

IDENTIFICAÇÃO DE PRODUTOS DA OXIDAÇÃO DE ÓLEOS COMESTÍVEIS ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^1H

IDENTIFICATION OF OXIDATION PRODUCTS IN EDIBLE OIL BY MEANS OF ^1H NMR SPECTROSCOPY

MARINA COLZATO¹

LUCIMARAA. FORATO¹

LUIZA. COLNAGO¹

ODILIO B. G. ASSIS¹

RESUMO

A espectroscopia por ressonância magnética nuclear de ^1H de alta resolução (RMN de ^1H) é uma ferramenta útil para monitorar os produtos de oxidação em óleos comestíveis. O método é rápido, relativamente simples e preciso, permitindo o acompanhamento e a caracterização da formação de produtos primários de oxidação, como os hidroperóxidos e os dienos conjugados. Neste trabalho, óleos de canola, azeite de oliva e de macadâmia foram objetos de oxidação acelerada por 30 dias e os produtos de oxidação avaliados por RMN de ^1H . Os resultados indicaram uma maior estabilidade (resistência ao estresse térmico), para o óleo de oliva > macadâmia > canola, respectivamente.

Palavras-chaves: Óleos comestíveis, Óleos vegetais, Produtos de oxidação, RMN de ^1H .

¹Embrapa Instrumentação Agropecuária. São Carlos, SP

ABSTRACT

The hydrogen magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR) is a powerful tool for monitoring oxidation products in edible oils. This method is fast, simple and reliable, useful for evidencing and identifying primary oxidation products such as hydroperoxides and conjugated dienes. In this study, canola, olive and macadamia oils underwent accelerated oxidation along 30 days and the oxidation products analysis by ^1H NMR. The results show higher stability (resistance to thermal stress) to the olive oil > macadamia > canola respectively.

Keywords: Edible oil; Vegetable oil, Oxidation products, ^1H NMR.

INTRODUÇÃO

A indústria de óleos vegetais comestíveis consiste em um dos maiores segmentos do setor alimentício no mundo. A produção mundial, a partir das principais oleaginosas (soja, girassol, oliva, canola e milho, entre outras), estava prevista em 120,5 milhões de litros para 2009 (FERROSTAAL, 2010), sendo que no Brasil a produção de óleos vegetais refinados gira em torno de 2,4 milhões de litros anuais (DATAMARK, 2004).

Os óleos comestíveis são, contudo, produtos sujeitos à degradação por oxidação, cujas principais conseqüências são a alteração de aroma e sabor, o escurecimento e a redução dos valores nutricionais. Essas mudanças reduzem a vida-de-prateleira e levam à rejeição do produto. A oxidação lipídica, auto-oxidação, ou rancidez oxidativa como também é conhecida, não é apenas produto da interação simples com o oxigênio, mas o resultado de uma série de reações químicas como hidrólise, isomerização e polimerização que ocorrem simultaneamente ou sequencialmente gerando subprodutos que alteram significativamente as características originais dos óleos vegetais.

Os métodos analíticos geralmente empregados para quantificar o grau de oxidação de óleos podem ser divididos em dois grupos: *i*) aqueles que medem o consumo de O_2 , pela detecção de produtos primários de oxidação, como os peróxidos (SILVA et al. 1999); e *ii*) aqueles que medem os produtos secundários, voláteis e não-voláteis, como aldeídos, dímeros e polímeros (MISTRY & MIN, 1992). Os primeiros são os mais

usuais e geralmente aplicados na determinação dos chamados “índices”, que são na realidade expressões de propriedades físicas ou químicas e não necessariamente das porcentagens dos seus constituintes. No outro caso, o do monitoramento por formação de produtos primários, a determinação dá-se pelo índice de peróxidos, seguido pelo índice de anisidina (que indica a presença de produtos secundários como os aldeídos) e do índice de carbonila, que permite um nível estimativo de produtos carbonilados produzidos durante o processo de oxidação (FRITSCH, 1981; SILVA et al. 1999).

A determinação dos hidroperóxidos (produtos iniciais da oxidação) pode ser conduzida por meio da extração em solventes orgânicos como o ácido acético e o clorofórmio, sendo normalmente expressa em termos de miliequivalentes de oxigênio ativo por quilograma de óleo.

Esses índices, assim como os produtos secundários de oxidação, também podem ser obtidos de forma indireta por técnicas como a espectroscopia na região do UV/Visível, pela análise da absorção nos comprimentos de onda de 232 e 270 nm (VIEIRA & REGITANO-D'ARCE, 1999), e pelas cromatografias gasosa e líquida (BIRD & EVANS, 1984; BAUER-PLANK & STEENHORST-SLIKKERVEER, 2000). A ressonância magnética nuclear (RMN) também tem sido empregada como uma metodologia rápida e precisa para o monitoramento da deterioração de óleos comestíveis, quantificando a presença de

produtos oriundos da oxidação (GUILLEN & RUIZ, 2001; KNOTHE, 2003).

Assim, neste trabalho empregamos a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H em alta resolução (RMN de ^1H) para caracterização e comparação dos produtos primários de oxidação em óleos de canola, macadâmia e azeite de oliva.

Bases da Oxidação Lipídica

Os lipídios presentes nos óleos comestíveis são misturas de tri, di e monoglicerídeos, esteróis, glicolipídios, fosfolipídios e ácidos graxos livres, sendo a maior parte destes constituintes susceptíveis à oxidação

em diferentes intensidades (SILVA et al. 1999). Os triglicerídeos são ésteres formados a partir da condensação de gliceróis e ácidos graxos (Fig. 1) e a sua oxidação é a principal causa das alterações organolépticas dos alimentos.

A oxidação lipídica se dá naturalmente ao longo do tempo, mas pode ser favorecida se os produtos forem armazenados de forma inadequada. Iluminação, umidade e temperatura são determinantes para o aumento da reatividade dos lipídios (MORETTO & FETT, 1998) e, de um modo geral, a estabilidade oxidativa, ou seja, o tempo em que os lipídios permanecem inalterados diminui com o aumento da umidade e da temperatura, bem como a incidência de luz (PRADO FILHO, 1994; KAIJSER et al. 2000).

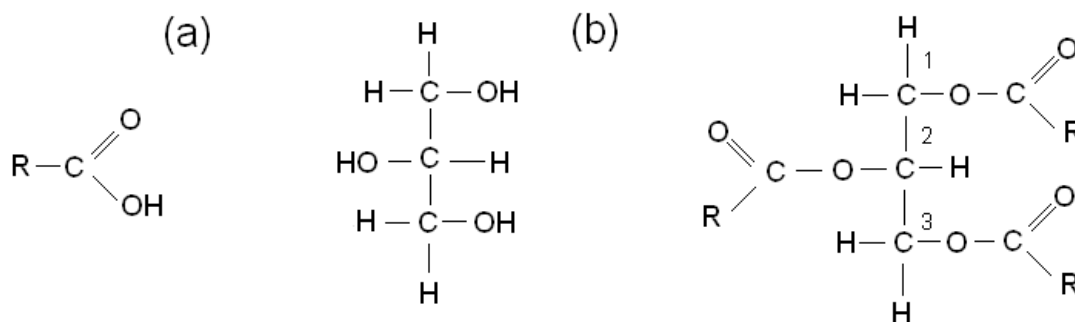


FIGURA 1 - Estruturas do (a) ácido graxo, (b) glicerol e (c) triglicerídeo. Sendo R uma cadeia hidrocarbônica com número de carbonos e de insaturações diferentes para cada ácido graxo. A numeração 1, 2 e 3 refere-se à posição de cada ácido graxo no triglicerídeo, sendo as posições 1 e 3 equivalentes

Comparativamente, os óleos vegetais possuem níveis mais elevados de ésteres de ácidos graxos insaturados que aqueles de origem animal, o que faz com que esses, em princípio, sejam mais susceptíveis à oxidação, considerando que as interações com oxigênio ocorrem nas insaturações presentes na molécula (QUINN & TANG, 1996).

Contudo, os óleos vegetais tendem a oxidar mais lentamente, em função das quantidades significativas de antioxidantes naturais, como tocoferóis e compostos fenólicos presentes em sua composição (QUINN & TANG, 1996).

Nos ácidos graxos insaturados a degradação oxidativa pode ocorrer por diferentes vias, seja por ação do meio, de agentes catalisadores como a fotoxidação, ou ainda por atividade enzimática por meio da ação da

lipoxigenase. A atividade da lipoxigenase em lipídios está estreitamente ligada às condições de atividade da água nos substratos em que estão contidos. Uma diminuição na quantidade de água disponível geralmente conduz a uma diminuição nas reações deterioradoras devido à limitação da mobilidade dos reagentes (PRADO FILHO, 1994). Além disso, diminui a possibilidade de crescimento microbiano, fermentações indesejadas e outras alterações bioquímicas (VENKATACHALAM & SATHE, 2006).

Como já comentado, os produtos primários de oxidação de óleos comestíveis são os hidroperóxidos e os dienos conjugados (Figura 2), que podem ser degradados ou polimerizados via radicais livres, gerando produtos secundários como aldeídos, álcoois, cetonas, ácidos graxos livres, lactonas e hidrocarbonetos (HASENHUETTL

& WAN, 1992; GUILLÉN & RUIZ, 2001; GUILLÉN & CABO, 2002), de forte influência sensorial,

responsáveis pelas características organolépticas e físico-químicas associadas com a rancificação.

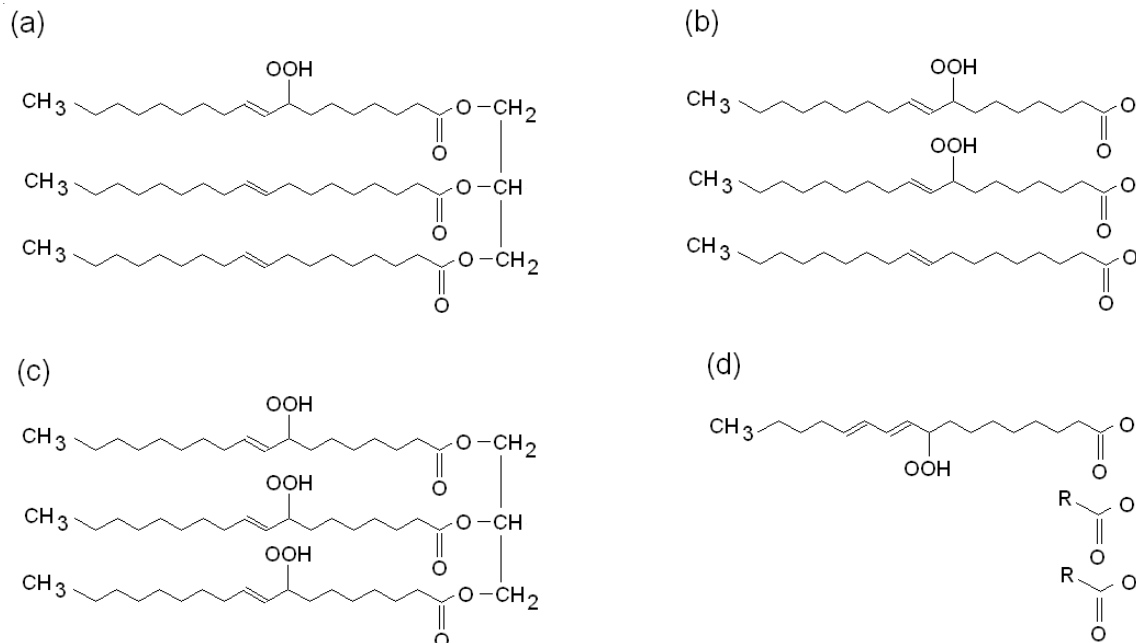


FIGURA 2 - Fórmula estrutural do (a) mono-hidroperóxido de trioleína (os três ácidos graxos do triglicerídeo são ácido oléico), (b) bis-hidroperóxido de trioleína, (c) tris-hidroperóxido de trioleína e (d) mono hidroperóxido de dieno conjugado

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de Óleos e Oxidação Acelerada

Amostras de óleos comerciais analisadas foram de canola e de azeite de oliva extra-virgem, enquanto que de macadâmia, o óleo foi obtido através da extração de nozes fornecidas pela Queen Nut (Dois Córregos/SP). Para a extração deste óleo, as nozes foram maceradas e deixadas sob agitação por 2 h em clorofórmio. A separação das fases se deu por centrifugação e após a retirada do sobrenadante deixou-se o solvente evaporar-se naturalmente.

Para acelerar a oxidação, as amostras foram acondicionadas em frascos dentro de um reator metálico, o qual foi evacuado levemente e preenchido a pressão de oxigênio a 3,0 atm constante por um período de 30 dias. O reator foi mantido em banho-maria a 60° C para favorecer a circulação convectiva no interior da câmara. Alíquotas para análise foram retiradas após 10 e 30 dias de experimento.

Análise da Oxidação dos óleos por RMN de ^1H

Empregou-se um espectrômetro Varian INOVA 400 operando a de 9,4 T, observando os núcleos de ^1H a 400MHz. Sonda para análise de líquidos da marca Doty (5mm) foi utilizada. Os espectros de ^1H foram adquiridos com 32 transientes, pulsos de excitação de $\pi/2$ de 10,5 μs e janela espectral de 6,4 KHz. As amostras foram preparadas com 200 μL de óleo dissolvidos em 400 μL de clorofórmio deuterado CDCl_3 contendo tetrametilsilano (TMS), utilizado como referência interna aos deslocamentos químicos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise dos óleos pré-oxidação

Os espectros de RMN de ^1H dos três óleos analisados mostraram que os mesmos são

similares apresentando sinais de hidrogênios alílicos em 2,0 ppm, presentes nos ácidos oléico, linoléico e linolênico; e em 2,7 ppm (hidrogênios dialílicos) presentes nos ácidos linoléico e linolênico, respectivamente (sinais 4 e 6, Tabela 1). Na Fig. 3 temos o espectro de RMN de ^1H para o azeite de oliva com as atribuições dos sinais de hidrogênio. O sinal em 0,9 ppm (sinal 1 na Fig. 3), é referente aos hidrogênios do grupo metila ($-\text{CH}_3$) de todas as cadeias acila, com exceção do ácido linolênico, o de número 2, entre 1,4 e 1,2 ppm é atribuído aos hidrogênios de grupos metileno das cadeias alifáticas de todos os grupos acila ($-\text{CH}_2$), o de número 3, entre 1,7 e 1,5 ppm aos hidrogênios de grupos metileno como indicados em *itálico>: $-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2$* . O sinal 4, em 2,1 ppm é atribuído aos hidrogênios alílicos α olefinicos ($=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$),

que é o caso dos hidrogênios em C-8 no ácido oléico. O sinal 5, em 2,3 ppm é atribuído aos hidrogênios α -carboxílicos do éster ($-\text{COCH}_2$); o sinal 6 em 2,7 ppm é atribuído a hidrogênios dialílicos, grupos metileno entre olefinas ($=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{}$) presentes nos ácidos linoléico e linolênico; o sinal 7, entre 4,3 e 4,1 ppm são referentes aos hidrogênios metilênicos do glicerol ($-\text{CH}_2\text{OCO}$).

O sinal 8 corresponde ao metino (CHOCO) do glicerol e finalmente o sinal 9, entre 5,4 e 5,3 corresponde aos hidrogênios olefinicos ($-\text{CH}=\text{}$), ligados aos carbonos de duplas ligações. Essas atribuições podem ser melhor visualizadas na Fig. 3 e Tab. 1, com os deslocamentos identificados com base no trabalho de RUTAR (1989) e GUILLÉN & RUIZ (2001).

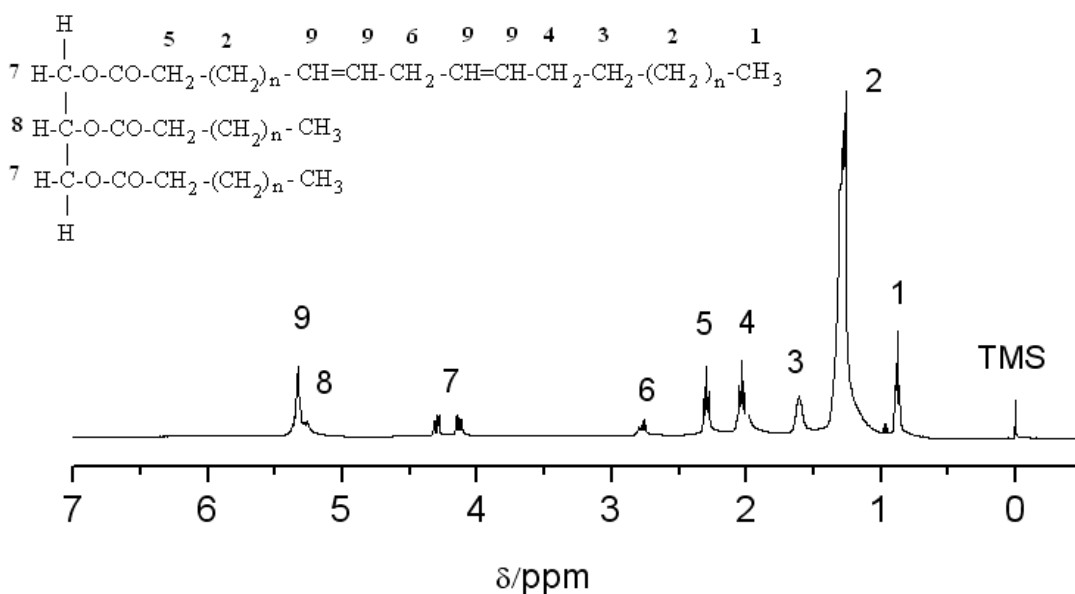


FIGURA 3 - Espectro de RMN de ^1H do azeite de oliva, mostrando a atribuição de sinais na estrutura dos triacilglicericóis

TABELA 1 - Atribuição dos sinais do espectro de ^1H segundo dados de RUTAR, (1989) e GUILLÉN & RUIZ, (2001)

Número	Deslocamento químico (ppm)	Atribuição
1	0,90-0,80	$-\text{CH}_3$ grupos acil
2	1,40-1,15	$-(\text{CH}_2)_n$ - grupos acil
3	1,70-1,50	$-\text{OCO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ - grupos acil
4	2,10-1,90	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$ - metilenos alila
5	2,35-2,20	$-\text{OCO}-\text{CH}_2$ - metilenos α carboxílicos
6	2,80-2,70	$=\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ metilenos dialílicos
7	4,32-4,10	$-\text{CH}_2\text{OCOR}$ - glicerol
8	5,26-5,20	$> \text{CHOCOR}$
9	5,40-5,26	$-\text{CH}=\text{CH}$ - hidrogênios vinílicos (olefinicos)

De forma similar a Figura 4 apresenta os espectros obtidos para o óleo de canola e de macadâmia, nos quais os mesmos sinais identificados na Figura 3 encontram-se presentes. Cabe observar a ausência dos sinais em 0,98 ppm

(ácido linolênico) e em 2,8 ppm (de número 6), os hidrogênios dialílicos no óleo de macadâmia, implicando na possível ausência de ácido linolênico e baixos teores de ácido linoléico (VENKATACHALAM & SATHE, 2006).

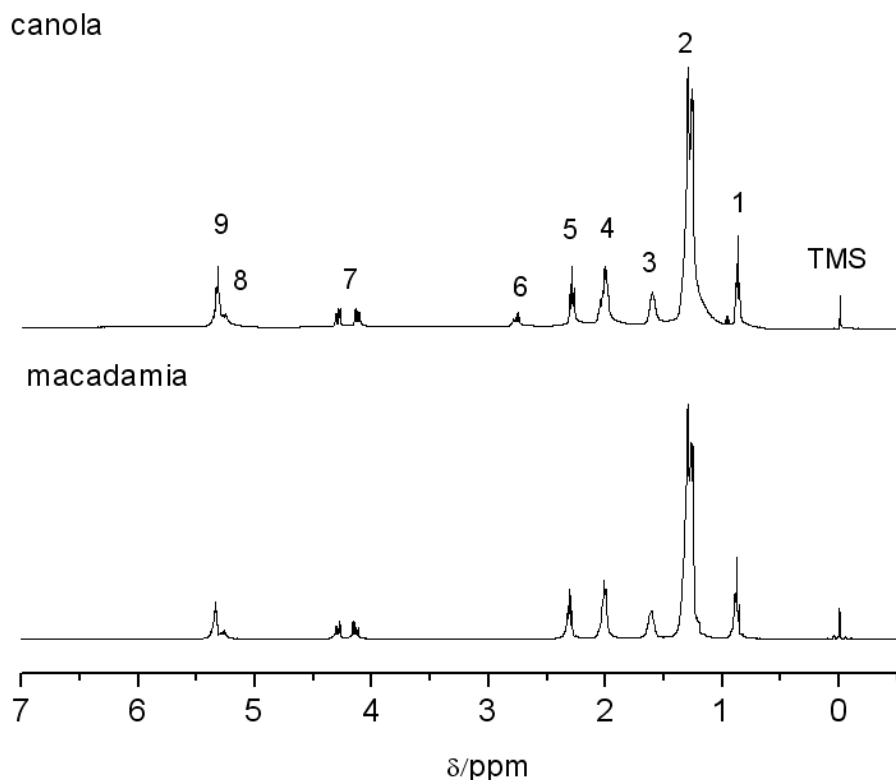


FIGURA 4 - Espectros de RMN de ^1H dos óleos de canola e de macadâmia

Análise dos Óleos após a Oxidação

A formação de produtos de oxidação se dá de forma bastante lenta, mesmo nas condições forçadas aplicadas neste trabalho. Como os monohidroperóxidos derivados da oxidação de óleos e gorduras têm os deslocamentos químicos na região de 8,5 ppm, 6,0 ppm e 4,35 ppm (Tabela 2), buscou-se, desta forma, identificar o surgimento de sinais nesta região ao longo do tempo de oxidação, Figura 5, sendo que no caso do azeite

de oliva, esses produtos de oxidação não foram observados, em função de uma maior resistência ao estresse térmico do óleo de oliva em comparação com os óleo de canola e macadâmica.

Cabe salientar que a não observação de sinais intensos na região de 6 ppm (dienos conjugados) se deve a maior termoestabilidade do óleo de oliva (rico em ácido oléico que é tão estável quanto o ácido esteárico à oxidação), resultando na formação de pequena quantidade de produtos de oxidação.

TABELA 2 - Deslocamentos químicos dos sinais de RMN de ^1H dos mono-hidroperóxidos, produtos de oxidação de óleos e gorduras (com base em CLAXSON et al., 1994 e GUILLÉN & RUIZ, 2001)

Deslocamento Químico (ppm)	Atribuição
8,9-8,4	-OOH grupo hidroperóxido
6,56; 6,00; 5,58; 5,45	-CH=CH-CH=CH- (sistema dieno conjugado <i>cis,trans</i>)
6,25; 5,75	-CH=CH-CH=CH- (sistema dieno conjugado <i>trans,trans</i>)
4,35	>CH-OOH

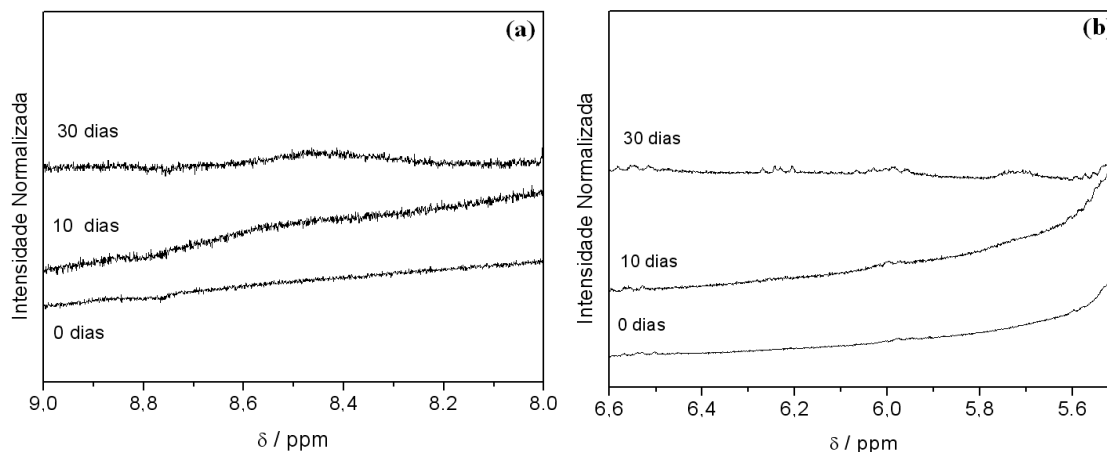


FIGURA 5 - Expansão do espectro de RMN de ^1H do azeite de oliva antes e após 10 e 30 dias sob ambiente oxidante: (a) região típica para sinais de hidroperóxidos e (b) de dienos conjugados

Os espectros resultantes do óleo de canola de macadâmia (Figuras 6 e 7 respectivamente) após 30 dias de estresse térmico evidenciaram a formação de produtos de oxidação: peróxidos e dienos conjugados, principalmente para o óleo de canola (Figura 6a,b), o mais sensível ao estresse térmico e pequenas alterações para o óleo de macadâmia, que se mostrou mais resistente que o óleo de canola. Os principais produtos de oxidação estão entre 5,7 e 6,1 ppm, (dienes conjugados), além do sinal em 8,5 ppm (Fig 6a) observado após 30 dias e que pode ser atribuído ao hidrogênio do grupo hidroperóxido (CLAXSON et al. 1994; GUILLÉN & RUIZ, 2001).

Com estes resultados depreende-se que óleo de canola é mais suscetível à oxidação se comparado aos óleos de macadâmia e de oliva.

Este aspecto pode ser compreendido com base na composição dos ácidos graxos insaturados presentes nos três óleos (Tabela 3).

Por esta tabela é possível observar que o óleo de canola possui aproximadamente 23% de ácido linoléico (que contém duas insaturações), e 9% de ácido linolênico (que contém três insaturações com dois grupos alílicos terminais), altamente suscetíveis à formação de dienos conjugados (WANASUNDARA et al. 1995) contra 1,8 e 2,6% para o óleo de macadâmia e 9% e 1% para o azeite de oliva, respectivamente. Deve ser salientado o baixo teor (1%) de ácido linolênico no azeite de oliva, o que assim garante uma maior estabilidade em relação ao estresse térmico quando comparado aos outros dois óleos que foram aqui analisados.

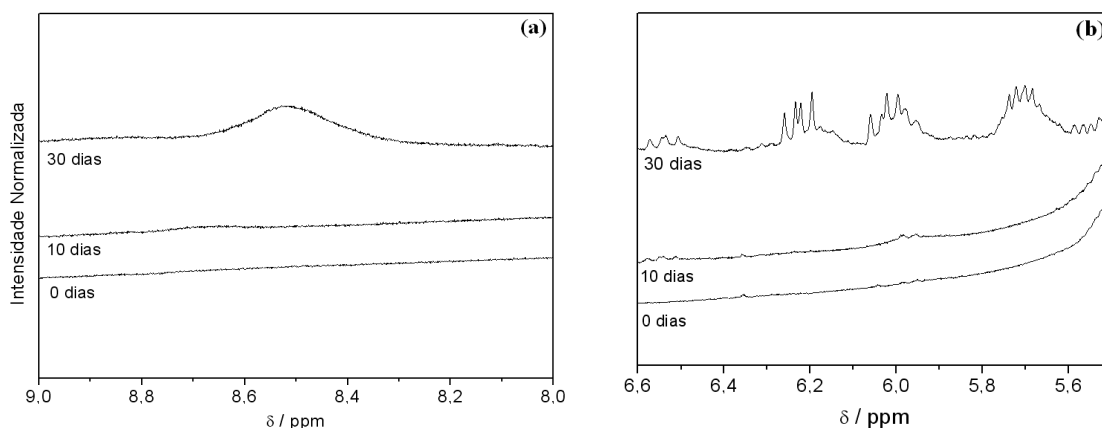


FIGURA 6 - Expansão do espectro de RMN de ^1H para o óleo de canola antes da oxidação forçada e após 10 e 30 dias. Em (a), região dos hidroperóxidos e em (b) sinais de dienos conjugados

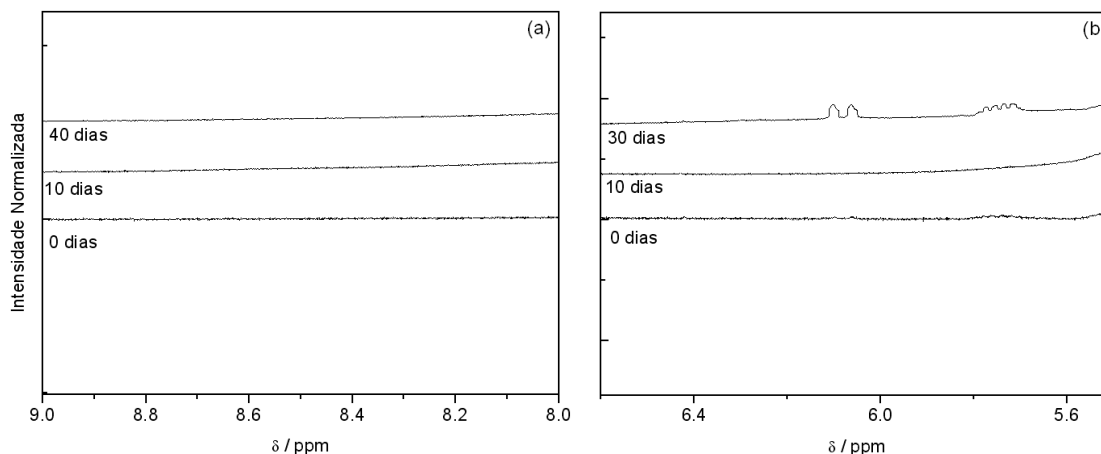


FIGURA 7 - Expansão do espectro de RMN de ^1H para o óleo de macadâmia antes da oxidação forçada e após 10 e 30 dias. Em (a), região dos hidroperóxidos e em (b) sinais de dienos conjugados

TABELA 3 - Composição em porcentagem de ácidos graxos insaturados dos óleos de canola, azeite de oliva e de macadâmia (WANASSUNDARA et al. 1995; KAMAL & ANDERSON, 1997; VENKATACHALAM & SATHE, 2006). A notação x:y se refere ao número de carbonos (x) e ao número de insaturações (y)

(x:y) Ácido Graxo	% no óleo de canola	% no azeite de oliva	% no óleo de macadâmia
16:1 Ácido Palmitoléico	0,2	1,4	18,6
18:1 Ácido Oléico	57,6	71,6	58,5
20:1 Ácido Eicosenóico	2,0	-	-
22:1 Ácido Erúico	0,3	-	0,23
Total de Ácidos Graxos Monoinsaturados	60,2	73,0	77,4
18:2 Ácido Linoléico	23,4	9,0	1,8
18:3 Ácido Linolênico	9,1	1,0	2,5
Total de Ácidos Graxos Polinsaturados	32,5	10,0	4,3

CONCLUSÃO

De uma forma geral, em todas as amostras, os sinais de oxidação são de baixa intensidade o que não permite uma análise quantitativa por integração comparativa de sinais. Contudo, os estudos conduzidos com óleos indicaram à possibilidade de se acompanhar o processo de oxidação através da espectroscopia de RMN de ¹H. Pela análise qualitativa dos sinais de oxidação, foi possível observar que o azeite de oliva apresentou apenas traços de dienos conjugados (Figura 5b) sendo mais resistente ao estresse térmico se comparado ao óleo de canola e macadâmia. É possível concluir que o óleo de oliva é mais resistente à oxidação que os óleos de macadâmia e canola, respectivamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem Embrapa, CNPq, FAPESP e a rede AgroNano por suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAUER-PLANK, C.; STEENHORST-SLIKKERVEER, L. Analysis of triacylglycerol hydroperoxides in vegetable oils by nonaqueous reversed-phase high performance liquid chromatography with ultraviolet detection. *Journal of the American Oil Chemists Society*, Chicago, v.77, n.5, p.477-482, 2000.
- BIRD, R.; EVANS, M.B. A study of the oxidation of vegetable oils by inverse gas chromatography. *Chromatographia*, New York, v.19, n.1, p.180-184, 1984.
- CLAXSON, A.W.D., HAWKES, G.E., RICHARDSON, D.P., NAUGHTON, D.P., HAYWOOD, R.M., CHANDER, C.L., ATHERTON, M., LYNCH, E.J., GROOTVELD, M.C. Generation of lipid peroxidation products in culinary oils and fats during episodes of thermal stressing; a high field ¹H NMR study. *FEBS Letters*, Amsterdam, v.335, p.81-90, 1994.
- DATAMARK. *Produtos: óleo comestível*, dados de 2004 (on line). Disponível em: <http://www.datamark.com.br>. Acesso em: 31 mar. 2010.
- FERROSTAAL, M. *Oils and fats: sustainable growth*. 2010. Disponível em: http://www.manferrostaal.mobi/uploads/tx_mfsmatrix/MF_lbro_Oils-Fats_GB_web.pdf. Acesso em: 31 mar. 2010.
- FRITSCH, C.W. Measurements of frying fat deterioration – A brief review. *Journal of the American Oil Chemists Society*, Chicago, v.58, n.3, p.272–274, 1981.
- GUILLÉN, M.D.; CABO, N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chemistry*, London, England v.77, n.4, p. 503-510, 2002.
- GUILLÉN, M.D.; RUIZ, A. High resolution ¹H nuclear magnetic resonance in the study of edible oils and fats. *Trends in Food Science & Technology*, Cambridge, v.12, n.9, 8-338, 2001.
- HASENHUETTL, G.L.; WAN, P.J. Temperature effects on the determination of oxidativestability with the metrohm rancimat. *Journal of the American Oil Chemists Society*, Chicago, v.69, n.6, p.525-527, 1992.
- KAIJSER, A.; DUTTA, P.; SAVAGE, G. Oxidative stability and lipid composition of macadamia nuts grown in New Zealand. *Food Chemistry*, London, v.71, n.1, p.67-70, 2000.
- KAMAL, A.; ANDERSON, R. A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. *Journal of American Oil Chemist Society*, v. 74, n. 4, p. 375-380, 1997.
- KNOTHE, G. Quantitative analysis of mixtures of fatty compounds by ¹H-NMR. *Lipid Technology*, High Wycombe, v.15, p. 111-114, 2003
- MISTRY, B.S.; MIN, D.B. Oxidized flavor compounds in edible oils. *Developments in Food Science*, [S.L.], v.28, p.171–209, 1992.
- MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. São Paulo: Livraria Varela, 1998. 150 p.

PRADO-FILHO, L.G. Umidade relativa de equilíbrio e oxidação de lipídeos em farinhas de castanha do Pará, de macadâmia e de soja. *Scientia Agrícola*, Piracicaba, v.51, n.2, p.357-362, 1994.

QUINN, L.A.; TANG, H.H. Antioxidant properties of phenolic compounds in macadamia nuts. *Journal of the American Oil Chemists Society*, Chicago, v.73, n.11, p.1585-1588, 1996.

RUTAR, V. Magic Angle Sample Spinning NMR Spectroscopy of liquids as a nondestructive method for studies of plant seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington D.C., USA v. 37, p.67-70, 1989.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Química Nova*, São Paulo, v.22, n.1, p.94-103, 1999.

VENKATACHALAM, M.; SATHE, S. K. Chemical composition of selected edible nuts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Easton, v.54, n.13, p. 4705-4714, 2006.

VIEIRA, T.M.F.S.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B. Ultraviolet spectrophotometric evaluation of corn oil oxidative stability during microwave heating and oven test. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Easton, v.47, n.6, p.2203-2206, 1999.

WANASUNDARA, U.N., SHAHIDI, F., JABLONSKI, C.R. Comparison of standart and NMR methodologies for assessment of oxidative stability of canola and soybean oils. *Food Chemistry*, Barking, v.52, p.249-253, 1995.