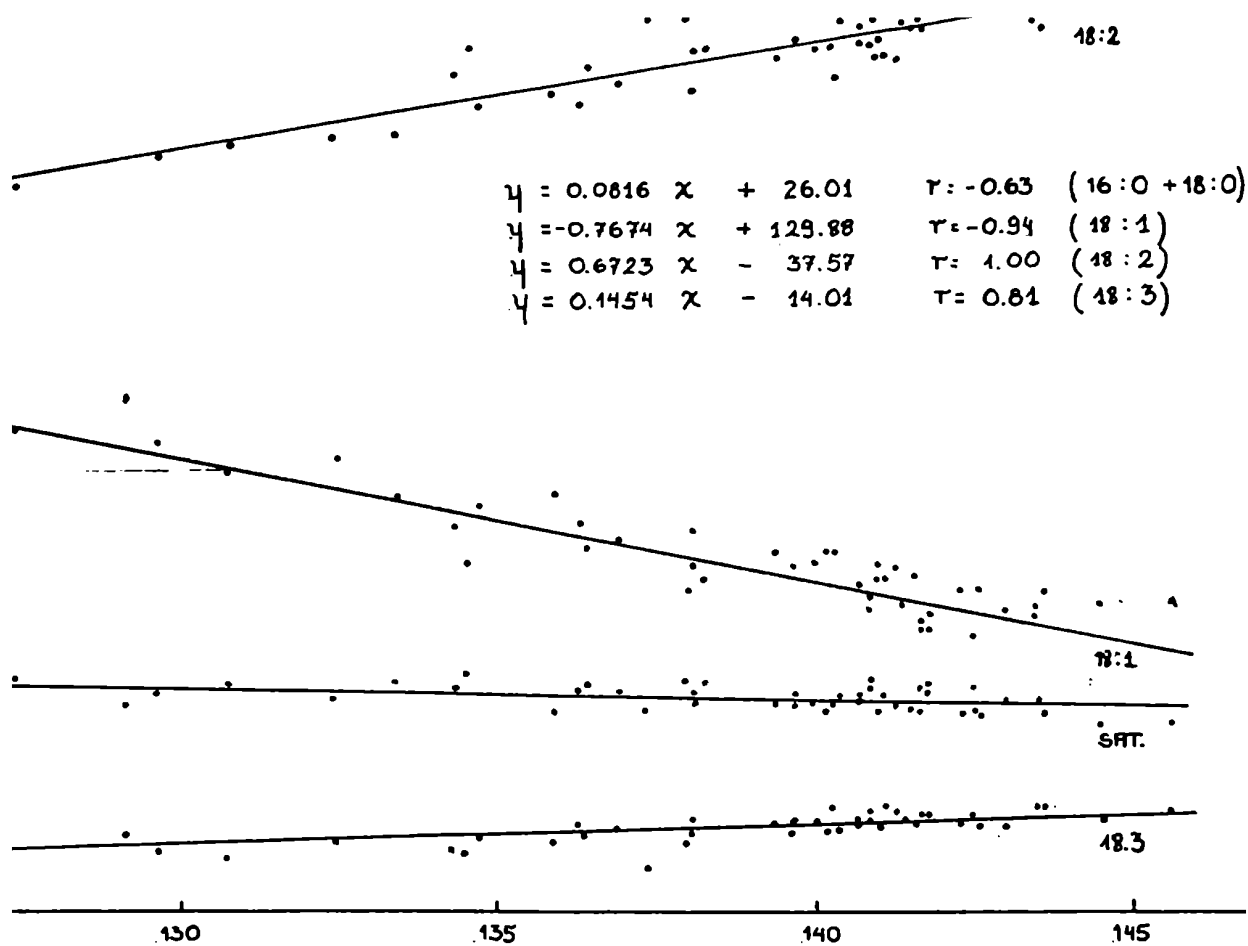


Fig. 8: Aceites crudos de extracción de porotos de 49 variedades de soja de producción nacional - Relaciones entre valores de composición acídica de ácidos saturados (16:0 + 18:0), oleico (18:1), linoleico (18:2) y linolénico % (18:3) con los de índices de yodo de los ácidos totales (calc.)

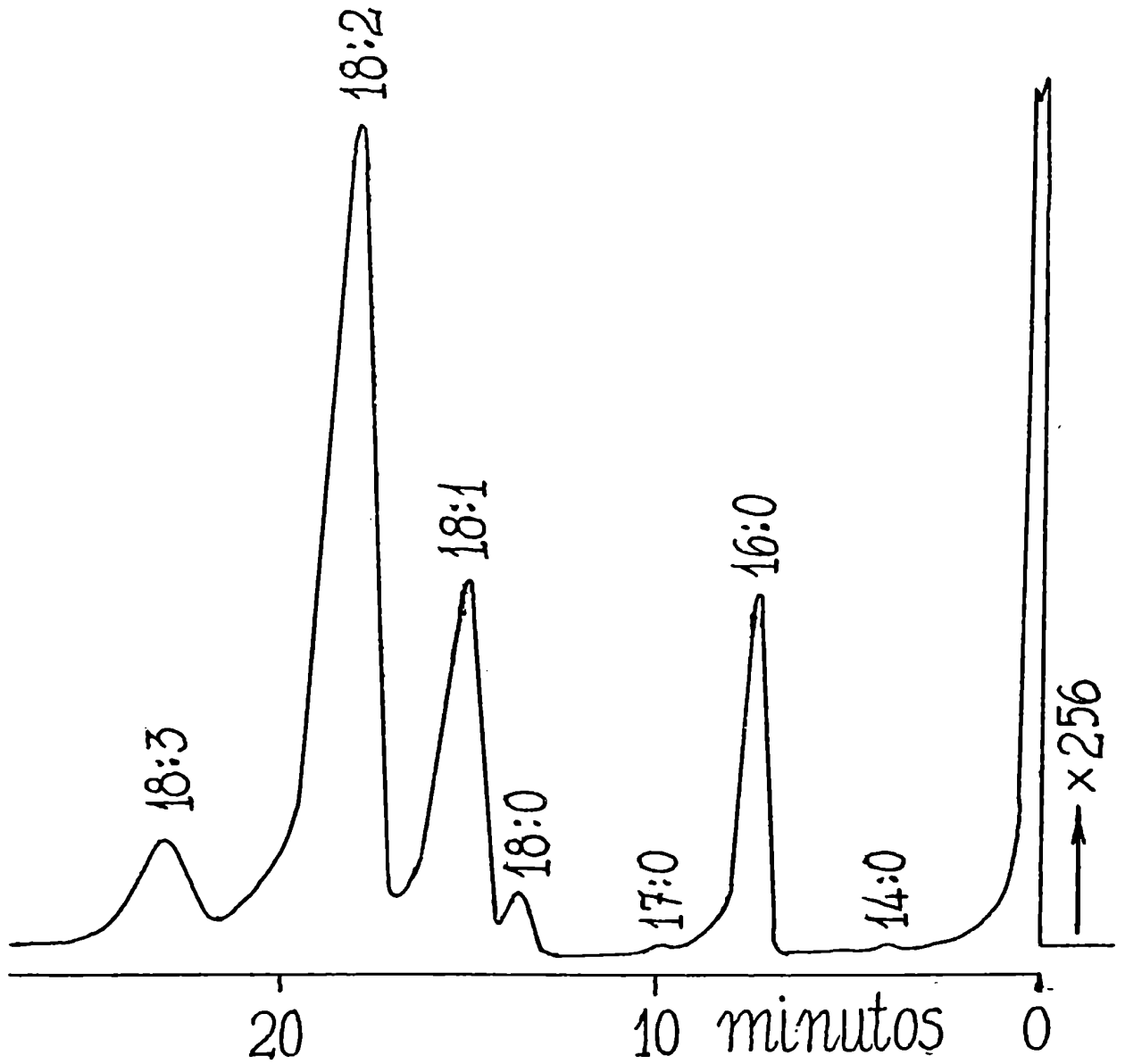


Fig. 9: Aceite de semilla de soja de la var. Yellow (Marcos Juárez, INTA, Córdoba, cosecha 1976/77)- Cromatografía gas-líquido de los ésteres metílicos de los ácidos totales.

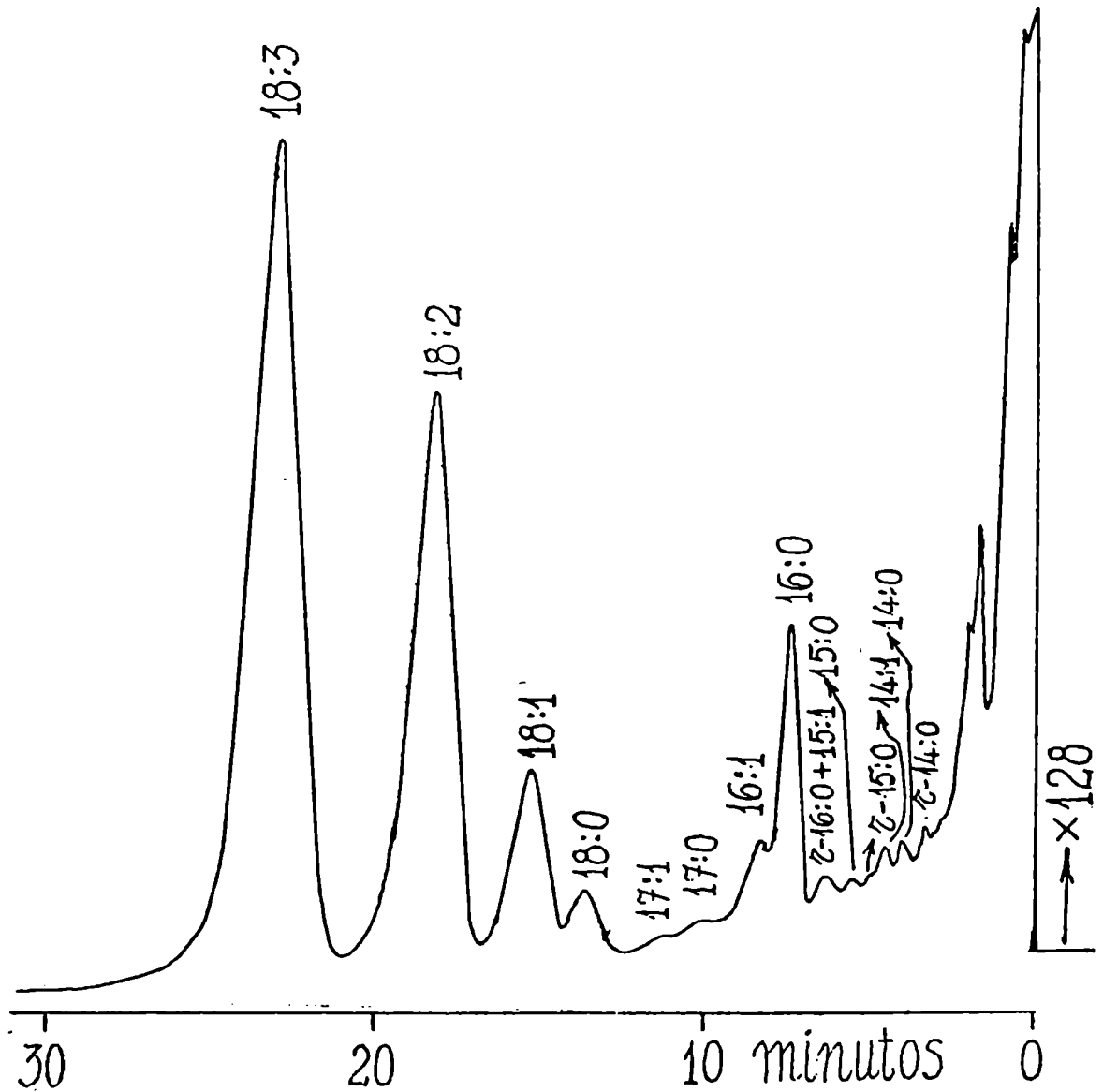


Fig. 10: Aceite de semilla de soja de la var. Yellow (Marcos Juárez, INTA, Córdoba, cosecha 1976/77- Ensayos sobre bromoderivados insolubles en éter etílico a 0°C. Cromatografía gas líquido de los ésteres metílicos de los ácidos totales de los glicéridos involucrados en la precipitación de polibromuros.

BIBLIOGRAFIA

Bibliografía

1. M.J. Dimitri y L.R. Parodi, "Enciclopedia Argentina de Agricultura y Jardinería", 2^{da}. ed., Edit. Acme S.A.C.I., 1971, pág. 526.
2. C. Remusi y A. Pascale, "Enciclopedia Argentina de Agricultura y Jardinería", 2^{da}. ed., tomo II, Fascículo 12-14, "La Soja, cultivo, mejoramiento, comercialización, uso", Edit. Acme S.A.C.I., Bs. As., 1977, pág. 3-19.
3. A.L. Winton y K.B. Winton, "The Structure and Composition of Foods" vol.I, "Cereals, Starch, oil seeds, nuts, oils forage plants, Wiley and Sons Inc., N. York, 1932, pág 512.
4. E. Eckey, "Vegetables Fats and Oils", American Chemical Society Monograph Series, Reinhold Publ. Corp., N. York, 1954, pág. 504-519.
5. Anónimo, "Informaciones sobre Grasas y Aceites", 15, 79, (1977).
6. H. Saumell, Publ. Clarín (13/10/79).
7. J.L. Cartter y T.H. Hoper, U.S. Dept. Agr. Tech. Bull. 787, 66, (1942)
8. O.H. Alderks, J. Am. Oil Chem. Soc., 26, 126, (1949).
9. E.W. Meyer, "Soybean Flours and Grits", 3rd International Congress of Food Science and Technology, 235, Washington, D.C., (1970).
10. R.L. Kellor, J. Am. Oil Chem. Soc., 51, 77A, (1974).
11. J.J. Rackis, J. Am. Oil Chem. Soc., 51, 166A, (1974).
12. J.J. Rackis, D.H. Honing, D.J. Sessa y F.R. Steggerda, J. Agr. Food Chem., 18, 977, (1970).
13. J.E. Liener, J. Am. Oil Chem. Soc., 56, 121, (1979).
14. N.J. Wolf, J. Am. Oil Chem. Soc., 54, 112A (1977).
15. E. Linder. "Toxicología de Alimentos", Ed. Acribia, 1978, pág. 10.
16. A.A. Klose, B. Hill y H.L. Tevold, Food Technol. (Chicago), 2, 20 (1948).
17. F.G. Dollear, Oil and Soap, 17, 120, (1940).
18. C.R. Scholfield y W.C. Bull, Oil and Soap, 21, 87, (1944).
19. J.C. Cowan, J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 344, (1976).
20. R.A. Carr, J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 347, (1976).
21. M.K. Schwitzer, "Margarine and other food fats", Interscience Publishers Inc., N. York, 1956, pág 148.
22. W. Van Nieuwenhuyzen, J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 425 (1976).
23. P.M. Scocca, J. Am. Oil Chem. Soc., 53, 428 (1976).

24. FAO/OMS Informe N 35 sobre "Normas de Identidad y Pureza de los Aditivos. Alimentarios y Evaluaciones de su Toxicidad. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Roma, 1964, pág. 165.
25. A.E. Bailey, Oil and Soap, 23, 55 (1946).
26. J.G. Armstrong y W.D. Mc Farlane, Oil and Soap, 21, 322 (1944).
27. W.G. Bickford, Oil and Soap, 18, 95 (1941).
28. H.E. Robinson y H.C. Black, Ind. Eng. Chem., 37, 217 (1945).
29. T.H. Smouse, J. Am. Oil Chem. Soc., 56, 747A (1979).
30. T.H. Smouse y S.S. Cheng, J. Am. Oil Chem. Soc., 44, 509 (1967).
31. M.M. Durkee, Ind. Eng. Chem., 28, 898 (1936).
32. C. Golumbic, A.I. Schepartz y B.F. Daubert, Oil and Soap, 23, 380 (1946).
33. H.J. Dutton, A.W. Schwab, H.A. Moser y J.C. Cowan, J. Am. Oil Chem. Soc., 26, 441 (1949).
34. C. Martin, A.I. Schepartz y B.F. Daubert, J. Am. Oil Chem. Soc., 25, 113 (1948).
35. R.J. Stapf y B.F. Daubert, J. Am. Oil Chem. Soc., 27, 374 (1950).
36. F.K. Kawahara y H.J. Dutton, J. Am. Oil Chem. Soc., 29, 372 (1952).
37. H. von Pezold, Tette, Seifen, Anstrick, 10, 1018 (1959).
38. G. Hoffmann, J. Am. Oil Chem. Soc., 38, 1 (1961).
39. G. Hoffmann, J. Am. Oil Chem. Soc., 38, 31 (1961).
40. S.S. Chang, J. Am. Oil Chem. Soc., 38, 669 (1961).
41. S.S. Chang, J.M. Brobst, H. Tai y C.E. Ireland, J. Am. Oil Chem. Soc., 38, 671 (1961).
42. B.D. Mookherjee and S.S. Chang, J. Am. Oil Chem. Soc., 40, 232 (1963).
43. T. Kawada, R.G. Krishnamurthy, B.D. Mookberjee y S.S. Chang, J. Am. Oil Chem. Soc., 44, 131 (1967).
44. E.S. Gould, "Mechanism of Structure in Organic Chemistry", Holt, Rinchart and Winston, N. York, 1959, pág. 708.
45. W.O. Lundberg, "Autoxidation and Antioxidants", vol.1, Interscience Publishers, Inc., N. York, 1961, pág. 198.
46. T. Kawada, B.D. Mookherjee y S.S. Chang, J. Am. Oil Chem. Soc., 43, 237 (1966).
47. B.D. Mookherjee, R.E. Decky y S.S. Chang, J. Agr. Food Chem., 13, 131 (1965).

48. A. Silveira Jr., Y Masuda y S.S. Chang, J. Am. Oil Chem. Soc., 42, 85 (1965).
49. T.H. Smouse, B.D. Mookherjee y S.S. Chang, Chem and Ind., 87, 1301 (1965).
50. Ch. Tangtto, M.S. Smagula y S.S. Chang, J. Am. Oil Chem. Soc., 55, 233 (1978).
51. R.T. Holman y O.C. Elmer, J. Am. Oil Chem. Soc., 24, 127 (1947).
52. S.S. Chang, J. Am. Oil Chem. Soc., 56, 908 A (1979).
53. H.J. Dutton, C.D. Evans y J.C. Cowan, ver H.W. Schultz, "Symposium on Food: Lipids and their oxidation", The Avi Publ. Co., Inc., Westport, Connecticut, U.S.A., (1962), pág. 220.
54. H.W. Lemon, Can. J. Research, 34, 25F (1947).
55. D. Rebello y B.F. Daubert, J. Am. Oil Chem. Soc., 28, 183 (1951)
56. J.G. Williard y M.L. Martinez, J. Am. Oil Chem. Soc., 38, 282 (1961)
57. D.R. Merker y L.C. Brown, J. Am. Oil Chem. Soc., 33, 141 (1956).
58. B.F. Daubert y L.J. Filler, Oil and Soap, 22, 299 (1945).
59. K.F. Mattil, Oil and Soap, 22, 213 (1945).
60. W.H. Goss, Oil and Soap, 23, 241 (1946).
61. W.L. Daviss y E. Gill, J. Soc. Chem. Ind., 55, 141 (1936).
62. R.W. Howell, C.A. Brim y R.W. Brinne, J. Am. Chem. Soc., 49, 30 (1972).
63. P. Cattáneo, G. Karman de Sutton, N.C. Constanzo, M.H. Bertoni y J.M. Canal, Anales Asoc. Quím. Argentina, 49, 192 (1961), Rev. Argentina Grasas y Aceites, 3, 7 (1961).
64. P. Cattáneo, G. Karman de Sutton, J.A. Burguete, M.H. Bertoni y N.H. Di Tomaso, Anales Asoc. Quím. Argentina, 48, 169 (1960), Rev. Argentina Grasas y Aceites, 2, 87 (1960).
65. P. Cattáneo y G. Karman de Sutton, Anales Asoc. Quím. Argentina, 46, 96 (1958), 46, 179 (1958).
66. P. Cattáneo, G. Karman de Sutton, M.H. Bertoni y J.C. Gómez Artero, Anales Asoc. Quím. Argentina, 54, 101 (1966).
67. G. Karman de Sutton, M.H. Bertoni, S.A. Longò y P. Cattáneo, Anales Asoc. Quím. Argentina, 54, 79 (1966).
68. G. Karman de Sutton, M.H. Bertoni y P. Cattáneo, Anales Asoc. Quím. Argentina, 54, 89 (1966).

69. G. Karman de Sutton, M.H. Bertoni y H. Forchieri, Anales Asoc. Quim. Argentina, 58, 313 (1970).
70. G. Karman de Sutton, M.H. Bertoni, J.A. Abilbolt, J.M. Denett y P. Cattaneo, Anales Asoc. Quim. Argentina, 53, 87 (1965).
71. M.H. Bertoni, G. Karman de Sutton y P. Cattáneo, Anales Asoc. Quim. Argentina, 55, 257 (1967).
72. R.C.A. Lago, A.T.B. de Castro y Magahaes, Pesq. agropec. Bras., 13, 1, (1978).
73. N.V. Vorobiev, Sb. Rab. Maelick Enfiromaeluk Keel't, 1, 36, (1966), C.A. 68: 27526 a.
74. W.S. Chu y V.L. Sheldon, J. Am. Oil Chem. Soc., 56, 71 (1979)
75. G.F. Spencer, S.F. Herb y P.J. Gormisky, J. Am. Oil Chem. Soc., 54, 94 (1976).
76. L.A. Zaputovich (becario O.E.A.) Plan multinacional de Química. Comunicación privada.
77. C. López López (becario O.E.A.) Plan multinacional de Química. Comunicación privada.
78. M. de la Paz (becario O.E.A.) Plan multinacional de Química. Comunicación privada.
79. J. Silva Lara (becario O.E.A.) Plan multinacional de Química. Comunicación privada.
80. J.O. Bouzas, M.H. Bertoni y P. Cattáneo. Comunicación privada.
81. G.R. List, A.J. Heackin, C.D. Evans, L.T. Black y T.L. Mounts. J. Am. Oil Chem. Soc., 55, 521 (1978).
82. W. Lange, J. Am. Oil Chem. Soc., 27, 414 (1950).
83. G.O. Zaragoza, Tesis, Fac. de Ciencias Exactas y Naturales, UBA (1978).
84. D. Kritchevsky y S.A. Tepper, Clin. Chem., 25, 1464 (1979).
85. J.A. Svoboda, M.J. Thompson, T.C. Elden y W.E. Robins, Lipids, 9, 752 (1974).
86. M.W. Dicke, "Vitamin E Content of Food and Feeds for Human and Animal Consumption" Agric. Exp. Station University of Wyoming Laramie U.S.A. pág. 54 (1965).
87. O. Hohner y C.A. Mitchel, Analist, 23, 315 (1898); Allen's Comercial Organic Analysis, vol II, J. and A. Churchill, London, 1924, pág. 29

88. V.C. Mehlenbacher, "The Analysis of Fats and Oils", The Gerrard Press Publ. Champaign, Ill, 1960, pág. 592.
- 89 M.H. Bertoni y P. Cattáneo, Anales Asoc. Quim. Argentina, 47, 52 (1959)
90. G.R. Bartlet, J. Biol. Chem., 234, 466 (1969).
91. M.S. Vigo, Tesis, Fac. de Ciencias Exactas y Naturales, UBA (1972).
92. T.P. Hilditch y P.N. Williams, "The Chemical Constitution Natural Fats". Chapman and Hale 4^{ta} ed., London, 1964, pág. 688.
93. H.E. Longenecker, J. Soc. Chem. Ind., 56, 199T (1939).
94. E. Fedeli, A. Lanzani, P. Capella y G. Jacini, J. Am. Oil Chem. Soc., 43, 254 (1966).
95. FAO/OMS, Comite del Codex sobre Grasas y Aceites CX/FO, 74-11, enero 1974- Documento sobre determinación de esteroides en aceite de olica.
96. G.N. Catravas, Compt. Rend. Acad. Sci., 237, 1250 (1953).
97. R.E. Worthington y K.T. Halley, J. Am. Oil Chem. Soc., 44, 515 (1967)

A large, stylized handwritten signature in black ink, possibly reading 'A. Bertoni'.A smaller handwritten signature in black ink, possibly reading 'García'.