

Estabilidad oxidativa de aceite vegetal crudo y refinado de fuente no convencional

Hernández Centeno, F.¹, Hernández González, M.¹, López De la Peña, H.Y.¹, Martínez Vázquez, D.G.¹, González López, H.D.², Tirado Gallegos, J.M.³

¹Departamento de Ciencia y Tecnología de Alimentos.

²Departamento de Forestal. Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro. Calz. Antonio Narro 1923, Buenavista, 25315, Saltillo, Coahuila, México. Tel: +52(844)4110200.

³Facultad de Zootecnia y Ecología. Universidad Autónoma de Chihuahua. Perif. Francisco R. Almada Km. 1, Zootecnia, 33820, Chihuahua, Chihuahua, México Tel: +52(625)1150934. Correo: francisco.hdezcg@gmail.com

Palabras Clave: *Cucurbita foetidissima*, color, degradación, calorimetría

Introducción

Los aceites vegetales se han utilizado desde tiempos antiguos como auxiliar en el procesamiento de alimentos, mejorando su sabor; además, son indispensables en el metabolismo y estructura de los seres vivos. Un volumen importante de la producción mundial de aceites es empleado en la industria de la fritura; este proceso es una práctica común en la preparación rápida de alimentos y les imparte características sensoriales particulares respecto a otros métodos de cocción [1].

En las últimas décadas se ha incrementado constantemente la demanda de aceites vegetales comestibles, por lo que se han hecho necesaria la búsqueda de fuentes no convencionales que han mostrado su potencial para complementar o acrecentar la oferta de aceites vegetales comestibles en el mercado. Una de esas fuentes no convencionales son las semillas de los frutos maduros de la calabacilla loca (*Cucurbita foetidissima* HBK), una planta arvense de las regiones semidesérticas de Norteamérica [2], y cuyo contenido de aceite en su composición química (hasta 36 %) la hace una fuente interesante para explorar.

Pero, para lograr un producto apto para el consumo no basta con la obtención del aceite crudo, sino que es necesaria su refinación y caracterización, a fin de que pueda evaluarse como una propuesta válida de aceite vegetal comestible. Sin embargo, el proceso de refinación supone alteraciones importantes en las características de la mayoría de los aceites vegetales comestibles comerciales, con el fin de mejorar sus atributos globales de calidad. La evaluación de dichos parámetros ha sido establecida por organismos internacionales, como la FAO a través del *Codex Alimentarius*, aunque los consumidores tendrán siempre la última palabra sobre la aceptabilidad de los alimentos que demandan, de acuerdo a su modo de uso, no siempre compatible con lo que el fabricante recomienda, pues en la práctica culinaria doméstica los aceites son sometidos a temperaturas mucho más altas de las recomendadas, favoreciendo su oxidación rápida y descomposición química, en la que se forman compuestos dañinos para la salud [3]. Algunos aditivos sintéticos de acción antioxidante se utilizan para paliar el problema de oxidación de los aceites durante su almacenamiento y consumo, como el butil-hidroxi-tolueno (BHT), pero con consecuencias en la salud de los consumidores, como problemas de toxicidad en diferentes modalidades.

Este estudio se enfocó en la evaluación de la estabilidad oxidativa del aceite crudo y refinado obtenido de las semillas de la calabacilla loca, con la finalidad de conocer las temperaturas de inicio de su degradación, estableciendo así las condiciones óptimas de uso de este producto como una alternativa al empleo de otros aceites vegetales comestibles de uso generalizado, previniendo así la formación de compuestos nocivos para el consumidor final.

Metodología

ETAPA 1: Obtención de materia prima

Se recolectaron frutos de calabacilla loca (*C. foetidissima* HBK) en una localidad con coordenadas 25° 14' 2.313" N, 101° 0' 27.753" O, y 25° 13' 45.716" N, 100° 49' 25.324" O, a 2500 msnm, en el mes de agosto de 2017, se extrajeron y lavaron las semillas con agua del grifo para eliminar residuos; se secaron al sol durante dos días. Las semillas secas se molieron en licuadora Oster™ Profesional BPST02-B00 a velocidad media, y se retiró la mayor cantidad posible de cascarilla a través de una malla ASTM # 60. El material resultante se lavó para eliminar compuestos solubles en agua y se secó en estufa de convección forzada Novatech™ a 40 ± 1 °C durante 24 h.

ETAPA 2: Extracción y refinación del aceite

El aceite se extrajo por reflujo en un aparato soxhlet, utilizando éter de petróleo anhidro ACS como solvente. Se guardó una parte del producto crudo en frasco ámbar de cierre hermético a 6 ± 1 °C.

Para la refinación, se colocaron 500 mL de NaOH al 3 % y 25 g de aceite crudo en un matraz Erlenmeyer de 500 mL, luego se calentó a reflujo durante 30 min; posteriormente, se decantó para retirar ácidos grasos saponificados. El aceite se lavó 5 veces con 150 mL de agua destilada a $75 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$ y se pasó a través de papel filtro Whatman No. 1 adicionando 25 g de sulfato de sodio anhidro, para eliminar la humedad. Finalmente, se destiló la micela para obtener la fase oleosa pura.

Para la desodorización y blanqueamiento, en el matraz utilizado para la destilación de la micela, se agregó 7 % p/p de carbón activado. La mezcla se sometió a 85 °C por 30 min, en agitación suave. Se filtró en caliente en embudo de vidrio y papel filtro Whatman No. 1. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y se guardó en frasco ámbar de cierre hermético a 6 ± 1 °C.

ETAPA 3: Determinación de color

Las mediciones se realizaron con un colorímetro triestímulo Minolta™ CR300, con base al sistema de color $CIE L a^*b^*$, previamente calibrado según el fabricante.

ETAPA 4: Evaluación de la estabilidad oxidativa mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se llevó a cabo según lo reportado por Tan *et al.* [4] en un equipo DSC4000 de PerkinElmer. Las temperaturas de las isotermas se programaron a 110, 120, 130 y 140 °C, se utilizó un flujo de oxígeno purificado (99.8 %) a 50 mL/min. Para cada isoterma se utilizaron muestras de aceite de 5 ± 0.5 mg pesadas en charolas de aluminio sin tapa, las cuales fueron colocadas en la cámara del DSC. Los tiempos de inducción oxidativa (t_o) se tomaron en el punto de intersección de la extrapolación de la línea base y la tangente de la curva. Finalmente, se determinaron las ecuaciones de regresión lineal.

ETAPA 5: Análisis estadístico

El experimento se realizó en un diseño completamente al azar, en ensayos por triplicado, se determinó ANOVA y prueba de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher con nivel de confianza de 95 % en el software Statgraphics X64 de Aphelion®.

Resultados y discusión

Extracción del aceite

El rendimiento obtenido para aceite crudo fue de 34 %, respecto de la masa total de la materia prima, una vez concluido el proceso de extracción.

El rendimiento obtenido para aceite crudo resultó por debajo de lo reportado para aceites de otras especies de cucurbitáceas, como *Cucurbita pepo* y *Cucurbita máxima*, aunque ello depende de muchos factores, como las condiciones de cultivo, climáticas, entre otras [5], y debe considerarse que la muestra estudiada correspondió a semillas recolectadas en estado silvestre.

Determinación de color

En la Figura 1 se aprecian los cambios en el color del aceite antes y después de la refinación. El valor de luminosidad (L^*) aumentó 10 % después de la refinación, como resultado de la eliminación de pigmentos; la variable cromática a^* no presentó diferencias significativas ($p \leq 0.05$) después del proceso de refinado, a diferencia de la variable b^* , que disminuyó hasta un 39 % durante el procesamiento. El resultado indicó un color verdoso más claro y luminoso, es decir, ópticamente más limpio, después de haberse sometido al proceso de refinación.

Los valores de la determinación de color indicaron que la variable L^* es 10% mayor en aceite refinado respecto al aceite crudo, lo cual resulta significativo, ocasionado como posible resultado de la eliminación de pigmentos durante las fases de blanqueamiento. Choe & Min [6] indicaron que la presencia de color verde en aceites se puede originar por la presencia de clorofilas residuales, dependiendo de la fuente botánica de origen.

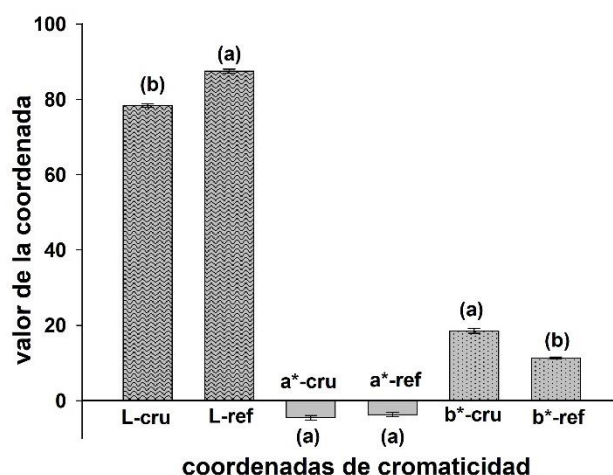


Figura 1. Determinación de color en sistema de coordenadas $L^*a^*b^*$ de aceite crudo y refinado (letras diferentes indican diferencias significativas entre aceites, según prueba LSD de Fisher ($p \leq 0.05$)).

Evaluación de la estabilidad oxidativa

Tabla 1. Tiempos de inducción oxidativa a diferentes temperaturas para aceite crudo y refinado.

Tratamiento	⁽¹⁾ t_0 (min)				Ecuación de regresión	⁽³⁾ r^2
	110 °C	120 °C	130 °C	140 °C		
⁽⁴⁾ Aceite crudo	180.25±1.86 ^a	89.59±0.43 ^a	43.45±0.38 ^a	21.95±0.07 ^a	⁽²⁾ $T = 183.76 - 14.2 \cdot \ln(t_0)$	0.99
⁽⁴⁾ Aceite refinado	62.43±0.25 ^b	27.13±0.14 ^b	11.36±0.11 ^b	4.81±0.02 ^b	⁽²⁾ $T = 158.39 - 11.68 \cdot \ln(t_0)$	0.99

⁽¹⁾ t_0 : tiempo de inducción oxidativa.

⁽²⁾ T : temperatura del análisis DSC.

⁽³⁾ r^2 : Coeficiente de determinación.

⁽⁴⁾ Promedios ± error experimental, letras diferentes indican diferencia significativa entre tiempos (t_0) a la misma temperatura (prueba LSD de Fisher $p \leq 0.05$).

Las ecuaciones de regresión obtenidas para los tiempos de inducción oxidativa (t_0) en ambos aceites se ajustaron a un comportamiento logarítmico dependiente de la temperatura con una bondad de ajuste del 99.9 %. Se pudo apreciar una diferencia significativa ($p \leq 0.05$) entre ambos aceites (Tabla 1).

En el aceite refinado se redujeron notablemente los tiempos de inducción oxidativa respecto a los obtenidos para el aceite crudo (Figura 2).

La diferencia en el comportamiento de la estabilidad oxidativa entre ambos aceites pudo ser consecuencia de la pérdida de los compuestos antioxidantes naturales, como los tocoferoles y carotenoides, presentes en los aceites vírgenes, como lo reportaron Al-Juhaimi *et al.* [7], dejando sin protección a los ácidos grasos insaturados frente a la acción del oxígeno en el caso del aceite refinado, donde se eliminaron los antioxidantes durante la extracción y el refinado.

Los tiempos de inducción oxidativa (t_0) del aceite crudo de semillas de calabacilla loca resultaron superiores a los reportados en otros estudios para diversos aceites vegetales comerciales comunes como el de maíz, girasol, cártamo, semilla de uva, cacahuete y soya e inferior a los de otros aceites, como el de oliva, canola, coco y ajonjolí [4]. Para el caso del aceite refinado, los tiempos de inducción oxidativa resultaron menores a los de los aceites comerciales mencionados, probablemente por la presencia de antioxidantes añadidos durante su producción: además, Marques da Silva *et al.* [8] refirieron que los aceites vegetales extraídos utilizando solventes en caliente tienden a ser menos estables debido a la degradación térmica por la prolongada exposición al calor, aunado a que las clorofilas residuales actúan como sensibilizadoras del proceso oxidativo, según lo reportado por Choe & Min [6].

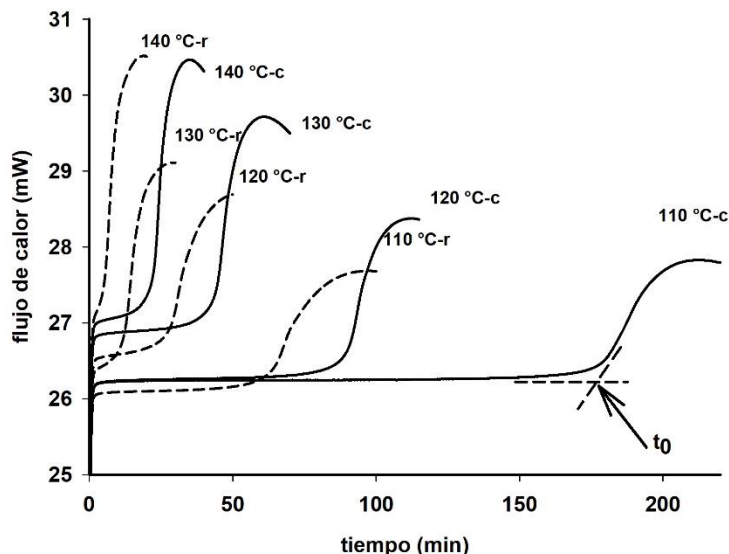


Figura 2. Tiempos de inducción oxidativa (DSC) a diferentes temperaturas para aceite crudo (c) y refinado (r).

Conclusiones

El proceso de refinación impactó en las propiedades evaluadas del aceite de semillas de calabacilla loca: ocasiona pérdida de pigmentos, produciendo un aceite de color más brillante y claro, lo que pareció disminuir los tiempos de inducción oxidativa, debido a la probable pérdida de compuestos antioxidantes. Es por ello que, como prospectiva, se recomendaría la no refinación del aceite de semillas de esta especie, a fin de conservar sus posibles compuestos antioxidantes naturales, con el propósito de mantener su estabilidad oxidativa, sin añadir antioxidantes artificiales que pueden tener un impacto negativo en la salud.

Agradecimientos

Se agradece al Dr. Paul Baruk Zamudio Flores, responsable del Laboratorio de Carbohidratos, Empaques y Alimentos Funcionales del Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, A.C. - Unidad Cuauhtémoc, en Cd. Cuauhtémoc, Chihuahua, por las facilidades otorgadas para el uso del calorímetro diferencial de barrido (DSC).

Referencias

- Rivera, Y., Gutiérrez, C., Gómez, R., Matute, M., Izaguirre, C. (2014). Cuantificación del deterioro de aceites vegetales usados en procesos de frituras en establecimientos ubicados en el Municipio Libertador del Estado Mérida. *Revista Ciencia e Ingeniería*. **35**(3): 157–164
- Granados-Sánchez, D., López-Ríos, G. F. (1999) Un recurso forestal de zonas áridas: calabacilla loca (*Cucurbita foetidissima* H.B.K.). *Revista Chapingo serie Ciencias Forestales y del Ambiente* **5**(1): 35 – 40
- Bazina N, He J. (2018). Analysis of fatty acid profiles of free fatty acids generated in deep frying process. *J. Food Sci. Technol.* **55**(2018): 3085–3092
- Tan C.P., Che man Y.B., Selamat J., Yusoff M.S.A. (2002). Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. *Food Chem.* **76**(2002): 385–389
- Seymen M., Uslu N., Türkmen Ö., Al-Juhaimi F., Öscan M.M. (2016). Chemical compositions and mineral contents of some hull-less pumpkin seed and oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **93**: 1095–1099
- Choe E., Min D.B. (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *CRFSFS*. **5**: 169–186
- Al Juhaimi F., Özcan M.M., Ghafoor K., Babiker E.E., Hussain S. (2018). Comparison of cold-pressing and soxhlet extraction systems for bioactive compounds, antioxidant properties, polyphenols, fatty acids and tocopherols in eight nut oils. *J. Food Sci. Technol.* **5**: 3163–3173
- Marques da Silva C..M, Zanqui A.B., Souza A.H.P., Gohara A.K., Marques Gomes S.T., Silva E.A., Cardoso Filho L., Matsushita M. (2016). Extraction of oil and bioactive compounds from *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze using subcritical *n*-propane and organic solvents. *J. Sup. Flu.* **112**: 14–21