

Conferencia del Académico de Número

Dr. PEDRO CATTANEO

Desaturación oxidativa y ácidos ciclopropénicos

El sitial N° 29 que me ha sido asignado fue ocupado por dos Académicos: el doctor Federico Sivori, designado en 1926 y fallecido en 1958 y por el doctor Alejandro C. Baudou incorporado en 1964 y fallecido en 1985.

El doctor Federico Sivori egresó de la Facultad de Agronomía y Veterinaria de la Universidad Nacional de La Plata en 1892 como Médico Veterinario. Fue Profesor ad-honorem de Anatomía Descriptiva y Comparada, Anatomía General, Topográfica y de Inspección de Carnes y Micrografía Animal. En 1903 lo fue de Fisiología y en 1906 de Enfermedades Contagiosas, Microbiología Médica y Agrícola. Por su versación incursionaba en temas de orden sanitario, por lo que fue designado Subjefe del Laboratorio de Bacteriología del Hospital Nacional de Alienados (1901-1905), bacteriólogo de la Oficina Química Agrícola de la provincia de Buenos Aires (1897-1899) y más tarde Subinspector General y Veterinario Bacteriólogo de la Dirección General de Ganadería. Representó al país como delegado de la República al Congreso Internacional de Veterinaria en 1906 ocurrido en Alemania (Baden-Baden) y en otros eventos internacionales en 1911 (Conferencia Internacional de Policía Sanitaria en Montevideo y Conferencias sobre tuberculosis de Córdoba y Rosario. Fue cofundador del Laboratorio de Antitoxinas del Dr. Julio Méndez. En 1897 con un núcleo de distinguidos colegas fundó la Sociedad de Medicina Veterinaria, que presidió en 1903. Su producción científica abarca estudios sobre carbunco sintomático o mancha de los

terneros (1901), con el Dr. Lecier sobre el mal de caderas en caballos, demostrando que era debido a un tripanosoma (1902), sobre profilaxis de la tuberculosis bovina (1899-1911) con énfasis en el contagio de pastoreo por deyecciones y secreciones nasales, bebederos y comederos comunes. Bregó por combatir la tuberculosis bovina en bien de nuestra producción ganadera y de las transacciones comerciales. Sus investigaciones merecieron el elogio del Profesor Edmond Nocard (director de la Escuela de Alfort, Francia), por lo que fue comisionado por el Gobierno Nacional para realizar estudios en el Instituto Pasteur de París en 1899. Se lo considera como el iniciador y propulsor de la Cátedra de Bacteriología de la Facultad de Agronomía y Veterinaria de la Universidad Nacional de La Plata.

El doctor Alejandro C. Baudou nació el 19 de octubre de 1899, fue discípulo del Dr. Federico Sivori y egresó como médico veterinario de la Universidad Nacional de La Plata (Facultad de Agronomía y Veterinaria) en 1923. Ingresó, como Académico de Número a esta Academia tras 41 años de actividad profesional, el 27 de agosto de 1964 siendo su presentante el profesor y Académico doctor Osvaldo A. Eckell. Siendo estudiante adquirió experiencia desempeñando el cargo de Ayudante de la Cátedra de Bacteriología, al tiempo que prestaba servicios ad-honorem en el Instituto Bacteriológico de la Dirección General de Higiene de la Provincia de Buenos Aires y en la Inspección Veterinaria del Frigorífico La Blanca, mostrando desde entonces inclinación hacia disciplinas relaciona-

das con la Higiene Alimentaria. Su carrera docente se afirma en la Facultad de Agronomía y Veterinaria de la Universidad Nacional de La Plata al ser designado en 1934, Profesor Suplente de Microbiología Especial. Luego de 30 años de docencia ocupa el cargo de Profesor Titular de Inspección Sanitaria de Productos Alimenticios, disciplina considerada básica en una de las Orientaciones de la Carrera de Doctorado en Ciencias Veterinarias. Obligado a retirarse por incompatibilidades jubilatorias y en mérito a sus condiciones de catedrático, el Consejo Académico de aquel Instituto Superior de Enseñanza Universitaria, le invita a reincorporarse al personal docente de la Facultad.

Desde la cátedra, en funciones de contralor o en investigaciones personales o en colaboración, bregó por el mejor aprovechamiento de los alimentos de origen animal a través del adecuado manejo higiénico, tales como leche, carnes y derivados. Fue Jefe del Laboratorio de Análisis Clínicos del Servicio de Clínica Quirúrgica del Profesor Dr. Alejandro Ceballos en la Universidad de Buenos Aires, prestó servicios en la Dirección de Ganadería del Ministerio de Agricultura y en el de productos zoógenos de la Dirección Municipal de Bromatología de la ciudad de Buenos Aires. Su padrino Académico, el Dr. Osvaldo A. Eckell, destacó su larga actuación técnica en la Inspección Bromatológica de la Capital; su concurrencia y activa participación en Congresos, Conferencias, Mesas Redondas y Círculos Profesionales, al tiempo que hacía referencia a su reconocida modestia.

El doctor Baudou, en su acto de incorporación se extendió sobre el tema "Higiene Alimentaria", luego de hacer la semblanza de su antecesor en el sitial, Dr. Federico Sívori. Fue una exposición actualizada a la fecha de la presentación, complementada por el Dr. Baudou en 1967 al exponer el 26 de octubre sobre "Profilaxis Alimentaria" en una reunión de la Academia en homenaje al ex-intendente Municipal doctor Antonio F. Crespo (creador de la Inspección Veterinaria Municipal) en el 80º aniversario de su fundación, el 11 de octubre de 1887. El 21 de octubre de 1964 los doctores

Andrés R. Arena y Alejandro Baudou presentaron una exposición sobre "Antecedentes históricos sobre la rabia en la República Argentina"; el 1º de julio de 1971 el doctor Baudou ilustró sobre "50 años de la primera aplicación de la vacuna antituberculosa BCG en el hombre", en una reunión de homenaje a la memoria del ex-Académico de Número doctor Andrés R. Arena; el 10 de setiembre de 1975 brindó una comunicación sobre "Triquinosis en el cerdo y en otros animales" y, el 8 de junio de 1977, expuso sobre "Métodos para la curación de carnes".

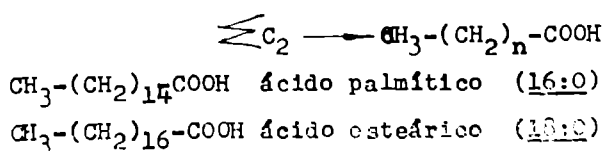
Las disertaciones que el doctor Baudou efectuara en esta Academia mostraron su versación y actualización en los temas tratados, sencillez y claridad de expresión. Sin duda, fue un estudioso, docente dedicado y hombre de consulta dotado de una gran modestia.

DESATURACION OXIDATIVA Y ACIDOS CICLOPROPENICOS

Introducción

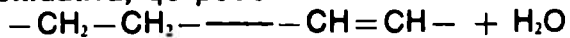
El objeto principal de la primera parte de mi exposición (desaturación oxidativa) es mostrar, en aceites de semilla de las principales especies cultivadas en el país, la magnitud de las influencias climáticas de nuestra dilatada zona de cultivo y de otros factores sobre los valores de composición en ácidos grasos de aceites vegetales.

En el reino vegetal, así como en el animal, las materias grasas (grupo fundamental dentro de los lípidos simples) comprenden ácidos grasos saturados y no saturados. En ambos reinos los saturados surgen de la unión de unidades acetato (C₂) a través de procesos biológicos que, fundamentalmente, conducen a ácidos grasos en número par de átomos de carbono, en procesos llamados de **elongación**. Salvo pocos casos la longitud de cadena alcanza a C₁₆ ó C₁₈ (ácidos palmítico y esteárico).

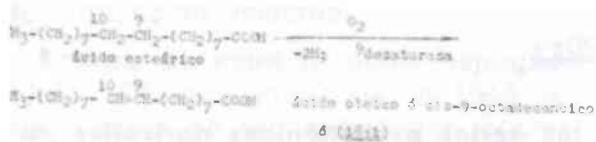


También y en ambos reinos partiendo de ácidos saturados se originan los no saturados monoetilénicos a tra-

vés de un proceso de **desaturación oxidativa**, que podemos sintetizar como:

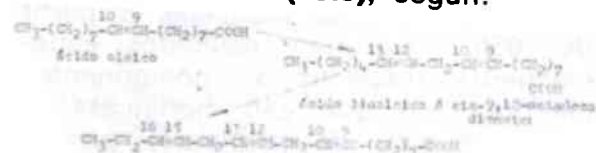


Este proceso requiere la intervención de numerosos cofactores entre los que priman la **disponibilidad de oxígeno** y la presencia de enzimas desaturantes llamadas **desaturasas**. La disponibilidad de oxígeno aumenta la velocidad de desaturación entre dos átomos de carbono vecinos y en posiciones dadas de la cadena del ácido saturado, debido a la especificidad de acción de las desaturasas. Así, si actúa una Δ^9 desaturasa sobre ácido esteárico lo hará entre los carbonos 9 y 10 contados a partir de la función carboxilo ($-\text{COOH}$), originando el ácido cis-octadecenoico o ácido oleico, según:



La velocidad de desaturación depende del pH, concentración y esencialmente de la concentración de oxígeno y temperatura del medio, estos dos últimos factores vinculados entre sí, desde que es sabido que los gases se disuelven en agua en mayor concentración a menor temperatura. Por lo tanto, a mayor temperatura menor disponibilidad de oxígeno y menor velocidad de desaturación, es decir menor índice de yodo en el aceite de una misma especie botánica.

En el reino vegetal la desaturación oxidativa ($-\text{CH}_2-$ interrumpida) va más allá del ácido oleico, para originar el ácido linoleico (**18:2**) y en algunos casos el linolénico (**18:3**), según:



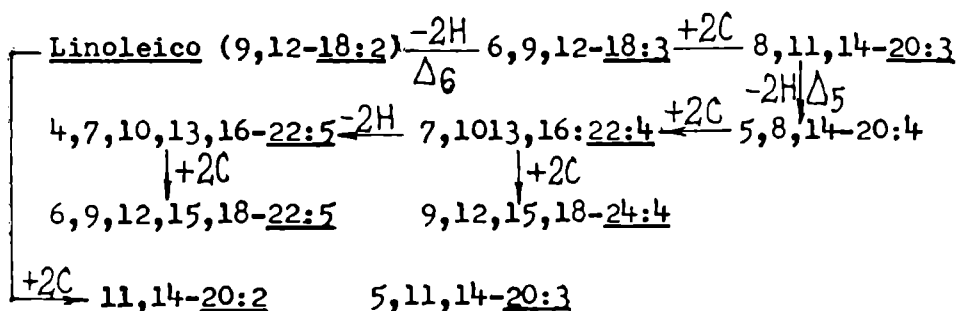
Como se aprecia en el reino vegetal, la deshidrogenación oxidativa avanza hacia el grupo metilo ($-\text{CH}_3$) terminal. Por excepción y desde hace muchos años se reconoce en este reino la actividad de una Δ^6 desaturasa que conduce, a partir del ácido esteárico, a un isómero del ácido oleico, el ácido cis-6-octadecenoico o ácido petroselinico, componente típico de aceites seminales de Umbellíferas. Más

recientemente se encontró que en algunas especies de **Boragináceas**, **Scrophulariáceas**, **Onagráceas** y **Saxifragáceas** ("evening primrose", cáñamo, grosella) y a partir de ácido linoleico se biosintetiza el ácido 6,9,12-octadecatrienoico (conocido como ácido γ -linolénico), precursor por elongación y desaturación del ácido araquidónico (**20:4**).

Hasta el presente no se registra en el reino animal ningún antecedente de desaturación del ácido oleico con nuevos dobles enlaces hacia el grupo metilo terminal. En este reino las desaturaciones ocurren hacia el grupo carboxilo y ello, parece ser una notable diferencia en el orden biosintético entre ambos reinos. También hoy sabemos que los procesos de elongación y desaturación ocurren simultáneamente, con mayor intensidad en el reino animal hacia la producción de los llamados ácidos grasos poliétilénicos (serie PUFA, o "polyunsaturated fatty acids") que lleva a admitir que el reino animal depende del vegetal, desde que éste le suministra los precursores de sus ácidos grasos poliinsaturados, los ácidos linoleico, linolénico y presumiblemente el ácido 7,10,13-hexadecatrienoico (**16:3**), de los que surgen las series **linoleica** y **linolénica** que comprende los ácidos cis-6,9,12-eicosatrienoico (γ -linolénico), cis-5,8,11,14-eicosatetraenoico (araquidónico), cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenoico y cis-4,7,10,13,16,19-docosahexaendico.

En el reino animal algunos de éstos engendran compuestos llamados **prostanoides** (todos en C_{20}) conocidos como hormonas de vida corta, pero resta aún mucho por indagar sobre otros ácidos grasos poliinsaturados en C_{20} a C_{24} . En el organismo los ácidos poliinsaturados mencionados se liberan hidrolíticamente de los fosfolípidos que integran por actividad de lipasas A_1 y A_2 y se transforman en una mezcla muy compleja de derivados oxigenados, ciclados no saturados o no ciclados conocidos como **Prostanoides** o **Eicosanoides**. Fueron señalados por von Euler en el semen humano y en próstata ovina y llamados **Prostaglandinas**. Más tarde se probó que se producían en todos los órganos y en ambos sexos, siendo a partir de 1950 que se los estudió en sus estructuras nomenclaturas,

Serie linoleica (n-6)



Serie linolénica (n-3)

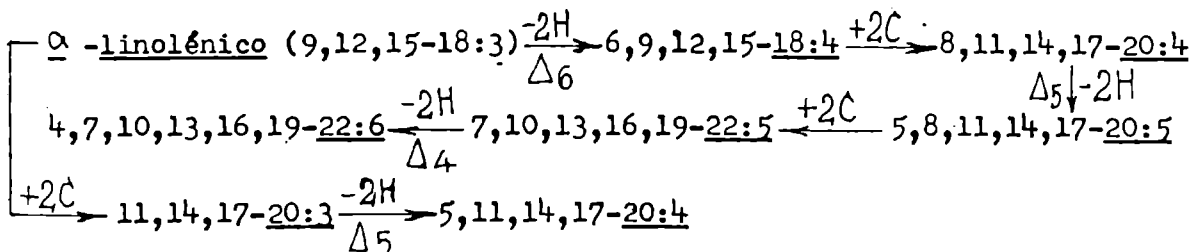


Fig. 1. — Ácidos grasos componentes de las series prolietiénicas derivadas de los ácidos grasos esenciales linoleico y α -linolénico.

familias y tipos. En los últimos 15-20 años fueron objeto de un gran número de estudios clínicos y farmacológicos. Los prostanoídes comprenden prostaglandinas, prostaciclina, tromboxano, leucotrienos, lipoxinas y otros derivados oxigenados que cumplen importantes y múltiples funciones específicas, deseables y no deseables. Su presencia depende de la actividad de fosfolipasas (bloqueables por corticoides) y de ciclooxigenasas (bloqueables por aspirina). Han despertado la atención de muy importantes grupos de investigación en países de avanzada, tanto en el campo de la fisiología como en el de la síntesis química.

Estudios en la ARGENTINA sobre composiciones ácidas de aceites alimenticios

A partir de 1942 se iniciaron en el país y tal vez en Sudamérica, los primeros estudios sobre composiciones ácidas de aceites alimenticios de producción nacional, de semillas y de pulpas de frutos. Las técnicas entonces dominantes eran tediosas, requerían no menos de 30 g de aceite en examen, tiempo y precauciones extremas, no siempre indicadas, para evitar procesos de autooxidación. Eran las acon-

sejadas por la Escuela de Liverpool, indicadas por el Profesor T. P. Hilditch en su obra "The Chemical Composition of Natural Fats". Los nombres de Twitchell, Hilditch, Longenecker, Lovern y de muchos otros han quedado estrechamente vinculados al establecimiento de esquemas de composiciones ácidas de glicéridos y otros lípidos naturales, en relación a su origen. El advenimiento de técnicas espectrofotométricas en el UV tras isomerización alcalina de dobles enlaces hacia la conjugación y posteriormente las de cromatografía de partición gas-líquido de ésteres metílicos, a partir de 1965, mejorarían resultados, especialmente respecto de componentes menores, sin que ello modificara el amplio cuadro de resultados previamente establecido. Aparte del conocimiento mismo, otras razones indicaban la conveniencia de realizar en el país los estudios de composiciones ácidas de aceites de producción masiva. La amplitud de la zona agrícola con variadas condiciones y el aporte bibliográfico indicaban que diversos factores climáticos, tales como la temperatura del período postfloración-cosecha (coincidente con el de biosíntesis

de ácidos grasos), el régimen de precipitaciones pluviales durante el mismo, así como el factor varietal, podían incidir sobre los valores de las composiciones acídicas. Estos valores son determinantes de las propiedades físicas y químicas de grasas y aceites, de su estabilidad frente a procesos de autoxidación y/o polimerización por acciones térmicas; importan a la nutrición y son la base de toda normalización o legislación, así como del uso específico en el rubro alimentario o tecnológico.

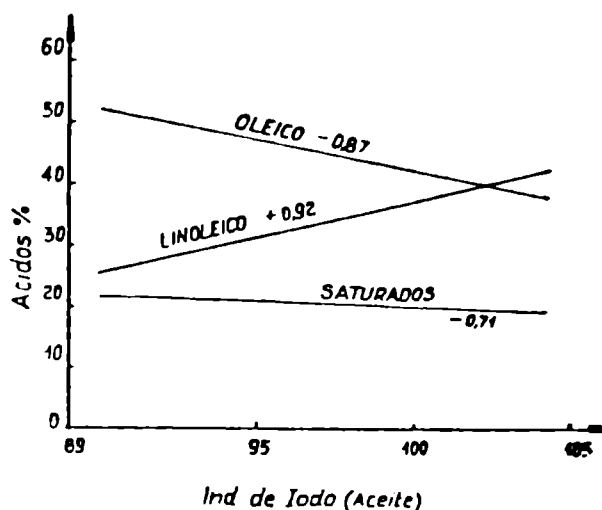
En forma sucinta se exponen resultados de estos estudios sobre aceites crudos de producción nacional de extracción (hexano técnico) de semillas de maní, algodónero, pepita de uva, soja, lino, germen de maíz y de oliva de producción nacional.

Aceites de maní (*Arachis hypogaea* L.) (1). Estudios iniciados en 1949 sobre semilla de las variedades comerciales de la zona de mayor producción (provincias de Córdoba, Santa Fe, Entre Ríos y Corrientes) complementados con otros sobre semilla de cultivos menores de las provincias de Mendoza, Salta, Tucumán, Chaco y Misiones (en total 31 aceites) permitieron señalar los siguientes valores extremos

de composiciones acídicas (% de ácidos totales):

14:0 (0,1-1,4), **16:0** (8,2-12,9), **18:0** (1,6-3,8), **20:0** (0,9-2,0), **22:0** (2,3-5,0), **24:0** (1,3-2,5), **16:1** (0,2-1,0), **18:1** (36,1-54,0) y **18:2** (25,7-42,8).

El sensible ámbito en los valores de índice de yodo de los aceites (90,5-104,5) justifica las significativas variaciones de concentración para los áci-



dos **18:1** y **18:2**, como se aprecia en la Fig. 2.

Fig. 2. — Aceites de maní argentinos. Relaciones entre índice de yodo de los aceites y composiciones acídicas.

Fig. 3. — Aceites de maní argentinos. Composiciones acídicas según procedencia de la semilla.

	Saturados	18:1	18:2
Chaco	20	54	26
Misiones, Corrientes	19 - 23	50 - 53	27 - 30
Entre Ríos	21 - 22	45 - 47	11 - 33
Santa Fe, Salta, Tucumán	19 - 24	37 - 46	33 - 40
Mendoza, Córdoba	17 - 23	36 - 47	36 - 43

En la Fig. 3 se observa la influencia de la zona de cultivo sobre las composiciones acídicas a través de los valores extremos para saturados totales (poco significativos) y para **18:1** y **18:2** (muy significativos).

Se probó que las semillas de distintas variedades comerciales cosechadas en la misma localidad y en la misma época, producen aceites de composiciones similares, de lo que surge que el factor climático y no el varietal es el principal determinante de las

relaciones **18:1/18:2**. Ello está vinculado a las velocidades de desaturación en función de las temperaturas que rigen el período de posfloración, tal como se discute para el caso de aceite de semilla de girasol.

Estos estudios posibilitaron otro (2) que evidencia las variaciones observadas en aceites de maní para las temperaturas de precipitación según las técnicas de Bellier modificadas, probando que estas últimas son dependientes de la concentración total de

ácidos saturados en más de C₁₈ o sea 20:0 + 22:0 + 24:0/(6,0-7,7%), de las relaciones de composición de estos ácidos y de los valores de índice de yodo de los aceites (relaciones 18:1/18:2) *.

Aceites de algodónero (*Gossypium hirsutum* L.) (3)

En trabajos iniciados en 1954 se examinaron 39 aceites considerando 22 variedades de semilla principalmente cosechada en las provincias de Santiago del Estero y Chaco y en menor escala en las de Formosa, Corrientes, Santa Fe y Catamarca. A continuación se exponen los valores extremos de composiciones acidicas:

14:0 (0,2-2,9), 16:0 (15,8-28,2), 18:0 (0,3-9,7), saturados en más de C₁₈ (0,1-1,9), 16:1 (0,4-2,8), 18:1 (11,9-25,5) y 18:2 (43,1-58,7).

Los valores extremos de índice de yodo (96,2-114,5) se relacionan con los ámbitos para 18:1 y 18:2 y, asimismo con los de saturados totales (23,1-31,5%), principalmente en 16:0 (15,8-28,2%). Entre los ácidos saturados en más de C₁₈ se evidenciaron pequeñas concentraciones en ácidos en C₂₀, C₂₂, C₂₄ y en más de C₂₄, con la probable coexistencia de ácidos monoetilénicos en las mismas magnitudes moleculares. Se pudo probar influencia varietal significativa sobre los valores de composición acidica. También que a menores cifras de precipitaciones pluviales en las localidades de cultivo durante el período de post-floración, se observaban valores mayores de índices de yodo y asimismo de los contenidos en 18:2.

La Fig. 4 correlaciona composiciones acidicas con valores de índices de yodo de los aceites.

El algodónero es una especie de las **Malváceas** y, al igual que algunas especies de **Tiliáceas**, **Bombacáceas** y **Esterculiáceas**, sus aceites de semilla contienen ácidos malválico y esterculi-

* Exámenes realizados años después por CGL de ésteres metílicos de los ácidos grasos totales, señalaron que las cifras de concentración para 14:0 eran, en algunos casos, muy elevadas y que las técnicas entonces empleadas no habían considerado las concentraciones para 20:1 estimadas en 1,0-1,5% de los ácidos grasos totales.

co (ácidos ciclopropenoicos), acusando por ello reacción positiva de Halphen. Las concentraciones en ácidos grasos ciclopropenoicos en aceites de semilla de algodónero se han estimado, en forma conjunta, en alrededor de 0,5-1,5%. Estos ácidos presentan la estructura C=C en su cadena y

hoy se los reconoce como tóxicos desde que son inactivadores de desaturasas, anulando grupos sulfhidrilo de proteínas fisiológicamente activas, según

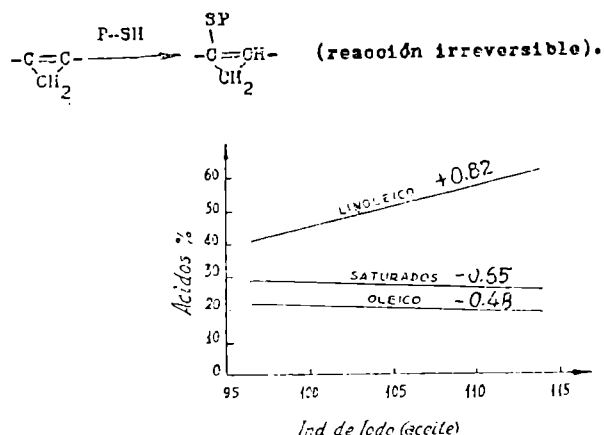


Fig. 4. — Aceites de semilla de algodónero argentinos. Composiciones acidicas vs. índices de yodo de los aceites.

En países de avanzada los aceites de semilla de algodónero incluyen en su refinación un tratamiento que destruye las agrupaciones ciclopropeno y que por tanto, dan reacción de Halphen negativa. Una recopilación sobre evaluación, efectos fisiológicos y tecnológicos de los ácidos ciclopropenoicos puede verse en (4).

Aceites de germen de maíz (*Zea mays* L.) (5)

Sobre semillas de las cosechas 1953/54, 1954/55 y 1955/56 se realizó un estudio sistemático de los aceites de germen (degerminación según proceso húmedo) de las distintas variedades de híbridos cultivados en casi todas las provincias del país (un total de 47 partidas). Las composiciones acidicas justificaron el ámbito registrado en los valores de índice de yodo de los aceites (103-123). Los extremos de cifras de composición acidica fueron:

14:0 (0,1-2,5), 16:0 (9,5-18,7), 18:0 (0,1-3,2), 20:0 (0,1-2,1), 22:0 (0,1-0,7), 16:1 (0,1-3,5), 18:1 (25,6-45,5), 18:2 (35,1-56,8).

Pequeñas concentraciones de ácidos saturados en C_{20} - C_{22} - C_{24} y muy probablemente de los correspondientes monoetilénicos fueron evidenciadas. Las vinculaciones entre composiciones acídicas e índices de yodo de los aceites surgen de la Fig. 5.

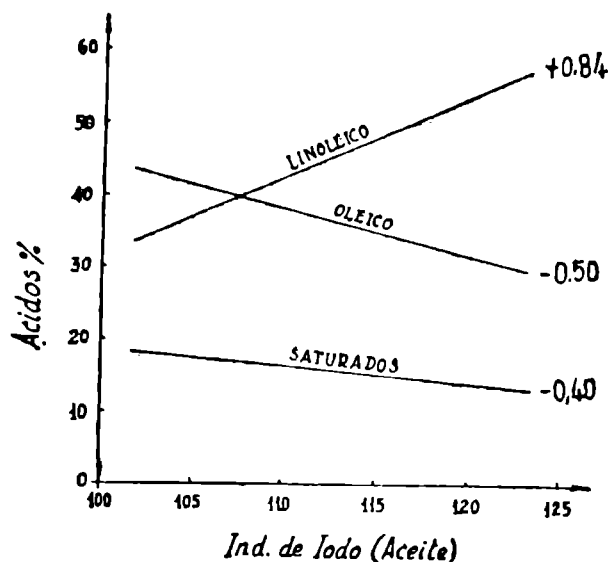


Fig. 5. — Aceites argentinos de germen de maíz. Valores de índices de yodo vs. composiciones acídicas.

Se pudo comprobar que a menores valores de precipitaciones pluviales en el período del ciclo vegetativo del maíz y de los de la época crítica para su desarrollo, menores coeficientes de humedad y menores temperaturas (media "mínima minimorum límite" y media mínima minimorum promedio" del período setiembre a marzo) correspondían aceites de mayores contenidos en 18:2, al igual que lo registrado para aceites de semilla de algodón. Asimismo, que el factor varietal tendría influencia significativa sobre valores de las composiciones acídicas (valores de 42-47 % en aceites de maíces "dentados", blancos o amarillos y mayores 50-57 % en los maíces "híbridos" para 18:2). También se logró identificar inequívocamente el ácido linoléico como componente normal y menor ($\sim 0,30$ %) (6).

Aceites de girasol (*Helianthus annuus* L.) (7)

Se estudiaron aceites de 57 partidas de semilla (cosecha 1961) recogida

en distintos departamentos de las provincias de Formosa, Chaco, Tucumán, Entre Ríos, Santiago del Estero, San Luis, Córdoba y Buenos Aires. Las composiciones acídicas se determinaron por CGL de los ésteres metílicos de los ácidos totales libres de insaponificables, obteniendo resultados que justificaron el amplio ámbito registrado para los valores de índice de yodo de los aceites (113-140). Estos últimos fueron mínimos para los aceites de semilla cosechada en Formosa (113) y máximos para los de semilla de la provincia de Buenos Aires (130-140). Los valores extremos de composiciones acídicas fueron:

14:0 (0,01-0,1), 16:0 (5,6-8,5), (18:0 (1,8-4,8), 16:1 (0,3-0,6), 18:1 (16,6-48,3) y 18:2 (40,2-72,9).

La Fig. 6 señala correlación significativa para las relaciones índice de yodo aceites/18:1 e índice de yodo/18:2 (factores de correlación $-0,95$ y $+0,96$) y no significativa para índice de yodo aceites saturados totales ($+0,21$).

En la Fig. 7 se destaca netamente que los contenidos en 18:2 y los valores de índice de yodo aumentan de Norte a Sur, hecho vinculado al factor temperatura reinante en las zonas de cultivo durante el desarrollo de la semilla (coincidente con el de biosíntesis de ácidos grasos). A mayor temperatura, menor velocidad de desatu-

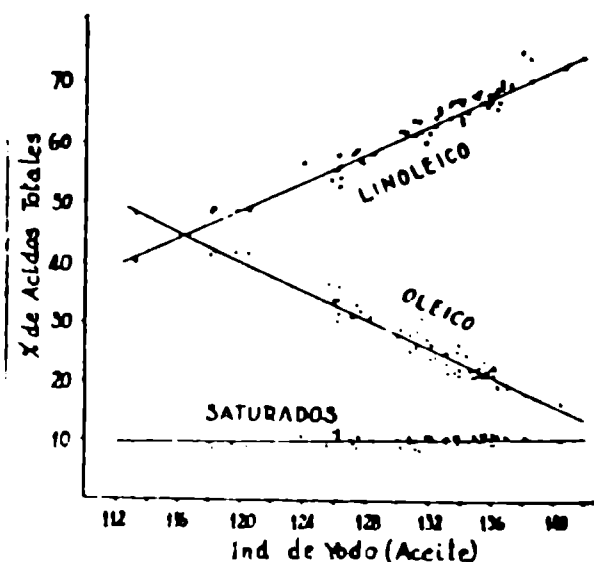


Fig. 6. — En aceites de girasol de producción nacional. Relaciones entre índices de yodo y composiciones acídicas.

	Saturados totales	18:1	18:2	Ind. de yodo
Formosa	11,1	48,3	40,2	113
Tucumán	9,4	41,7	48,6	119
Santiago del Estero	8,9 - 10,2	33,8 - 41,9	48,5 - 56,0	118 - 126
Chaco	10,2 - 11,8	30,1 - 34,1	54,4 - 58,0	126 - 127
Entre Ríos	9,0 - 10,2	31,1 - 36,9	53,8 - 58,4	126 - 128
San Luis	9,6 - 11,4	21,1 - 23,9	65,6 - 68,8	132 - 136
Córdoba	9,5 - 11,0	18,8 - 32,3	56,7 - 70,3	131 - 130
Buenos Aires	8,5 - 11,1	16,6 - 30,9	60,2 - 72,9	130 - 140

Fig. 7. — Aceites argentinos de semilla de girasol en composiciones ácidas e índices de yodo según procedencia de la semilla.

ración, en razón de menor disponibilidad de oxígeno. Ya en el lapso 1912-1926 Ivanow en Rusia había sugerido procesos de desaturación, pero recién en 1954 fueron Quackenbush y Simmons y posteriormente otros quienes demostraron la existencia de la destrucción y el significativo rol de la disponibilidad de oxígeno como uno de los cofactores de ese proceso (desaturación oxidativa).

Durante este estudio se desarrolló una técnica tendiente al logro de valores de composición más exhaustivos que los que proporcionan el examen CGL de ésteres metílicos de ácidos totales, basado en la destilación fraccionada en columna (0,5-1,0 Torr.) obteniendo el mayor número posible de fracciones, cada una posteriormente examinada por CGL. La siguiente es una composición así encontrada para un aceite de girasol de Chaco (Ind. yodo 127,0):

14:0 (0,14), 15:0 (0,01), 16:0 (6,68), 17:0 (0,11), 18:0 (3,10), 20:0 (0,51), 22:0 (0,81), 24:0 (0,35), 15:1 (0,01), 16:1 (0,75), 17:1 (0,06), 18:1 (30,50), 18:2 (56,59) y 20:1 (0,38).

Al igual que lo señalado para el caso de aceites de maní, la variedad vegetal no parece ser de significación respecto de las composiciones ácidas. Sí, en cambio, el régimen de temperaturas que rige el período de desarrollo de la semilla.

Aceites de semilla de uva (*Vitis vinifera* L.) (8)

Se estudiaron los aceites crudos (cosecha 1961) de 17 partidas de semilla de distintas variedades comerciales y de mezclas procedentes de establecimientos de vinificación de las provincias de Mendoza, San Juan, Cór-

doba, La Rioja, Río Negro, Santa Fe y Buenos Aires (índices de yodo extremos 130-138). Los valores, también extremos, de composiciones ácidas (CGL) fueron:

14:0 (0,04-0,1), 16:0 (7,1-9,8), 16:1 (0,4-1,2), 18:0 (2,9-4,7), 18:1 (15,8-23,9) y 18:2 (62,9-70,6).

La Fig. 8 resume las correlaciones entre índices de yodo de los aceites y valores de composiciones ácidas: Factores de correlación Ind. yodo/18:2 (+ 0,80), Ind. yodo/18:1 (- 0,70) y Ind. yodo/sat. tot. (- 0,54).

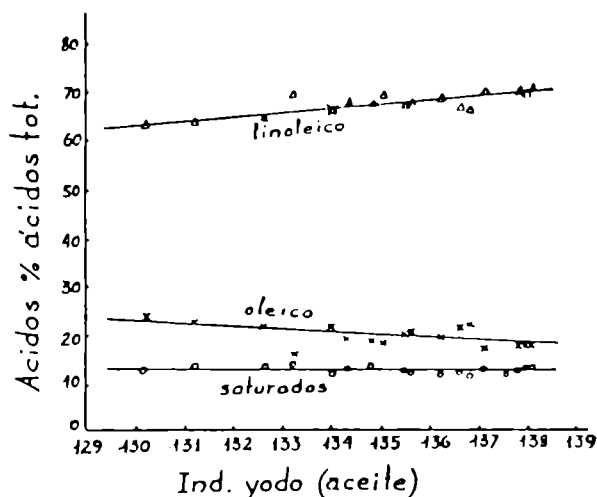


Fig. 8 — Aceites argentinas de semillas de uva en valores de ind. de yodo vs. composiciones ácidas.

Los valores encontrados son muy similares a los observados para aceites de semilla de girasol de la provincia de Buenos Aires. Un examen más exhaustivo, según lo referido para el caso de girasol, condujo a las siguientes cifras:

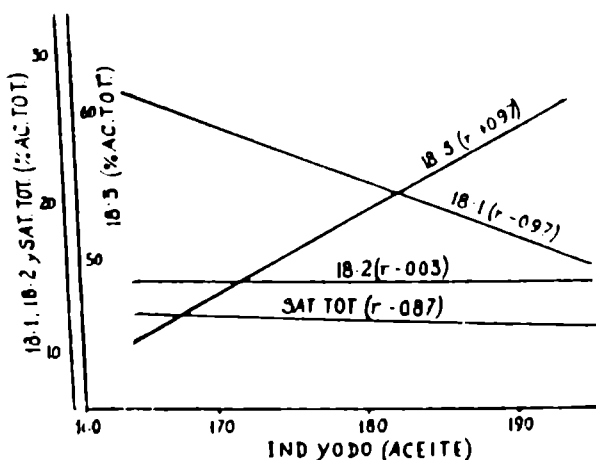
14:0 (0,06), 15:0 (0,01), 16:0 (7,48), 17:0 (0,09), 18:0 (3,75), 20:0 (0,37), 15:1 (0,02), 16:1 (0,96), 17:1 (0,04), 18:1 (21,08), 20:1 (0,44) y 18:2 (65,70).

Aceites de semilla de lino
(*Linum usitatissimum* L.) (9)

Aprovechando un estudio sobre efectos del avance de la época de siembra en 10 variedades cultivadas en ocho épocas (marzo a agosto; cosecha: noviembre a diciembre) en la Estación Experimental Pergamino (INTA), se realizó otro con énfasis en características físico-químicas, rendimientos en aceite y composiciones ácidas. Se probó que en todas las variedades los rendimientos en aceite (% semilla) sufrían sensible merma en las últimas épocas de siembra y cosecha, así como sobre contenidos en 18:3 (aumento de 18:1 y relativa constancia para 18:2 y saturados totales). Consecuentemente los valores de índice de yodo disminuyeron con el avance de la época de siembra (mínimos en la 7ª y 8ª épocas). Los valores extremos para una de las variedades (todas se comportaron de manera similar) fueron, para la 1ª y 8ª épocas:

Rend. (% semilla) (39,6-35,2), **índ. yodo** (198,2-172,4), 16:0 (6,5-7,4), 18:0 (3,6-7,2), 18:1 (14,4-23,1), 18:2 (13,8-11,3) y 18:3 (61,7-50,0).

La consideración de las temperaturas postfloración permitió establecer que las variaciones observadas en los tenores de 18:3 y 18:1 se ajustaban a lo referido para los aceites de semilla antes reseñados. Se registró una correlación significativa ($r = + 0,77$) entre índices de refracción y de yodo de los aceites. La Fig. 9 correlaciona valores de índice de yodo (aceites) con



las composiciones ácidas.

Fig. 9. — Índices de yodo (aceites) vs. composiciones ácidas en aceites argentinos de semilla de lino oleaginoso.

Un examen de composición más exhaustivo señaló las siguientes cifras:

12:0 (vest.), 13:0 (vest.), 14:0 (0,06), 15:0 (0,02), r-16:0 (0,02), 16:0 (5,74), 17:0 (0,04), 18:0 (4,66), 20:0 (0,37), 22:0 (0,25), 23:0 (0,04), 24:0 (0,14), 14:1 (vest.), 15:1 (vest.), 16:1 (0,28), 17:1 (0,02), 18:1 (15,22), 20:1 (0,22), 22:1 (0,07), 18:2 (14,76) y 18:3 (58,09). Estas cifras (con exclusión de los componentes en muy bajas concentraciones son muy similares a las observadas por CGL de ésteres metílicos de ácidos totales:

16:0 (5,7), 18:0 (4,8), 18:1 (16,4), 18:2 (14,9) y 18:3 (58,2).

Al presente, los aceites de semilla de lino no tienen uso alimentario. Este estudio muestra que el avance de la época de siembra no es aconsejable pues disminuyen los rendimientos (aceite % semilla), así como los índices de yodo y contenidos en 18:3 (disminución de la velocidad de autoxidación y poder secativo).

Aceites de semilla de soja
(*Glycine max.* L. Merrill) (10)

El examen de aceites de poroto de soja de 49 variedades (Estación Experimental "Marcos Juárez", Córdoba, INTA), cosecha 1976/77 pertenecientes a los cuatro ciclos evolutivos: corto (var. precoces), corto a intermedio (var. semiprecoces), intermedio (var. semitardías) e intermedio a largo (var. tardías), señaló valores extremos de índices de yodo 120,4-135,4 y los siguientes ámbitos de composiciones ácidas:

16:0 (10,3-14,5), 18:0 (1,4-5,1), 18:1 (18,7-34,3), 18:2 (45,8-59,9) y 18:3 (3,7-7,6).

Un examen más exhaustivo de una mezcla de partes iguales de los 49 aceites condujo a las siguientes cifras:

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).

Las correlaciones entre valores de índices de yodo de los aceites y valores de composiciones ácidas, se observan en la Fig. 10.

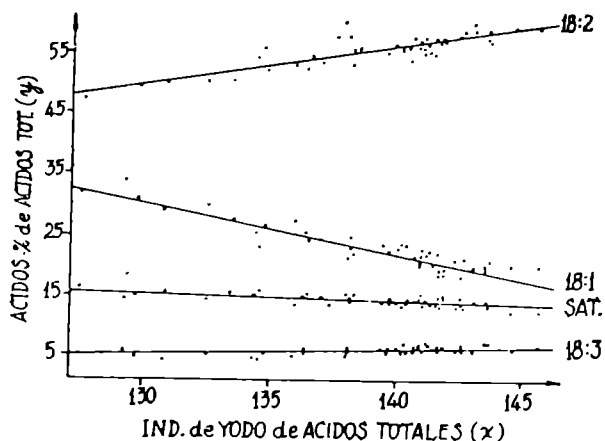


Fig. 10 — Aceites de poroto de soja de producción nacional. Relaciones entre índices de yodo (aceites) y composiciones ácidas.

Los coeficientes de correlación fueron: **Ind. yodo/sat. tot.** (-0,63), **Ind. yodo/18:1** (-0,94), **Ind. yodo/18:2** (1,00) y **Ind. yodo/18:3** (+0,81).

Factores climáticos (dependientes de la duración del ciclo evolutivo) y varietal afectan los valores de las composiciones ácidas.

Aceites de oliva

(*Olea europaea* L.) (11) (12) (13)

El olivo fue introducido al país por los españoles y desarrolló exitosamente hasta que un decreto real ordenó el talado de los olivares. Sólo algunos ejemplares cubiertos por el ramaje de los destruidos restaron erguidos y hoy, varias veces centenarios, prosiguen dando frutos.

Los estudios sistemáticos sobre aceites genuinos de presión ocurrieron en el lapso 1944-1955, considerando aceites obtenidos de frutos cosechados en las provincias de Mendoza, Cór-

doña, Jujuy, La Rioja, Corrientes, Buenos Aires, San Juan, Catamarca, Entre Ríos y Río Negro. De esos análisis surgieron los siguientes valores extremos:

Ind. yodo (79,3-93,2), **Acidos saturados totales** (13,0-23,2), **14:0** (0,1-2,4), **16:0** (9,8-20,0), **18:0** (0,3-2,9), **20:0** (0,1-1,3), **16:1** (0,2-3,4), **18:1** (54,0-79,1) y **18:2** (5,3-22,7).

Las relaciones de estos valores de composición con los de índices de yodo de los aceites se observa en la **Fig. 11.**

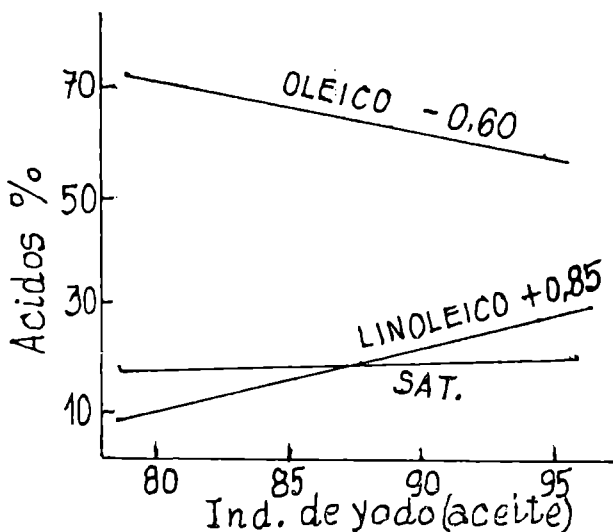


Fig. 11.— Índices de yodo vs. composiciones ácidas en aceites de oliva argentinos.

Factores de correlación: Ind. yodo/18:1 (-0,60), **Ind. yodo/18:2** (+0,85).

Estos aportes no explicaban el porqué de los bajos tenores para 18:2 en las zonas de Bahía Blanca y Patagones (prov. de Buenos Aires), así como otros comportamientos que surgen de la **Fig. 12.**

	Nº de análisis	Saturados totales	18:1	18:2
Buenos Aires	6	13 - 19	68 - 79	5 - 11
San Juan	11	11 - 18	64 - 73	11 - 19
Corrientes	1	20	64	14
Entre Ríos	3	18 - 19	64 - 66	15 - 16
Córdoba	2	17 - 19	62 - 69	13 - 16
Río Negro	1	14	69	17
Mendoza	11	15 - 23	54 - 74	9 - 23
La Rioja	2	18 - 23	56 - 64	17 - 19
Jujuy	1	21	58	17
Catamarca	2	16 - 18	63 - 65	18 - 19

Fig. 12. — Aceites de oliva de presión argentinos en composiciones ácidas, según procedencia de los frutos.

Sin embargo, la influencia significativa del grado de maduración de los frutos sobre valores de características físico-químicas y de composiciones ácidas, fue demostrada por Cattaneo, Karman de Sutton y Schmidt (14). Posteriormente Crespo y Cattaneo (15) identificaron el ácido linolénico como componente normal y menor de aceites de oliva, anteriormente computado por evaluación de trienos conjugados (UV) tras isomerización alcalina (la identificación ocurrió en numerosos aceites argentinos de diversas zonas de producción y en otros procedentes de Italia, España y Portugal (concentraciones: 0,30-0,91 % sobre ácidos totales). Poco después Bertoni y Cattaneo (16) tras adaptar una técnica de evaluación esclarecen los reales contenidos de tocoferoles totales en aceites de oliva de presión. Finalmente y operando sobre frutos maduros de 64 variedades de olivo de una misma localidad de producción (Estación Experimental Agropecuaria de Catamarca, INTA), se realizó un estudio sobre los respectivos aceites crudos de extracción (hexano) demostrando en forma incuestionable la influencia varietal sobre valores de composiciones ácidas y contenidos en tocoferoles, esteroides y escualeno. Asimismo se discutió la incidencia de los contenidos en 18:2 respecto del conocido ensayo de Vizern y Guyot y probablemente sobre las composiciones glicéridicas de los aceites, en función varietal (17) (18).

El ácido linoleico, precursor de los ácidos poliinsaturados de la serie η -6 está presente como componente casi siempre "mayor" en todos los aceites alimenticios reseñados, en cantidades más que suficientes para satisfacer los requerimientos orgánicos. Los aceites de semilla de soja y germen de maíz y de oliva proveen ácido α -linolénico (precursor de los ácidos poliinsaturados de la serie η -3). Al presente no se propician aceites alimenticios ricos en α -linolénico, debido a razones tecnológicas de refinación ("flavor reversion") y/o nutricionales (propensión a fenómenos de autooxidación y/o de polimerización) sea por estacionamiento o por acciones térmicas en procesos culinarios. Sin embargo y dentro del reino vegetal las hojas, pulpas de

frutos, bulbos y raíces de plantas comestibles incorporan con la ingesta pequeñas cantidades de lípidos cuyas composiciones ácidas señalan altos tenores de linoleico y especialmente α -linolénico. En algunos casos de tejidos fotosintéticos (hojas frescas), el ácido —3,6,9-hexadecatrienoico, considerado precursor del α -linolénico (especies comestibles de **Crucíferas**, **Quenopodiáceas** y **Umbelíferas**) es un componente importante de esos lípidos.

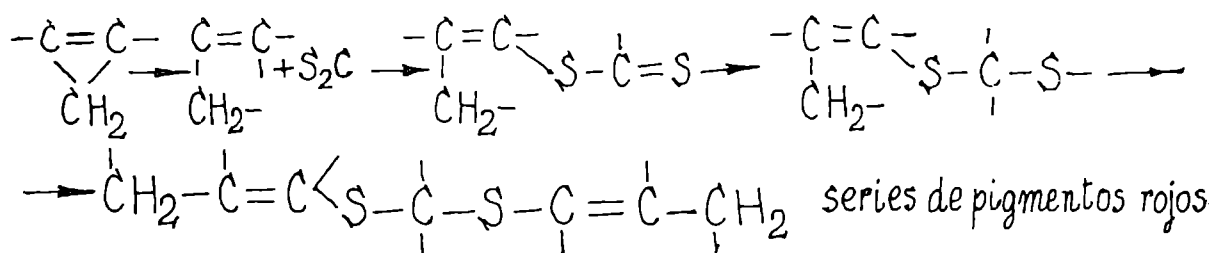
Ácidos grasos ciclopropénicos

1. **La reacción de Halphen.** En Europa desde 1850 los aceites comestibles se obtenían por prensado y posterior extracción con sulfuro de carbono (S.C), pese a la toxicidad y riesgos del uso de este solvente. No es improbable que entonces se observara que el aceite de semilla de algodón así obtenido tomara coloración rosada con el tiempo. En 1894 Halphen en Francia (**J. Pharm. et de Chimie**, II, 241) tratando de fraccionar los ácidos grasos totales (obtenidos por saponificación) a través de la formación de sales de cinc en sulfuro de carbono en los llamados ácidos "sólidos" y "líquidos", notó que al eliminar el solvente por destilación (lo que implicaba calentamiento) los ácidos "líquidos" se obtenían de color rosado. Demostró que el cinc no intervenía en el proceso y que entre los aceites alimenticios el de semilla de algodón era el único que se comportaba así. Entre los de uso industrial no alimentario (**Journ. Pharm. et de Chimie**, II, 391, 1897) se comportaban del mismo modo los aceites de semilla de **Bombax malabaricum** ("kapok") y el de **Adansonia grandidieri** ("baobab"), dos **Bombacáceas**. Ideó la reacción que hoy lleva su nombre, muchos años después reconocida como específica para compuestos que en sus estructuras contengan agrupaciones ciclopropeno ($C=C$). La reacción consistía en to-

CH₂,
 mar un volumen de aceite, un volumen de solución de azufre al 1 % en sulfuro de carbono y un volumen de alcohol amílico, agitar y calentar a 100-110°. Esta reacción permite reconocer la presencia de tan solo 0,25 % de aceite de algodón en mezclas con otros aceites (téngase presente que el

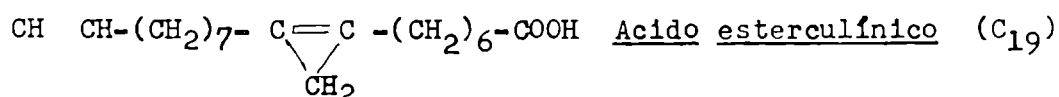
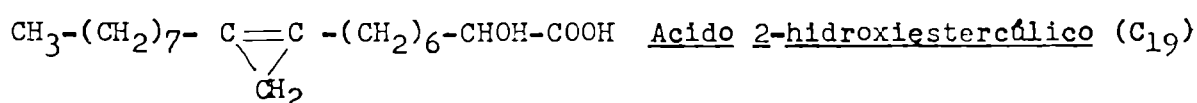
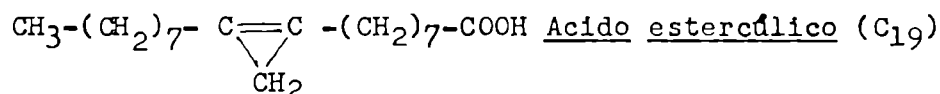
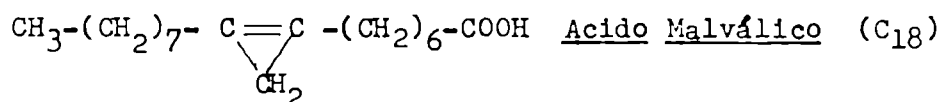
aceite de algodón contiene como máximo 1,5 % de ácidos ciclopropénicos. **Nunn** en 1952 (*J. Chem. Soc.*, 313) y **Mac Farlane et al.** (*Nature*, 179, 830, 1957) aclararon las estructuras de los ácidos **estercúlico** y **malválico**, pero fueron **Nordby, Kircher et al.** (*J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 39, 183, 1962) quienes atribuyeron definitivamente la reacción a las agrupaciones ciclopro-

peno, desde que a medida que el desarrollo de color avanza, desaparecen en el infrarrojo las bandas propias de ese ciclo (1008 cm⁻¹). La reacción es compleja y se forman varios pigmentos con máximos de absorción a distintos valores de longitud de onda, por lo que sólo tiene valor cualitativo (gran sensibilidad). Se interpreta:



Hasta el presente sólo se han encontrado ácidos ciclopropónicos en aceites de semilla de ciertas especies vegetales superiores del orden **Malvales**: **Tiliáceas**, **Malváceas**, **Esterculiáceas** y **Bombacáceas**. Más recientemente y en bajas concentraciones, en

algunas especies de **Timelacáceas**, **Eleocarpáceas**, **Sapotáceas**, **Celastráceas** y **Sapindáceas**. Generalmente se acompañan de pequeñas cantidades de los ácidos ciclopropánicos correspondientes. Las estructuras bien confirmadas hasta el presente son:

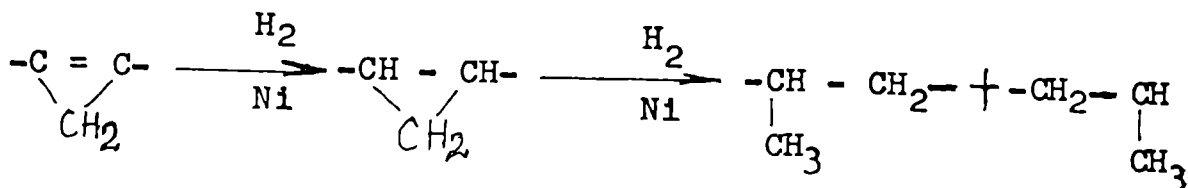


El mecanismo de la biosíntesis de ácidos ciclopropénicos es conocido que se debe a trabajos de **Yano, Morris et al.** (*Lipids*, 7, 35, 1972), quienes incubando L-(¹⁴CH₃) metionina en semillas, hojas y "callus" inmaduros de varias especies de Malváceas confirmaron que el (-CH₂) del anillo ciclopropeno deriva del grupo (-CH₃) de la metionina. En plantas se postula el siguiente esquema.

2. **Significación biológica de los ácidos ciclopropénicos.** En 1928 **Sherwood** (*Poultry Sci.*, 38, 1005) asoció la ingestión de aceite de algodón (como parte de tortas) en la dieta de gallinas que incubaban, con el deterioro de sus huevos por estacionamiento a 5° por algún tiempo. Unos años más tarde **Lorenz** (*Ind. Eng. Chem.*, 26, 1310) y **Shaible et al.** (*Poultry Sci.*, 25, 440, 1946) aventuraron que el agen-

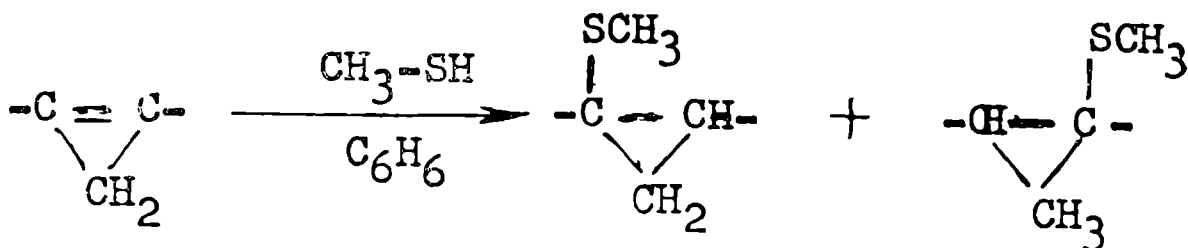
Asimismo, por hidrogenación catalítica el anillo ciclopropeno pasa primero por anillo ciclopropano y luego

ocurre apertura de éste (hidrogenolisis).



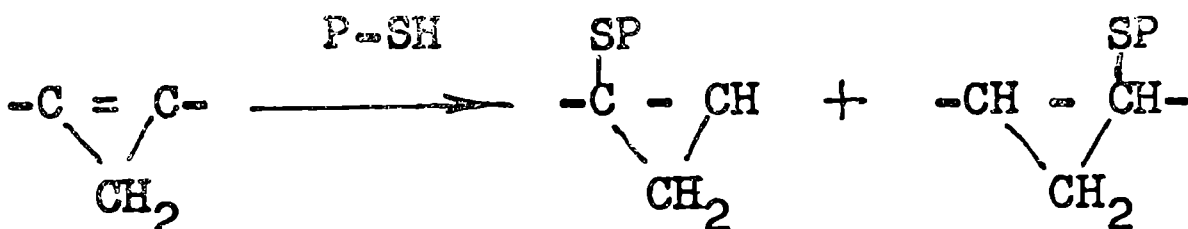
Fue Kircher (*J. Am. Oil Chem. Soc.*, 41, 4, 1961) quien probó que el esterculato de metilo y el hidrocarburo es-

terculeno fijaban metilmercaptano en frío, según:



Por extensión se predijo que podrían ocurrir reacciones similares en el organismo con proteínas, hormonas y enzimas, de carácter irreversible

siempre que la agrupación sulfhidrilo (-SH) fuese determinante (tales acetil Co. A, desaturasa, etc.), según:



Esta hipótesis resultó cierta pues se podrá probar que:

a) En truchas jóvenes con dietas (sin control) y con 100 y 200 mg/kg de peso de esterculato de metilo, en los lípidos tisulares se registraban aumentos de los valores de las relaciones **18:0/18:1** y de **16:0/16:1** a los 10 días.

b) A los 87 días se observó que los contenidos en **22:6** disminuyeron de 11 a 2-3 % sobre ácidos grasos totales.

c) Acumulación temporaria de ácidos ciclopropénicos en lípidos tisulares, sobre todo en los lípidos neutros (glicéridos) y en menor medida en fosfolípidos (Roehm et al., *Lipidis*, 6, 426, 1971) y en glicolípidos, mientras que en fosfolípidos la acumulación fue mayor en fosfatidilcolina (Yano, James et al., *Lipidis*, 7, 30, 1972).

d) La posición del anillo ciclopropeno en la cadena principal respecto de la capacidad de desaturación para **18:0** (en hígado de gallina) indicó que **8-9**, **9-10** y **10-11** eran inhibidoras poderosas, mientras que **11-12** era inactiva (Fogerty et al., *Lipidis* 17, 335, 1972).

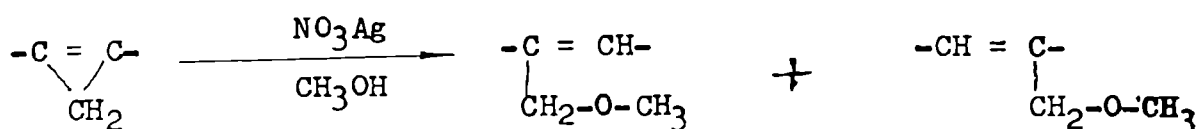
e) En dietas con 50 a 300 mg/kg de ácido esterculínico se altera la composición proteica microsomal de truchas, con aumento de la concentración de proteínas de bajo peso molecular (Selivonchick et al., *Lipidis*, 16, 211, 1981).

f) En ruminantes la ingesta de cápsulas conteniendo aceite de semilla de *Sterculia foetida* (conteniendo aprox. 50 % de ácido estercúlico) no

ésteres metílicos). Sin embargo, el material insaponificable original del aceite contamina a los ésteres metílicos y los ácidos grasos libres del aceite en examen no se transforman en ésteres, escapando así a la evaluación.

3º La cromatografía gas-líquido (CGL) destruye total o parcialmente las agrupaciones ciclopropeno, por lo que previamente los ésteres obtenidos por catálisis alcalina, deben transformarse transformando esas agrupaciones

en otras que sean estables en las condiciones de experimentación. En ese sentido cabe recordar la reacción con metil mercaptano ya mencionada y descrita como técnica de análisis por **Raju y Reiser (Lipids, 1, 10, 1966)**, posteriormente motivo de objeciones y reemplazada por la técnica de **Kircher (J. Am. Oil Chem. Soc., 42, 899, 1965)** que transforma cuantitativamente agrupaciones ciclopropeno en metoxi-metil derivados, estables por CGL, según:



Esta técnica permitió evaluaciones de los ácidos malválico y estercúlico por separado. **Cattaneo y Vaamonde (An. Asoc. Quím. Argent., 71, 307, 1983; 75, 643, 1987)** probaron que lipasas de **Aspergillus parasiticus** tenían especificidad de acción 1-3 en glicéridos de aceites procedentes de semilla contaminada, generándose así ácidos grasos libres no esterificables por catálisis alcalina. **Cattaneo et al (An. Asoc. Quím. Argent., 71, 475, 1983)** modificaron la técnica de Kircher, eliminando la metanolisis, operando sobre ácidos grasos totales (obtenidos por saponificación y libres de insaponificable) la obtención de metoximetil derivados y esterificando luego con metanol por catálisis ácida, seguido por CGL. El método fue aplicado y verificado en sus resultados en los análisis de composiciones ácidas de los aceites de semilla de especies autóctonas de **Chorisia (Ch. insignis y Ch. speciosa** (palo "borracho"). Con posterioridad el método se aplicó al estudio del aceite de semilla de otra **Bombacácea (Pachira aquatica** Aubl), aceite que además de los ácidos malválico y estercúlico contiene el 2-hidroxiestercúlico (presumiblemente un producto intermediario en la transformación de estercúlico en malválico, por α -oxidación, (**Cattaneo et al., An. Asoc. 73, 225, 1985**).

Señor Presidente:

He sido honrado por la Academia Nacional de Agronomía y Veterinaria para ocupar el sitial N° 29 que tan

mercidamente ocuparan los Doctores Federico Sívori y Alejandro C. Baudou. Aspiro a que mi contribución de hoy más las del futuro, justifiquen la distinción de que he sido objeto.

Debo manifestar que en más de 50 años dedicados a la docencia y la investigación he sido favorecido con la valiosísima contribución de distinguidos colegas, permanentes y transitorios. La Dra. Germaine Karman de Sutton, a cuya memoria rindo aquí mi homenaje, lo hizo desde 1939 hasta 1970 trabajando en dos modestos laboratorios de la ex-Oficina Química Municipal (creada por el Dr. Pedro N. Arata en 1884), en los de la Dirección Nacional de Química y en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. Por su parte la Dra. María Helena Bertoni (hoy Profesora Titular Consulta de la U.B.A.), lo hizo desde 1955 y lo sigue haciendo, ambas con gran eficiencia y sin medida ni en el tiempo ni en el esfuerzo. Me enorgullece haber podido contribuir al esclarecimiento de algunos aspectos químicos de la obra que se realiza en las Estaciones Experimentales del INTA, por lo que estoy agradecido a sus Directores y funcionarios (algunos son distinguidos Miembros de esta Academia); asimismo a Directores y personal del Instituto de Botánica Darwinion, de la Dirección de Estimaciones Agropecuarias de la Secretaría de Estado de Agricultura y Ganadería, a firmas industriales, particulares, etc., etc. No debo olvidar a los muchos discípulos

de Tesis y de Doctorado que aceptaron mi dirección; varios de ellos se destacaron en la docencia secundaria y superior, así como en cargos de importantes empresas de las Industrias Alimentaria y Química. Expreso aquí mi reconocimiento a todos ellos en la persona del Doctor Rodolfo R. Brenner, descollante figura internacional en el

campo de la biosíntesis de ácidos grasos y a mi esposa que por más de 40 años, supo sobrellevar la dualidad de mi dedicación.

Me siento cómodo y acompañado en inquietudes en el ámbito de esta Academia, señor Presidente.

Muchas Gracias

REFERENCIAS

- 1) P. Cattaneo y G. Karman de Sutton, "Aceites de maní de producción nacional - I - Composición en ácidos grasos", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **46**, 96-110 (1958).
- 2) P. Cattaneo, R. Giménez y A. L. Colombo, "Aceites de maní de producción nacional. Temperaturas de precipitación (Bellier) y composición en ácidos grasos", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **46**, 179-195(958) 194 (1958).
- 3) P. Cattaneo, G. Karman de Sutton, N. C. Costanzo, M. H. Bertoni y J. M. Canal, "Aceites de semilla de algodón de producción nacional. Composición en ácidos grasos", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **49**, 192-213 (1961).
- 4) S. M. Nolasco, E. G. Gros, M. H. Bertoni y P. Cattaneo, "Método de evaluación de ácidos malváico y estecúlico por CGL - I - Aplicación a la determinación de composiciones acídicas de **Ch. insignis** H. B. K. y **Ch. speciosa** St. Hil (**Bombacáceas**)", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **71**, 475-492 (1983).
- 5) P. Cattaneo, G. Karman de Sutton, J. H. Burguete, M. H. Bertoni y N. H. Di Tomaso, "Aceites de germen de maíz de producción nacional. Composición en ácidos garsos", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **48**, 169-187 (1960).
- 6) F. Crespo, "Identificación del ácido linolénico como componente normal y menor en aceite de germen de maíz", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **47**, 143 (1959).
- 7) M. H. Bertoni, G. Karman de Sutton, P. Cattaneo y J. G. Gómez Artero, "Aceites de semilla de girasol de producción nacional. Composición química", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **54**, 101-115 (1966).
- 8) M. H. Bertoni, G. Karman de Sutton y P. Cattaneo, "Aceites de semilla de uva argentina", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **54**, 89-99 (1966).
- 9) H. Forchieri, M. H. Bertoni, G. Karman de Sutton y P. Cattaneo, "Aceites de semilla de lino oleaginoso. Composición química. Influencia de la época de siembra", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **53**, 313-327 (1970).
- 10) G. T. Scarmato, M. H. Bertoni y P. Cattaneo, "Estudios sobre semilla madura de soja de producción nacional - II - Aceites crudos de extracción (hexano) de 49 variedades (Estación Experimental Marcos Juárez, INTA, Córdoba)", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **70**, 591-610 (1982).
- 11) P. Cattaneo, "Aceites de oliva de producción nacional - I - Composición química en ácidos grasos", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **38**, 83-97 (1950).
- 12) P. Cattaneo y G. Karman de Sutton, "Composición química de aceites de oliva argentinos", **Rev. Argent. Grasas y Aceites**, **1**, 1-8 (1959).
- 13) P. Cattaneo, G. Karman de Sutton y J. Rodríguez, "Aceites de oliva de producción nacional - III - Composición química en ácidos grasos de aceites de orujo de oliva", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **38**, 383-400 (1950).
- 14) P. Cattaneo, G. Karman de Sutton y J. Schmidt, "Aceites de oliva de producción nacional - II - Influencia del grado de maduración sobre la composición en ácidos grasos de aceites de oliva", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **38**, 268-282 (1950).
- 15) F. Crespo y P. Cattaneo, "Aceites de oliva de producción nacional - IV - Identificación del ácido linolénico como componente menor y onrml", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **46**, 368-377 (1958).
- 16) M. H. Bertoni y P. Cattaneo, "Aceites de oliva de producción nacional - V - Sobre el contenido en tocoferoles totales", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **47**, 52-53 (1959).

- 17) I. Dasso y P. Cattaneo, "Naturaleza de los glicéridos de aceites vegetales que forman bromoderivados insolubles en éter de petróleo a 0°", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **59**, 35-58 (1971).
- 18) G. Karman de Sutton, M. H. Bertoni, P. Cattaneo, J. Abitbol y J. M. Denet, "Aceites de oliva de producción nacional - VI - Influencia de la variedad vegetal sobre la composición química", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **53**, 87-105 (1965).
- 19) V. Bouthelier y P. Cattaneo, "Sobre contenidos y composiciones acidicas de lípidos totales de hojas de plantas comestibles", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **75**, 159-172 (1987).
- 20) M. A. Sánchez y P. Cattaneo, "Sobre contenidos y composiciones acídicas de lípidos totales de pulpas de frutos no oleaginosos comestibles", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **75**, 531-549 (1987).
- 21) M. A. Sánchez, M. H. Bertoni y P. Cattaneo, "Sobre contenidos y composiciones acídicas de lípidos totales de bulbos y raíces de plantas comestibles", **An. Asoc. Quím. Argent.**, **76**, 227-235 (1988).
- 22) M. A. Sánchez, M. H. Bertoni y P. Cattaneo, "Estudios sobre frutos comestibles desecados. Contenidos en lípidos totales (Folch) y sus composiciones acidicas", **An. Soc. Cient. Argent.**, **CCXVII**, 7-12 (1987).