

Estabilidad oxidativa y contenido de tocoferoles en el aceite de canola extraído con CO₂ supercrítico

Por Iván Jachmanián*, Lucía Margenat, Ana I. Torres y María A. Grompone

ilar papers at core.ac.uk

Montevideo, Uruguay
Av. Gral. Flores 2124, Casilla de Correos 1457
11800-Montevideo, Uruguay. E-mail: ijachman@fq.edu.uy

RESUMEN

Estabilidad oxidativa y contenido de tocoferoles en el aceite de canola extraído con CO₂ supercrítico

En este trabajo se analizan las características del aceite extraído de semillas de canola usando CO₂ supercrítico en diferentes condiciones de operación y su estabilidad oxidativa, comparándolas con las correspondientes a las del aceite extraído con hexano. Entre los aceites extraídos con CO₂ supercrítico el que presentó una menor estabilidad oxidativa y un menor contenido de tocoferoles fue el extraído a 276 Kg/cm². En todos los casos los aceites extraídos por este método resultaron menos estables que el extraído con hexano. Aunque este último no presentó un contenido en tocoferoles sustancialmente diferente al de los primeros, mostró un contenido de carotenoides superior, lo que podría estar explicando su mayor estabilidad oxidativa. Si bien la velocidad de extracción del aceite fue constante durante todo el proceso, los tocoferoles mostraron una mayor velocidad de extracción al inicio que al final del mismo, lo que sugiere un posible efecto co-solvente del propio aceite sobre ellos.

PALABRAS-CLAVE: *Aceite de canola - Estabilidad oxidativa - Extracción supercrítica - Tocóferoles.*

SUMMARY

Oxidative stability and tocopherol concentration of canola oil extracted using supercritical CO₂

In this work the characteristics of canola seed oil extracted using supercritical CO₂ under different conditions and its oxidative stability were analyzed and compared with those corresponding to the oil extracted with hexane. The oil with the lower oxidative stability was that extracted at 276 Kg/cm². All the oils extracted with supercritical CO₂ showed a lower oxidative stability than the oil obtained by hexane extraction. Although the hexane extracted oil did not show a significant difference in its tocopherol concentration, its carotenoid concentration was the highest, which could be a reason for the higher oxidative stability of that oil. The oil extraction rate was constant during the whole extraction period, but the rate of tocopherol extraction was higher at the beginning of the process, which suggests a possible co-solvent effect of the oil itself on these compounds.

KEY-WORDS: *Canola oil - Oxidative stability - Supercritical extraction - Tocopherols.*

1. INTRODUCCIÓN

Los procedimientos que usan dióxido de carbono supercrítico (SCCO₂) han recibido especial inte-

rés debido a las ventajas de este solvente, el que además de no ser tóxico ni inflamable, no deja residuos indeseables en los extractos de interés (Stahl *et al.*, 1980; Friedrich and List, 1982).

A pesar de que los aceites vegetales extraídos con fluidos supercríticos o utilizando solventes convencionales presentan una composición similar, se han encontrado algunas diferencias en lo que refiere a la concentración de algunos componentes minoritarios (Friedrich and List, 1982; Gómez and De la Ossa, 2002; Przybylski *et al.*, 1998). En particular la concentración de algunos de estos componentes, como los tocoferoles, esteroides, pigmentos e hidrocarburos, que constituyen la fracción insaponificable del aceite, se ha visto fuertemente afectada por el método de extracción utilizado. La diferente estabilidad oxidativa de distintos aceites ha sido atribuida al diferente contenido de varios de estos compuestos (Malecka, 2002; Mohamed and Awatif, 1998).

Pese a estos estudios no se encuentra suficientemente descrita la causa del empobrecimiento de los aceites en estos compuestos, así como de qué manera evoluciona la concentración de los mismos durante el proceso de extracción.

En este trabajo se compara la estabilidad oxidativa del aceite de canola extraído mediante el uso de SCCO₂ con la correspondiente al extraído con hexano y se analiza el contenido de varios componentes minoritarios que puedan relacionarse con la estabilidad del aceite. Finalmente se analiza cómo varía la concentración de los tocoferoles a lo largo del proceso de extracción supercrítica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Extracción con hexano

Las extracciones del aceite con hexano se realizaron utilizando un equipo Soxhlet convencional. Aproximadamente 20g de semillas de canola finamente molidas fueron liofilizadas durante 8 horas para la extracción de la humedad y posteriormente una muestra de 15g del material liofilizado se colocó en el cartucho de un equipo tipo Soxhlet de 200ml de capacidad. La extracción se realizó con hexano a una velocidad de goteo de aprox. 180 go-

tas/min, prolongándose durante 7 horas. Finalizado el período de extracción el solvente se eliminó en un evaporador rotatorio a 35°C y vacío (25mmHg).

Extracción con CO₂ supercrítico

Las extracciones se realizaron en el equipo esquematizado en la Figura 1. La celda de extracción "E" se cargó con 6 g de semillas molidas y liofilizadas de acuerdo a lo mencionado en el punto anterior. La bomba "B" eleva la presión del CO₂ líquido hasta el valor deseado, luego es conducido a través de la celda de extracción, la que se encuentra a la temperatura deseada para operar en la región supercrítica de interés. Posteriormente el CO₂ es despresurizado en la válvula micrométrica "VM₃" y el aceite se recoge en el separador "S". El flujo y el total de CO₂ utilizado se mide en el medidor y totalizador "GFM".

Análisis de tocoferoles

Para la determinación de la concentración de tocoferoles en los aceites se procedió a aislar la fracción insaponificable de los mismos (IUPAC, 1987). La fracción insaponificable se sometió a una acetilación con anhídrido acético/piridina (Christie, 1973) y se analizó por cromatografía de gases en un equipo Shimadzu GC14, equipado con FID y columna capilar Supelco SPB-1. El análisis se realizó utilizando un programa de temperaturas que se inició a 270°C, seguido de un calentamiento a 3°C/min y finalizando a 300°C, manteniendo esta temperatura durante 7 minutos. Se utilizó nitrógeno como gas portador a una presión de 70 kPa en la inyección y una relación de split 100:1.

Composición en ácidos grasos

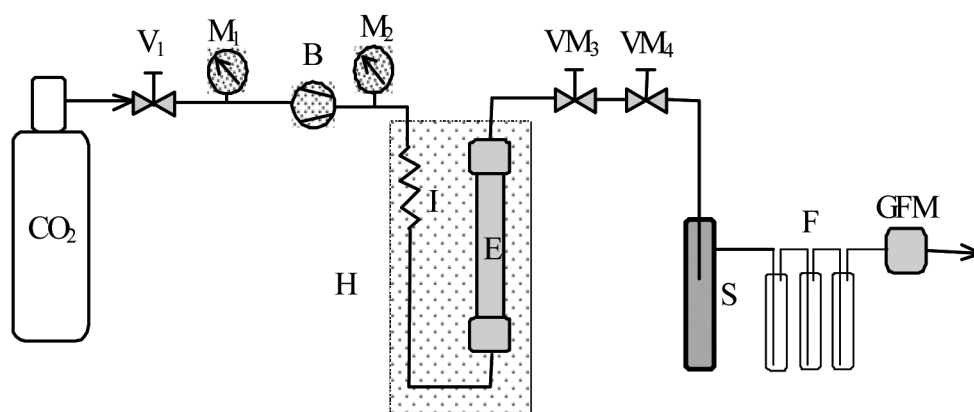
Los aceites se derivatizaron a los correspondientes ésteres metílicos mediante saponificación y posterior catálisis con BF₃/MeOH. Los ésteres metílicos se analizaron por cromatografía de gases en el equipo ya mencionado, utilizándose una columna capilar SGE BPX-70. El análisis se realizó utilizando un programa de temperaturas que se inició a 160°C, seguido de un calentamiento a 4°C/min y finalizando a 230°C, manteniendo esta temperatura durante 10 minutos. Se utilizó nitrógeno como gas portador a una presión de 50 kPa en la inyección y una relación de split 100:1.

Estabilidad Oxidativa

La estabilidad oxidativa de los aceites fue determinada por oxidación acelerada en un equipo OSI-8 (Omnion Inc.), de acuerdo con el método AOCS Cd 12b-92 (AOCS, 1990), escalando la técnica para 1g de aceite. La temperatura del análisis fue 97,8 °C y dada la variabilidad característica del mismo se realizó cada análisis por triplicado. Por este mismo motivo se prefirió informar "rangos" para el período de inducción correspondiente a cada muestra, en lugar de valores definidos.

Análisis espectrofotométrico

Los espectros de absorción de las diferentes muestras de aceite en el rango 367 – 800 nm se obtuvieron utilizando un Espectrofotómetro Shimadzu UV-1203, equipado con una cubeta de cuarzo de 0,1 cm de camino óptico, donde las muestras de aceite se cargaron puras, sin dilución.



V₁: Válvula de cierre
 M₁, M₂: Manómetros
 B: Bomba
 H: Horno
 F: Banco de filtros

E: Celda de extracción
 VM₃, VM₄: Válvula micrométrica
 S: Separador
 I: Intercambiador
 GFM: Medidor de flujo

Figura 1
 Esquema del equipo de extracción supercrítica

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Rendimientos de las extracciones supercríticas

Mediante la extracción con hexano se obtuvo un 42% de aceite, valor que se tomó como referencia para expresar el rendimiento de las extracciones realizadas con SC-CO₂. La Figura 2 muestra la influencia de la presión en el rendimiento de la extracción con SC-CO₂ a 40 °C. Como puede observarse los mayores rendimientos se obtuvieron en el rango 367-457 Kg/cm², extrayéndose un 90% del aceite para una relación másica CO₂/ aceite de aproximadamente 60 cuando la presión fue de 457 Kg/cm².

La significativa disminución en el rendimiento del proceso a la menor de las presiones utilizadas (276 Kg/cm²) es consistente con la disminución de la solubilidad del aceite a la menor densidad del solvente correspondiente con dicha presión (Del Valle y Aguilera, 1988).

La clara tendencia lineal observada para todas las curvas (Figura 2) indica que no hubo una fuerte influencia de la resistencia a la transferencia de masa durante el proceso de extracción, lo cual está de acuerdo con el bajo flujo de CO₂ utilizado (0.5 sL/min).

Estabilidad oxidativa y composición de los aceites extraídos

En la Tabla 1 se muestran los rangos obtenidos para el período de inducción de los diferentes aceites, correspondiendo los valores más elevados al aceite extraído con hexano, mientras que los valores más bajos se obtuvieron para el aceite extraído a 276 Kg/cm². No se obtuvieron diferencias significativas entre los valores obtenidos para los aceites extraídos a 367 y 457 Kg/cm².

No se encontraron diferencias relevantes en lo relativo a la composición en ácidos grasos de los diferentes aceites (estos resultados no se muestran), por lo que este parámetro no influye en la diferente estabilidad oxidativa de los mismos.

Sin embargo sí se encontraron diferentes concentraciones para algunos componentes minoritarios como los tocoferoles, los que pueden estar afectando la estabilidad oxidativa de los aceites (Crowe y White, 2003). Esto está de acuerdo con lo que se observa en la Tabla 1, donde al aceite con la menor estabilidad oxidativa (correspondiente a la presión de extracción de 276 Kg/cm²) es también el que tiene

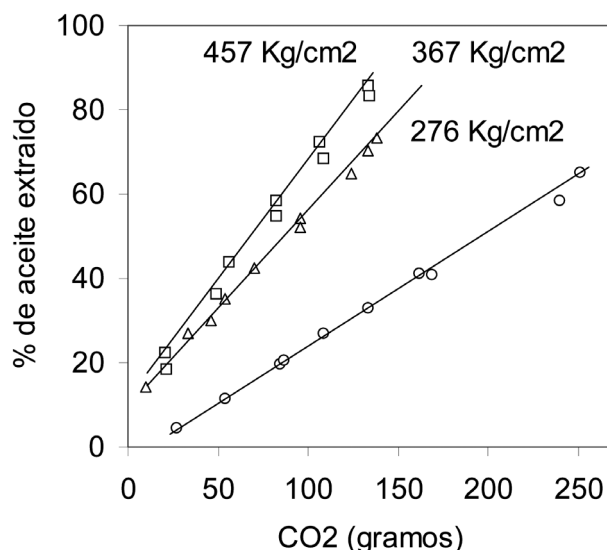


Figura 2
Rendimientos de las extracciones de aceite de canola realizadas a 40 °C y diferentes presiones.

una menor concentración de tocoferoles. Sin embargo, la mayor estabilidad oxidativa la presentó el aceite extraído con hexano, cuyo contenido en tocoferoles es similar al extraído con SC-CO₂ a 367 Kg/cm².

De acuerdo con los análisis espectrales (Figura 3), tanto las clorofilas (máximo cercano a 670 nm)

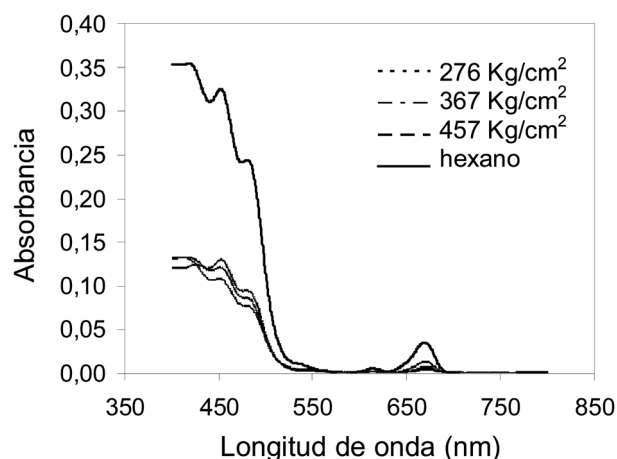


Figura 3
Espectros de absorción de los aceites extraídos con SC-CO₂ a 40°C (hasta un 80% de eficiencia) o hexano (extracción total).

Tabla 1
Períodos de inducción y concentración de tocoferoles en los aceites extraídos utilizando CO₂ supercrítico (hasta un 80% de eficiencia) o hexano (extracción total).

	Solvente Utilizado			
		SC-CO ₂	Hexano	
Presión de extracción (kg/cm ²)	276	367	457	—
Período de Inducción (h)	1.8-3.4	3.4-4.6	3.5-5.3	6.0-6.5
α-tocoferol (mg/100g)	6	16	10	16
γ-tocoferol (mg/100g)	10	24	20	25

como los carotenoides (máximo de 425 a 500 nm) están presentes en mayor concentración en el aceite extraído con hexano, mientras que estos compuestos no presentaron diferencia de concentración entre los aceites extraídos a diferentes presiones por el fluido supercrítico.

El elevado contenido de carotenoides puede estar contribuyendo a la mayor estabilidad oxidativa de aceite extraído con hexano (Farombi and Britton, 1999).

Velocidad de extracción de los tocoferoles

En la Figura 4 se observa que los valores de concentración de α y γ -tocoferol en los aceites ex-

traídos con el SC- CO₂ son superiores en las fracciones recogidas al inicio de la extracción que en las recogidas a períodos más prolongados.

Este hecho podría estar sugiriendo algún efecto co-solvente del propio aceite sobre los tocoferoles. Al progresar el proceso de extracción y el lecho de semillas de canola empobrecerse en aceite, una mayor proporción del lecho se encuentra expuesta a un fluido pobre en aceite, mientras que una menor proporción se expone al fluido saturado en el aceite. Si el SC-CO₂ saturado en aceite es mejor solvente para los tocoferoles que el SC-CO₂ puro, esto estaría de acuerdo con el descenso en la velocidad de remoción de tocoferoles al avanzar la extracción.

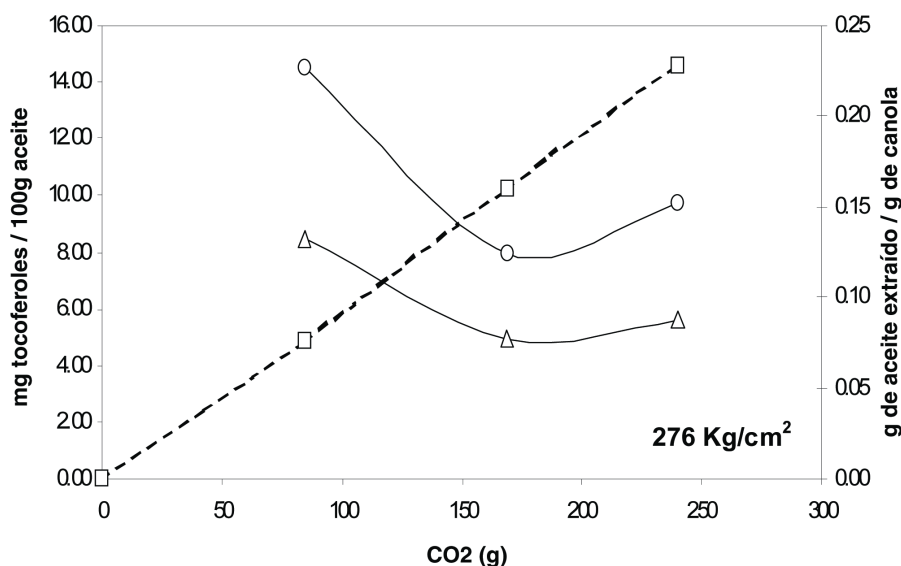


Figura 4A

Variación en la concentración de tocoferoles en el aceite durante la extracción supercrítica a 40°C (O γ -tocoferol, Δ α -tocoferol, \square g de aceite extraído / g canola). Presión = 276 Kg/cm²

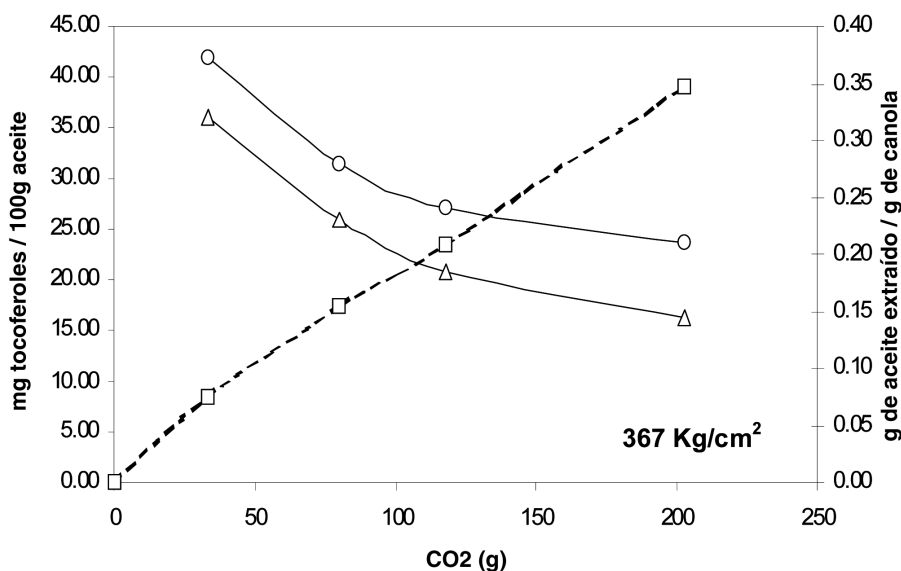


Figura 4B

Variación en la concentración de tocoferoles en el aceite durante la extracción supercrítica a 40°C (O γ -tocoferol, Δ α -tocoferol, \square g de aceite extraído / g canola). Presión = 367 Kg/cm².

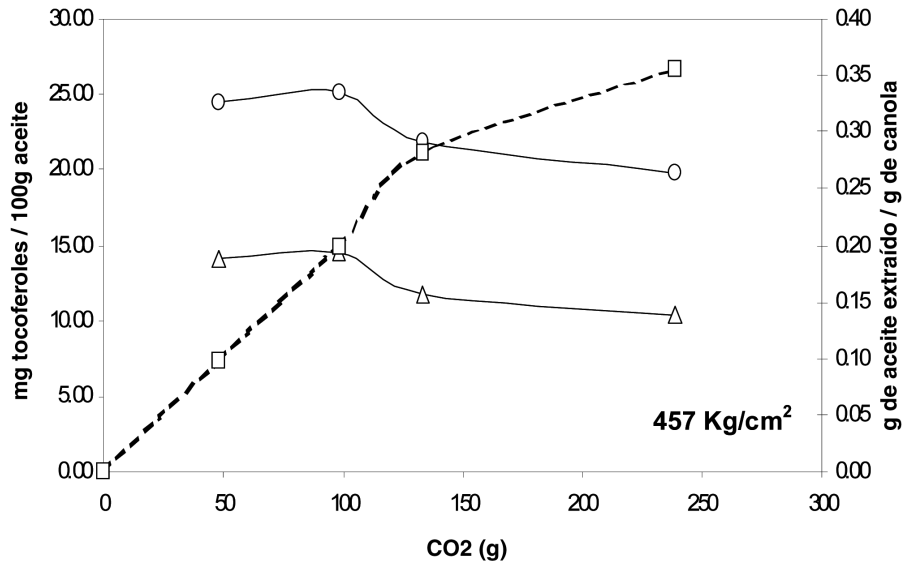


Figura 4C

Variación en la concentración de tocoferoles en el aceite durante la extracción supercrítica a 40°C (O γ -tocoferol, Δ α -tocoferol, \square g de aceite extraído / g canola). Presión = 457 Kg/cm².

4. CONCLUSIONES

Los rendimientos de las extracciones con SCCO₂ fueron significativamente mayores para presiones de 367 y 457 Kg/cm² que para 276 Kg/cm², estos resultados están de acuerdo con los reportados previamente acerca del efecto de la presión en la solubilidad del aceite de canola en SCCO₂.

La estabilidad oxidativa de los aceites extraídos con SCCO₂ a diferentes condiciones fueron menores que aquellas obtenidas para los aceites extraídos con hexano. Para los aceites extraídos usando SCCO₂, la menor estabilidad oxidativa fue mostrada por aquellos extraídos a 276 Kg/cm², mientras que mayores valores fueron mostrados para los aceites extraídos a 367 y 457 Kg/cm².

Aunque la menor estabilidad fue encontrada en los aceites con la menor concentración en tocoferoles, éste no puede ser considerado el único factor que afecta esta característica. La concentración en carotenoides podría también estar afectando la estabilidad oxidativa del aceite, ya que un muy superior contenido de carotenoides se encontró en el aceite obtenido por extracción con hexano, al que también correspondió la mayor estabilidad oxidativa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento recibido para este trabajo por la Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC) de la Universidad de la República.

REFERENCIAS

AOCS-*Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society*, Champaign, 1990, método Cd 12b-92.

- Crowe, T.D.; White, P.J., 2003. Oxidative stability of walnut oils extracted with supercritical carbon dioxide. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **80**, 575-578.
- Christie, W.W., 1973. *Lipid Analysis*, Pergamon Press Ltd, Oxford, England.
- Del Valle, J.M.; Aguilera, J.M., 1988. An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**, 1553-1555.
- Farombi, E.O.; Britton, G., 1999. Antioxidant activity of palm oil carotenes in organic solution: effects of structure and chemical reactivity. *Food Chemistry* **64**, 315-321.
- Friedrich, J. P.; List, G.R., 1982. Characterization of soybean oil extracted by supercritical carbon dioxide and hexane. *J. Agric. Food Chem* **30**, 192-193.
- Gomez, A.M.; De la Ossa, E.M., 2002. Quality of borage seed oil extracted by liquid and supercritical carbon dioxide. *Chem. Eng. J.* **88**, 103-109.
- IUPAC, Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, 7th Revised and Enlarged edn., Blackwell, Oxford, 1987, Method 2.401.
- Malecka, M., 2002. Antioxidant properties of the unsaponifiable matter isolated from tomato seeds, oat grains and wheat rem oil. *Food Chemistry* **79**, 327-330.
- Mohamed, H.M.A.; Awatif, I.I., 1998. The use of sesame oil unsaponifiable matter as a natural antioxidant. *Food Chemistry* **62**, 269-276.
- Przybylski, R.; Lee, Y-C.; Kim, I-H, 1998. Oxidative stability of canola oils extracted with supercritical carbon dioxide. *Lebensm.-Wiss. u Technol.* **31**, 687-693.
- Sthal, E.; Schütz, E.; Mangold, H.K., 1980. Extraction of seed oils with liquid and supercritical carbon dioxide. *J. Agric. Food Chem* **28**, 1153-1157.

Recibido: Marzo 2005
Aceptado: Septiembre 2005