

INVESTIGACIÓN

Estudio de la composición química de las semillas y aceites seminales de *Ligustrum lucidum* Ait y *Ligustrum sinense* Lour

Por E.E.Perez¹, O. E.Quiroga¹, M.S.Vigo² y S.M.Nolasco¹

¹ Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Bs. As.,
Avda del Valle 5737, 7400-Olavarría, Prov. Bs. As., Argentina,
e-mail: snolasco@fio.unicen.edu.ar

² Departamento de Química Orgánica, Area Bromatología. Facultad de Ciencias Exactas
y Naturales, Universidad de Buenos Aires.- Ciudad Universitaria, Pabellón 2.
1428- Buenos Aires.

RESUMEN

Estudio de la composición química de las semillas y aceites seminales de *Ligustrum lucidum* Ait y *Ligustrum sinense* Lour.

Frutos de *Ligustrum lucidum* Ait y *Ligustrum sinense* Lour fueron cosechados en Olavarría (provincia de Buenos Aires, Argentina) y sus semillas separadas en forma manual. Las semillas se agotaron con n-hexano, obteniendo los aceites crudos con rendimientos del 8,7-10% y 10,7 % (base seca), respectivamente. Los aceites crudos se examinaron en sus características fisicoquímicas (Índice de refracción: 1,4647 y 1,4640 (a 25°C), Índice de iodo: 93,7 y 88,8, Índice de saponificación: 167 y 154, insaponificable: 11 y 18 %, Índice de acidez: 4,8 y 9,2 (mgKOH/g) respectivamente. El análisis por cromatografía gaseosa de los ésteres metílicos reveló alto porcentaje de ácido oleico (57,8 y 51,1%), alrededor de un 25,1 y 29,6 % de ácidos saturados, respectivamente, predominando el ácido palmítico, pero con un significativo contenido de ácidos de más de 18 átomos de carbono.

Las harinas residuales de extracción contenían baja proporción de proteína cruda y de lisina disponible. Se informan valores de fósforo total y de ácido fítico, cenizas, calcio, fibra cruda, hidratos de carbono.

PALABRAS-CLAVE: Aceite - Ácidos grasos (composición en) - Composición química - Harina - *Ligustrum lucidum* Ait - *Ligustrum sinense* Lour - Semilla.

SUMMARY

Studies of the compositions of *Ligustrum lucidum* Ait and *Ligustrum sinense* Lour seeds and oils.

The fruits of *Ligustrum lucidum* Ait and *Ligustrum sinense* Lour were harvested in Olavarría (Province of Buenos Aires, Argentina). The seeds and extracted oils were analysed for characteristics and composition. The seed contained 8,7-10 and 10,7 % (dry basis), respectively. The physicochemical characteristics of the crude oils were: refractive index 1,4647 and 1,4640 (at 25°C), iodine value 93,7 and 88,8, saponification index 167 and 154, unsaponifiable matter 11 and 18 %, and free fatty acid content of 4,8 and 9,2 (mg KOH/g), respectively. Gas chromatographic analysis of the oils revealed high levels of oleic acid (57,8 and 51,10%), about 25,1 and 29,6 % of saturated

acids, respectively, most of them consisting of palmitic acid, but they have a significant content of acid of more than 18 atoms of carbon.

The residual seed meals contained low level of crude protein and of available lysine (2.45, 3.65, g/16g N, respectively). Total and phytic acid phosphorous, calcium, ash, crude fiber, and polysaccharides (non presence of starch) contents are reported.

KEY-WORDS: Chemical composition - Fatty acid (composition in) - *Ligustrum lucidum* Ait - *Ligustrum sinense* Lour - Meal - Oil - Seed.

1. INTRODUCCIÓN

La familia de las *Oleáceas* abarca más de cuatrocientas especies originarias, en su mayoría, de las regiones templadas y tropicales. Las especies en estudio: *Ligustrum lucidum* Ait (ligustro, aligustre) y *Ligustrum sinense* Lour (ligustrina), provenientes de China, pertenecen a esta familia.

Ligustrum lucidum Ait es un árbol de hojas persistentes que florece en diciembre y fructifica en otoño; en tanto que el *Ligustrum sinense* Lour es un arbusto o arbolito de hojas semipersistentes que florece en primavera. Ambos poseen flores dispuestas en panojas piramidales y frutos negro-azulados subglobosos; se utilizan con fines ornamentales (Cabrea, 1963; Dinitri, 1972).

Si bien existen estudios respecto a la composición de los frutos de diversas especies del género *Ligustrum* (Li Manling *et al.*, 1989; Bingqian *et al.*, 1987; Masao *et al.*, 1985 y 1983), escasa es la información correspondiente a las características de sus semillas (Lotti *et al.*, 1985 y 1991). Es por ello que, debido a su amplia difusión en nuestro país y con miras a su posible aplicación en alimentación o a futuras aplicaciones tecnológicas, se consideró de interés realizar un estudio exploratorio de las características y composición de las semillas y aceites de estas dos especies.

2. PARTE EXPERIMENTAL

De los frutos maduros cosechados en Olavarría (Provincia de Buenos Aires), se separaron manualmente las semillas, determinándose sus dimensiones, peso medio y humedad. Se procedió al agotamiento por extracción con n-hexano en Soxhlet, obteniéndose los aceites crudos y efectuándose el cálculo de los rendimientos. Se eliminó los restos de solvente de las harinas de extracción a 40-50 °C, en estufa de vacío.

Examen del aceite crudo: Se determinaron las siguientes características fisicoquímicas y componentes menores, según los métodos que se indican: índice de refracción (refractómetro Abbe, 25°C), índice de saponificación (método 920.160, AOAC, 1990), insaponificable (Ca 6b-53, AOCS, 1963); Índice de acidez (Ca 5a-40, AOCS); índice de yodo del insaponificable (Rosenmund) y fósforo total (Barlett, 1959; Vigo, 1972). El índice de iodo de los ácidos grasos se calculó a partir de su composición porcentual.

Del líquido resultante de la determinación del índice de saponificación, luego de la separación del insaponificable, se aislaron los ácidos totales que se esterificaron con metanol conteniendo 1,5% H₂SO₄ (Hilditch y Williams, 1964) y se analizaron por cromatografía gaseosa / espectrometría de masa (CG/EM). Se utilizó un equipo GC-MSShimadzu QP-5000 con las siguientes condiciones: columna capilar SPB-5 de 30m y 0,25mm d.i., Temperaturas del inyector y detector (FID) 240°C y 280°C, respectivamente, y temperatura de la columna desde 70°C a 290°C, con un incremento de 10°C/min; He como gas portador, con un flujo de 30 mL/min.

A fin de confirmar la identificación de los ésteres metílicos se realizaron estudios empleando un GC-EM Hewlett Packard Modelo 5890 con detector MSD (selectivo de masa) modelo 59724, con las siguientes condiciones: columna capilar de cuarzo HPS (30 m, 0.25 mm d.i.) con 5% de fenilmetilsilicona como fase estacionaria; temperatura de detector MSD e inyector 179°C y 25°C, respectivamente; temperatura de horno desde 110°C a 290°C, con un incremento de 5 °/min.; He como gas portador (presión: 12 psi, caudal 1 mL/min.).

Los ésteres metílicos de los ácidos grasos se identificaron por comparación con tiempos de retención y espectros de masa de standards (Archivos NIST), con una concordancia mayor del 90 %.

La presencia de ácidos conjugados se investigó espectrofotométricamente (Cd 7-58, AOCS, 1963). Los ésteres metílicos fueron examinados por absorción infrarroja (film líquido) en un espectrofotómetro FTIR Nicolet Magna System 550.

Examen de la harina de extracción: Se determinaron los siguientes parámetros por métodos AOAC (1990), excepto cuando se indique otro: humedad (presión menor a 100 mmHg, 100°C), cenizas (500-

550°C), calcio (método 944.0 y 959.03), azúcares reductores y no reductores (métodos 925.05 y 959.11), polisacáridos hidrolizables (métodos 920.40a y 959.11), presencia de almidón (solución de I₂/KI), fibra cruda (método 962.09), nitrógeno total (Kjeldahl, método 984.13); lisina disponible (Booth, 1971), fósforo de ácido fitico (Rucci y Bertoni, 1974), fósforo total (Bartlett, 1959; Vigo, 1972, IUPAC, 1987), actividad ureásica (Ba9-58, AOCS, 1963), alcaloides (Deulofeu, 1964).

Los datos son promedio de triplicados y se expresan en base a semilla y/o harina seca (b. s.).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los frutos, tipo baya, de ambas especies de *Ligustrum* poseen características similares, son de color negro azulado (peso: 0,1 g , longitud: 7,2 mm, anchura: 5,1 mm) y contienen una semilla de color marrón que representa entre 60-73% del fruto. Las semillas son pequeñas (3x7 mm) y alargadas, con un peso promedio de 73 mg, correspondiendo el 67% a la almendra (Tabla I).

Los aceites crudos obtenidos por agotamiento con n-hexano fueron lípidos a temperatura ambiente y de color verdoso. Las correspondientes humedades de las semillas y los rendimientos de aceites se informan en la Tabla I, resultando similares entre sí (*Ligustrum sinense* Lour: 10,7%, *Ligustrum lucidum* Ait: 8,7-10%), pero menores a los reportados en literatura para *Ligustrum vulgare* L (Lotti *et al.*, 1985) y *Ligustrum japonicum* Thbg (Lotti *et al.*, 1991).

En la Tabla II se especifican las características fisicoquímicas y componentes menores de los aceites de ambas especies. Cabe destacar los valores considerables de insaponificable y número de ácido, este último revelaría una alta actividad de lipasas.

Tabla I
Características de las semillas *Ligustrum lucidum* Ait y *Ligustrum sinense* Lour

	<i>L. lucidum</i>	<i>L. sinense</i>
Color	marrón	marrón
Longitud (mm)	6,4	4,8
Anchura (mm)	2,8	2,4
Humedad (%)	8,1	6,6
Aceite (%) (b.s.)	8,7-10,9	10,7
kg/hL	38,9	40,3
No semillas/g	36	57
Relación cáscara/almendra	0,44-0,49	0,36

b. s. base seca

Tabla II
**Características de los aceites de semillas de
Ligustrum lucidum Ait y *Ligustrum sinense* Lour**

	<i>L. lucidum</i>	<i>L. sinense</i>
Índice de refracción (25°C)	1,4647	1,4640
Índice de Yodo *	93,7	88,8
Índice de acidez	4,8	9,2
Índice de saponificación (mg KOH/g)	167	154
Insaponificable (%)	11	18
Índice de Yodo del Insaponificable	192	131

* De los ácidos totales (calculado)

Ambas composiciones ácidas mostraron como componentes mayoritarios al ácido oleico (57,8 y 51,1 % para el "ligustro" y "ligustrina", respectivamente), siguiendo en orden de concentración creciente los ácidos 16:0 y 18:2 (Tabla III). Es de

Tabla III
Composición ácida (porcentaje de ésteres metílicos)

	<i>L. lucidum</i> Ait	<i>L. lucidum</i> Ait (Lotti et al., 1991)	<i>L. sinense</i> Lour	<i>L. vulgare</i> (Lotti et al., 1985)	<i>L. japonicum</i> (Lotti et al., 1991)
8:0	0,4		0,5		
14:0	0,6	0,10	Trazas	0,11	
15:0	Trazas	0,12	Trazas	0,09	
15:1	Trazas		0,2	0,06	
16:0	14,7	7,5	20,4	6,50	6,94
16:1	1,7	0,15	1,6	0,20	
17:0	0,2	0,10	0,3	0,04	
17:1	0,2	0,10	0,2	0,18	0,14
18:0	3,5	4,09	1,8	2,20	3,45
18:1	57,8	57,57	51,1	50,00	69,56
18:2	11,2	27,4	14,0	37,50	17,62
18:3	2,2	2,22	1,9	2,53	1,85
20:0	2,0		2,1	0,45	
20:1	1,8	0,49	1,4	0,14	0,47
22:0	1,5	0,16	2,6		
23:0	1,1		0,3		
24:0	0,6		1,2		
26:0	0,5		0,4		

destacar el elevado contenido de ácido oleico, característica coincidente con datos registrados en bibliografía, respecto a aceites de semillas de este género (Lotti et al, 1991, 1985).

El total de ácidos saturados fue de 25,1 % y 29,6 % para *L. lucidum* Ait y *L. sinense* Lour, respectivamente, siendo el ácido palmítico el presente en mayor cantidad, registrándose valores mayores a los detectados por Lotti (1985, 1991) en otras especies de *Ligustrum*. Así mismo, se detectan mayor variedad y cantidad de ácidos de más de 18 átomos de carbono, siendo significativo el contenido de los mismos.

Sobre la base de las composiciones ácidas se calcularon los índices de yodo (Tabla II), siendo los valores típicos de aceites no secantes.

El estudio de los ésteres metílicos por espectroscopía UV, permitió observar las absorbancias características de trienos conjugados para ambas variedades ($C_3=0.137\%$ *Ligustrum lucidum* Ait y $C_3=0.0546\%$ *Ligustrum sinense* Lour) y determinar la ausencia de dienos conjugados, ambas características coincidente con lo señalado por Lotti et al (1985) para *Ligustrum vulgare*. A su vez, solamente en el aceite de *L. lucidum* se detectan pentaenos conjugados ($C_5=0.137\%$).

En los espectros obtenidos por espectroscopía IR mostraron una banda a 3450cm^{-1} en ambos ésteres, indicativo de la presencia de hidroxilo, detectándose también picos relativos a la probable presencia de grupos epoxi, esto último coincidente con lo encontrado por Lotti et al (1985) en el de aceite de *Ligustrum vulgare*.

Harinas residuales de extracción: Del análisis de las harinas residuales de extracción se obtuvieron los resultados que figuran en la Tabla IV. En ambas especies el porcentaje de proteína fue bajo; como así también el de lisina reactiva, resultando mayores a los sugeridos por FAO para alimentación de adultos [1,6 g/16N] pero menores a lo requerido para alimentación de los niños [6,6-4,4 g/16 N].

El contenido de fibra cruda (%b.s.) fue mayor en *L. lucidum* coincidente con una mayor proporción de cáscara.

En cuanto a los hidratos de carbono, los valores resultaron sumamente bajos en azúcares reductores, con una concentración importante en polisacáridos (ausencia de almidón), siendo muy diferentes las concentraciones para azúcares no reductores. Si bien no se determinó la composición de los azúcares y polisacáridos, sería de interés, en futuros estudios, identificar los mismos, especialmente las características de éstos últimos, que se sabe que no son almidón, pero podrían ser gomas o pectinas de interés industrial.

En ambas especies la relación Ca:P está muy alejada de la requerida para una adecuada absorción en infantes y adultos (1,1:1 a 1,5:1) (Llyod et al.,

Tabla IV
Composición química general de las harinas
residuales de extracción

	<i>L. lucidum</i>	<i>L. sinense</i>
Humedad (%)	9,4	6,6
Ceniza (%)	3,9	5,3
Proteína bruta (N x 6,25) (%)	13,8	18,8
Fibra cruda (%)	27,3	14,3
Lisina disponible (g/16gN)	2,45	3,65
Azúcares reductores (% como glucosa)	3,8	3,5
Azúcares no reductores (% como sacarosa)	4,6	12
Almidón (cualitativo)	negativo	negativo
Polisacáridos hidrolizables (% como almidón)	16,5	14,5
Calcio (mg % g)	406	227
Fósforo total (mg % g)	127	483
Fósforo de ácido fitico (mg % g)	24,7	8,5
Actividad ureásica	0,25	0,03
Alcaloides (cualitativo)	negativo	negativo

* Todos los resultados, excepto humedad, están expresados en base seca.

1982). El contenido de fósforo de ácido fitico significó una considerable proporción respecto al fósforo total (19.5%) para el caso de *L. sinense*, siendo mucho menor para la otra especie (1.2 %).

Los resultados preliminares obtenidos podrían ser de mucha utilidad para futuras aplicaciones industriales, medicinales, alimenticias, etc., considerando necesario futuros estudios, especialmente desde el punto de vista toxicológico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ing. Carlos D'Alfonso (Facultad de Agronomía, UNC, Azul, Argentina) por la identificación de la muestra.

Este trabajo fue posible mediante ayuda económica de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (Argentina) y la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

BIBLIOGRAFÍA

AOAC, Association of the Official Analytical Chemists, (1990). Official Methods of Analysis of Association of the Official Analytical Chemists. ed. W. Horwitz, W., 14th ed., Washington. DC.

- AOCS, American Oil Chemists' Society, (1963). Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society. 2nd ed., Chicago, Illinois.
- Bartlett, G.R., (1959). Phosphorous assay in column chromatography. *J. Biol. Chem.* **234**, 466-468.
- Booth, V.H., (1971). Problems in the determination of FDNB-available lysine. *J. Sci. Food. Agric.* **22**, 658-666.
- Cabrera, A.L., (1963). Flora de la Prov. de Buenos Aires. *Colección Científica. I.N.T.A.* Buenos Aires.
- Dinitri M.J., (1972). Enciclopedia de Agricultura y Jardinería. (Edit. ACME), Vol I, Buenos Aires.
- Deulofeu, V., (1964). Investigación Química de Vegetales. *Dpto de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales*, Universidad de Buenos Aires.
- Fedeli, E.; Lanzani, A.; Capella, P. and Jaccini, G., (1966). Triterpene alcohols and sterols of vegetable oils. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **43**, 254-156.
- Hang Bingqian; Dai, Yue; Wu Guanzhong; Difi, Nuer; Zhao, Ling; Tan Liwu, (1987). Protective effect of *Frytus Ligustri lucidi* by Cyclophosphamide and urethane. *Zhongguo Yaokexue Xuebao*, **18(3)**, 222-224.
- Hildrich, T.P. and Williams, P.N., (1964). The Chemical Constitution of Natural Fats. 4th ed., Chapman & Hall, London, p. 688.
- IUPAC, (1987). Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats Oil Chemists Society and Derivates. *Blankwell*, Oxford, 7th ed.
- Kikuchi Masao, Yamauchi Yoko, (1983). Structural analysis on the constituents of *Ligustrum* species. X Components of the fruits of *Ligustrum japonicum* Thunb and *L. lucidum* Ait. *Annu. Rep. Tohoku Coll. Pharm.* **30**, 33-40.
- Kikuchi Masao and Yamauchi Youko, (1985). Studies on the constituents of *Ligustrum* species. XI On secoiridoids of the fruits of *Ligustrum japonicum* Thunb and *L. lucidum* Ait. **105** (2), 142-147.
- Li Manling and Liu Meilan, (1989). Analysis of trace elements in *Frutus Ligustri lucidi* and its processed products. *Zhongguo Zhongyao*, **14** (12), 727-729.
- Llyod, L.E.; McDonald, B.E. and Crampton, E.W., (1982). Fundamentos de Nutrición (Editorial Acribia), Zaragoza.
- Lotti G., Paradossi C. and Marchini F., (1985). Caratterizzazione analitica di nuovi olii di semi. *La rivista della Società italiana di Scienza dell'Alimentazione*, anno 14 - N°4 Luglio-Agosto.
- Lotti G., Paradossi C. and Marchini F., (1991). The composition of new seed oils. *Agrochimica*, **35** (1-2-3), 58-68.
- Marion, W.W.; Maxon, S.T. and Wangen, R.M., (1970). Lipid and fatty acid composition of turkey liver skin and depot tissue. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**, 391-392.
- Rucci, A.O. y Bertoni, M.H., (1974). Determinación de ácido fitico en subproductos de semilla de girasol. *An. Asoc. Quim. Argent.*, **66**, 365-368.
- Vigo, M.S., (1972). Composición química de la semilla y de los aceites de semilla de Cucurbitáceas argentinas. Aislados de proteínas de las harinas de extracción. *Tesis Doctoral, Fac. Ciencias Exactas y Naturales*, Universidad de Buenos Aires.

Recibido: Diciembre 1998
Aceptado: Enero 2000