

Efecto de las condiciones operativas de extracción supercrítica sobre el perfil de olor en aceite de chía

Effect of diverse supercritical extraction procedures on the odour profile of chía (*Salvia hispanica* L.) oil

Ixtaina V (1, 2), Langman L (3), Grigioni G (3,4), Cardarelli D (5)†, Mattea M (5)†, Nolasco S (2), Tomás M (1)

1 Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CIDCA) (CONICET La Plata, UNLP), La Plata, Argentina. 47 Y 116 (1900), La Plata, Buenos Aires, Argentina

2 Facultad de Ingeniería, Dto. de Ing. Química (TECSE), UNCPBA, Olavarría, Argentina

3 Instituto Tecnología de Alimentos, Centro de Investigación de Agroindustria, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria INTA, Morón, Buenos Aires, Argentina

4 CONICET, Buenos Aires, Argentina

5 Facultad de Ingeniería, UNRC, Río Cuarto, Argentina

vanesaix@hotmail.com

RESUMEN

La semilla (*Salvia hispanica* L.) de chía contiene alrededor de 32-39% de aceite, con un alto contenido de ácido α -linolénico (C18:3) (61–70%). La extracción mediante fluidos supercríticos (EFSC) utilizando CO₂ es una alternativa interesante para la extracción de aceites vegetales ya que no presenta los inconvenientes asociados al empleo de disolventes orgánicos logrando un producto de mayor calidad. Por ello, es importante la determinación de las condiciones de presión y temperatura operativas óptimas de este proceso. Así, los valores aplicados de estos parámetros pueden afectar el perfil de olor (atributo de calidad organoléptica) del producto obtenido. El objetivo del presente trabajo fue evaluar el perfil de olor de aceite de chía obtenido por EFSC en función de las condiciones de extracción empleadas. La EFSC fue llevada cabo a presiones operativas de 250 y 450 bar, temperaturas de 40 y 60°C, con y sin la adición de etanol como co-solvente, flujo másico de fluido supercrítico de 8 kg/h. El perfil de olor se analizó mediante una Nariz Electrónica acoplada a un Espectrómetro de Masa (NE-MS) (α -Prometheus, Alpha MOS, Francia) utilizando la metodología de espacio de cabeza estático y 18 sensores semiselectivos frente a los distintos grupos de compuestos volátiles pertenecientes al alimento. La señal generada en cada sensor es el valor de la resistencia eléctrica causada por adsorción de los compuestos volátiles. El conjunto de respuestas obtenidas en cada sensor produce un patrón característico del perfil de olor de la matriz alimenticia en estudio. Se analizaron 2,0±0,1ml de muestra previamente incubada a 35°C durante 90s. Para el análisis, se consideró la relación entre el máximo de la variación en la resistencia de cada sensor y su resistencia base. El rango de relaciones masa/carga analizados con el MS fue 50-200amu, utilizando impacto electrónico como técnica de ionización y un cuadrupolo como analizador. Los perfiles de olor determinados por NE-MS se analizaron mediante Análisis de Componentes Principales (PCA) con selección de variables (Alphasoft V8®), obteniéndose 2 componentes, los cuales explicaron el 50,3 y el 43,1% de la varianza total, respectivamente. Se observó que la tecnología NE-MS es capaz de discriminar los aceites provenientes en función de sus respectivos tratamientos, por lo que las condiciones operativas de obtención de aceite por EFSC pueden ejercer su influencia sobre el olor de un producto. A través de la tecnología NE-MS es posible diferenciar el perfil de olor de los aceites de chía obtenidos bajo diferentes condiciones operativas por lo que resulta primordial la selección y el control de las variables aplicadas al proceso.

ABSTRACT

Chia seed (*Salvia hispanica* L.) contains about 32-39% of oil by weight, with a high content of α -linolenic acid (C18:3) (61–70%). The extraction with supercritical fluids (EFSC) using CO₂ results an interesting alternative to the extraction of vegetable oils because it does not present the problems associated with the use of organic solvents, obtaining a high quality product. Therefore, the selection of the optimum pressure and temperature conditions of this process is important. Thus, the values of

these parameters can affect the smell profile (organoleptic quality parameter) of the final product. The objective of this work was to evaluate the smell profile of the chia oil obtained by EFSC depending on the extraction conditions used. The EFSC was carried out under the following operative conditions: pressure (250 and 450 bar), temperatures (40 and 60°C), with and without the use of ethanol as co-solvent, with a flow rate of 8 kg/h CO₂. The smell profile was analyzed with an Electronic Nose coupled with a Mass Spectrometer (NE-MS) (α -Prometheus, Alpha MOS, France) using the methodology of the static head space and 18 semi selective sensors against to the different groups of volatile compounds of the food. The signal generated in each sensor is the value of the electric resistance caused by adsorption of the volatile compounds. The set of responses obtained in each sensor produces a characteristic pattern of the smell profile of the food matrix assayed. Samples of 2.0 \pm 0.1 ml previously incubated at 35 °C for 90 s were analyzed. For the study, the ratio between the maximum variation of the resistance of each sensor and its base resistance was considered. Mass/charge ratio assayed with the MS was 50-200 amu, using electronic impact as ionization technique and a quadrupole analyzer. The smell profiles determined by NE-MS were analyzed by Principal Component Analyses (PCA) with a selection of variables (Alphasoft V8®), obtaining 2 components that explained 50.3 and 43.1% of total variance, respectively. It was observed that NE-MS technology could discriminate the oils according to the different treatments, so the operative conditions of the oil extraction by EFSC influence the smell of the product. Therefore, the selection and control of the applied variables in the EFSC is very relevant.

PALABRAS CLAVE: *chia, nariz electrónica, extracción supercrítica.*

KEYWORDS: *chia, electronic nose, supercritical extraction.*

INTRODUCCIÓN

La chía (*Salvia hispanica* L.) es una planta herbácea anual estival, perteneciente a la familia *Lamiaceae* cuyo origen geográfico se circunscribe a las áreas montañosas de México y norte de Guatemala (Ayerza y Mealla 1993). En Argentina su cultivo se distribuye principalmente en la región noroeste, constituyendo una alternativa económicamente factible lo cual permitiría diversificar la producción agrícola de esta región con el consecuente impacto socio - económico para los productores locales (Coates y Ayerza 1996).

Las semillas de chía fueron utilizadas por las sociedades precolombinas como materia prima en la elaboración de medicinas, compuestos nutricionales y pinturas (Sahagún 1579 citado por Ayerza y Coates 2005). Dichas semillas presentan alrededor del 25 a 39% de aceite, el cual contiene el mayor contenido de ácido alfa-linolénico (61–70 %) proveniente de especies vegetales (Palma *et al.* 1947, Ayerza 1995, Coates y Ayerza 1998), con la ventaja adicional de poseer antioxidantes naturales que posibilitan una mejor preservación manteniendo su aceptabilidad por parte del consumidor (Taga *et al.* 1984).

La obtención de aceite de semillas oleaginosas a nivel industrial habitualmente se realiza mediante prensado o extracción por solventes, principalmente hexano. En general, el método de prensado está asociado a bajos rendimientos en aceite, mientras que la extracción con hexano es cuestionada por sus posibles daños al medio ambiente y a la salud humana. Estos hechos han impulsado la búsqueda de métodos de procesamiento alternativos tales como la extracción mediante fluidos supercríticos (EFSC) (Reverchon y Osseo 1996). El dióxido de carbono (CO₂) es el fluido más utilizado en condiciones supercríticas, debido a que presenta la ventaja de no ser tóxico, corrosivo e inflamable, tener alta disponibilidad con elevado grado de pureza y bajo costo (Taniguchi *et al.* 1985). Asimismo, el CO₂ posee una temperatura crítica de 31,1°C, lo que lo convierte en un solvente ideal para la extracción de productos naturales, debido a que los mismos no sufren degradación térmica durante el proceso (Molero Gómez *et al.* 1996).

El análisis de olores es de particular importancia en la industria de alimentos, donde el olor, color y sabor son atributos organolépticos que definen la calidad de un producto. Sin embargo, la evaluación del olor de un producto es dificultosa debido a que las percepciones olfativas humanas son claramente subjetivas, ya que están influenciadas por distintos factores, como la edad, sexo, estado de salud (Rodríguez Méndez 2001).

Tradicionalmente, el olor de los alimentos ha sido analizado mediante evaluación sensorial y/o técnicas cromatográficas con sistemas de detección universal como la espectrometría de masas (MS) o la ionización de llama (FID). El análisis del perfil de olor mediante la nariz electrónica es una técnica relativamente nueva, rápida y no destructiva, que procesa la fracción volátil del alimento de forma global y similar a la realizada por la nariz humana, permitiendo clasificar los diferentes alimentos en función de su similitud aromática, e identificando a éstos sin determinar su composición. Su objetivo, al igual que el sistema olfativo humano, es relacionar el olor percibido con una respuesta que, tras ser almacenada en la memoria, servirá como modelo para ulteriores análisis (Busto 2009). La señal generada en cada sensor de la nariz electrónica es la variación de la resistencia eléctrica causada por adsorción de los compuestos volátiles. Esta variación será dependiente de la naturaleza de cada sensor y de la composición de compuestos volátiles pertenecientes al espacio de cabeza en estudio. El conjunto de respuestas obtenidas a partir del total de los sensores produce un patrón característico del perfil de olor de la matriz alimenticia, denominándose este patrón “huella digital”. Los valores iniciales de humedad de la semilla, el uso de co-solvente (etanol), así como la presión y temperatura operativas aplicados en la extracción de aceite de chía mediante fluidos supercríticos, pueden afectar el perfil de olor (atributo de calidad organoléptica) del producto obtenido. El objetivo del presente trabajo fue evaluar el perfil de olor de aceite de chía obtenido por EFSC en función de las diversas condiciones de extracción empleadas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Material vegetal

Semillas de chía provenientes de la provincia de Salta (Argentina) fueron empleadas como materia prima para el proceso de extracción del aceite. Para ello se utilizaron semillas sin (8,2% b.s. H^o) y con previa deshidratación a 40°C en estufa hasta 4,7% b.s. y 0,5 % de H^o. Posteriormente las mismas fueron molidas en un molino de cuchillas, ajustando su granulometría mediante el pasaje por un tamiz de 1 mm de abertura (ASTM # 18).

Extracción por fluidos supercríticos

Las experiencias de extracción supercrítica con CO₂ se realizaron en una planta de extracción a escala piloto funcionando en ciclo cerrado, con una única etapa de separación por descompresión (**Figura 1**). La cantidad de material utilizado para cada condición de trabajo fue de aproximadamente 500 – 550 g de sólido. La EFSC fue llevada cabo a presiones operativas de 250 y 450 bar, temperaturas de 40 y 60° C, con y sin adición de etanol como co-solvente, y flujo másico de fluido supercrítico de 8 kg/h.

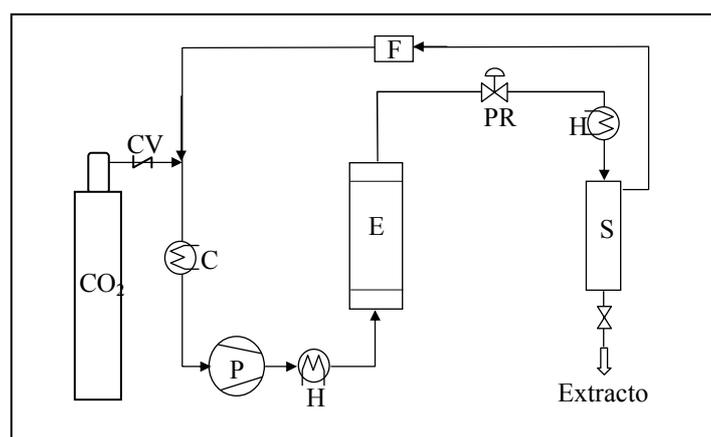


Figura 1. Diagrama del equipamiento utilizado. E: Extractor (2.5 litros); PR: válvula reguladora de presión, S: Separador; F: caudalímetro; P: bomba de diafragma; H,C: intercambiador de calor; CV: válvula de retención; CO₂: cilindro de CO₂.

Determinación del perfil de olor

El perfil de olor se analizó mediante una Nariz Electrónica acoplada a un Espectrómetro de Masa (NE-MS α -Prometheus, Alpha MOS, Francia) utilizando la metodología de espacio de cabeza estático y 18 sensores de óxido metálico (sensores MOS), semiselectivos frente a los distintos grupos de

compuestos volátiles pertenecientes al alimento. La señal generada en cada sensor es el valor de la resistencia eléctrica causada por adsorción de los compuestos volátiles. El conjunto de respuestas obtenidas en cada sensor produce un patrón característico del perfil de olor de la matriz alimenticia en estudio. Se analizaron $2,0 \pm 0,1$ ml de muestra previamente incubada a 35°C durante 90 s y una agitación de 250 rpm para obtener el equilibrio del espacio de cabeza. Para el análisis, se consideró la relación entre el máximo de la variación en la resistencia de cada sensor y su resistencia base. El tiempo de adquisición fue de 120s con una frecuencia de 0,5s. El gas transportador utilizado en la NE fue aire cromatográfico N35 (Air Liquide®). El rango de relaciones masa/carga analizados con el MS fue 50-200amu, utilizando impacto electrónico a 70eV como técnica de ionización y un cuadrupolo como analizador. La adquisición del MS se obtuvo a partir de un promedio de 90 registros obtenidos para cada muestra. El gas transportador utilizado en esta técnica fue nitrógeno N55 (Air Liquide®).

Análisis estadístico

Los perfiles de olor fueron determinados mediante NE-MS por quintuplicado habiendo sido analizados mediante Análisis de Componentes Principales (PCA) con selección de variables (Alphasoft V8®).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A modo descriptivo, la adquisición de datos proveniente del perfil de olor realizada mediante las técnicas NE y MS puede observarse en la **Figura 2**. Por un lado, puede apreciarse la variación de la resistencia de cada uno de los 18 sensores en la adquisición de datos de la nariz electrónica debido a la interacción entre compuestos volátiles y los sensores y, por otro, la huella digital “finger print” obtenida al aplicar la técnica MS sobre el espacio cabeza, mostrando las abundancias relativas de cada relación masa/carga (m/z).

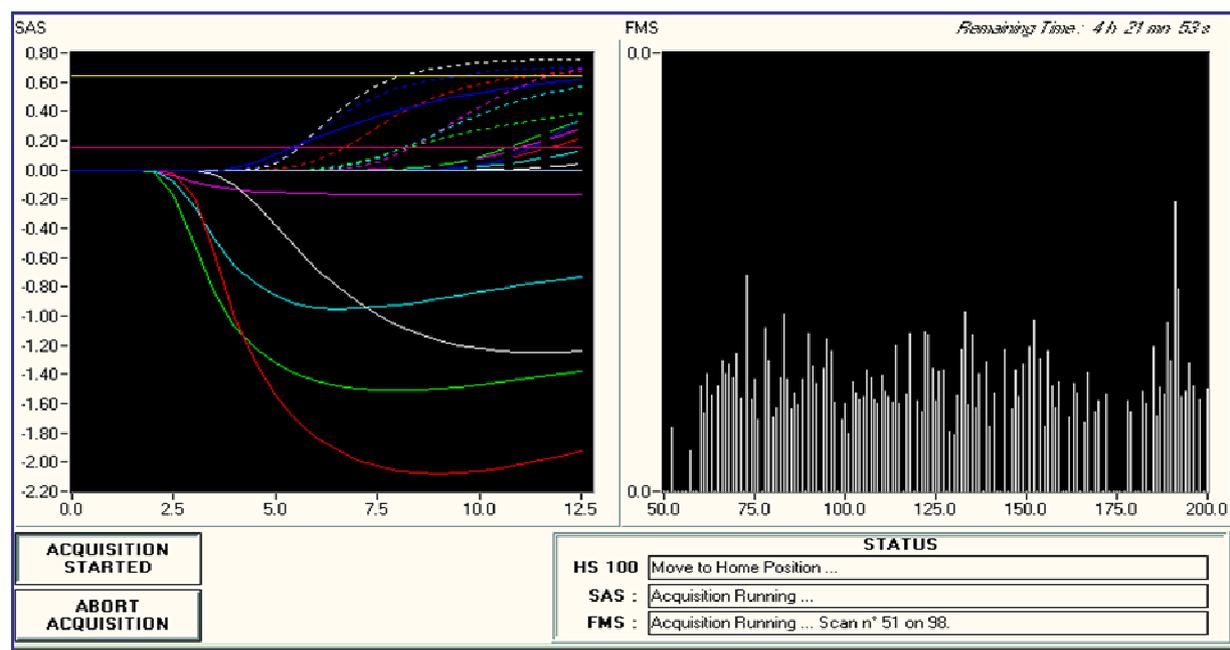


Figura 2. Adquisición de datos del perfil de olor en el espacio de cabeza.

El análisis de los resultados del perfil de olor mediante el análisis de componentes principales (PCA) aplicado al perfil de olor (**Figura 3**) de las muestras agrupadas por tratamiento de extracción, permitió observar una clara diferenciación entre los tratamientos. A partir de la aplicación de este método estadístico multivariado, se obtuvieron 2 componentes principales (CP) que permitieron explicar el 50,3 y el 43,1% de la varianza total, respectivamente.

El aceite extraído a partir de las semillas de chía con mayor contenido de humedad (8,2% b.s.) a 250 bar -60°C y sin uso de co-solvente fue el que presentó mayores diferencias con respecto a los restantes, principalmente en el CP 1. Estos resultados sugieren que este factor sería el responsable de la diferenciación en el perfil de olor.

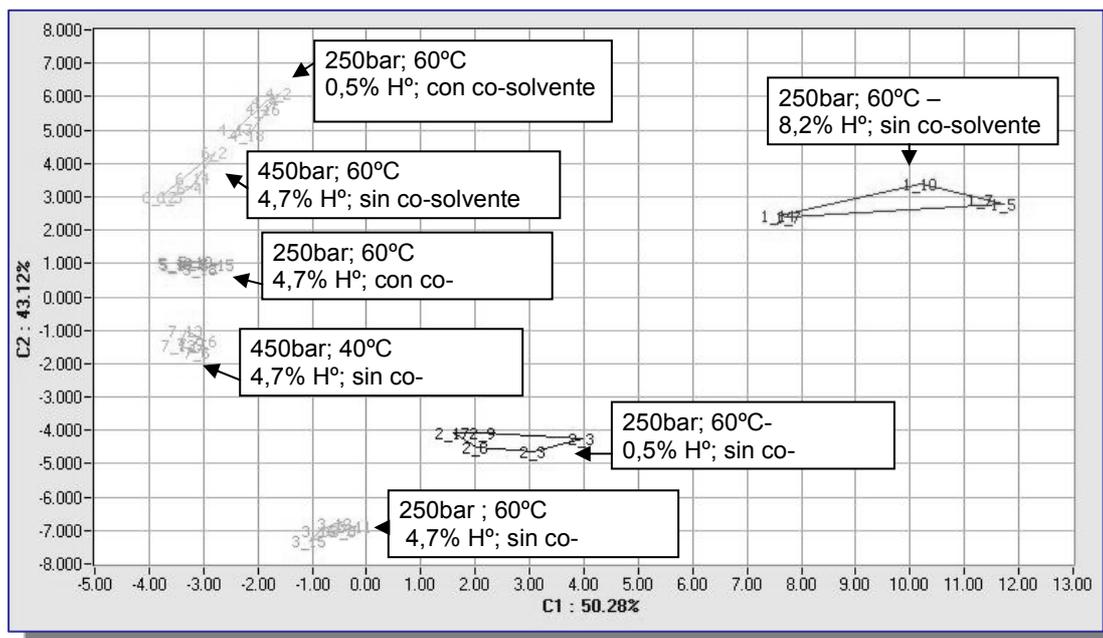


Figura 3. Análisis de componentes principales (PCA) aplicado al perfil de olor de las muestras agrupadas por tratamiento de extracción

Se observó una clara diferenciación entre los aceites de chía provenientes de los diversos tratamientos, evidenciando el efecto asociado a la EFSC con respecto a este indicador de calidad sensorial.

Como se mencionó previamente, las muestras de aceite que presentaron una mayor diferenciación en su perfil de olor con respecto al resto de los grupos fueron aquellas provenientes de semillas de chía con un mayor nivel de humedad inicial, por lo que cabe resaltar que no sólo las condiciones tecnológicas de extracción son relevantes en el olor del aceite obtenido, sino que las características de la materia prima (en este caso el nivel de humedad inicial de las semillas) tienen una gran incidencia sobre el perfil de olor del producto obtenido.

La tecnología NE-MS fue capaz de diferenciar los aceites provenientes de los distintos tratamientos, por lo que las condiciones operativas de obtención de aceite por EFSC pueden afectar el olor del producto. De este modo, es posible realizar la caracterización del aceite de chía obtenido de acuerdo al tratamiento de obtención aplicado. Por tal motivo, resulta de gran importancia la selección y el control de las variables aplicadas en dicho proceso.

CONCLUSIONES

La tecnología NE-MS fue capaz de discriminar los aceites de chía provenientes en función de los distintos tratamientos, por lo que las condiciones operativas de obtención de aceite por EFSC ejercen su influencia sobre el perfil de olor de un producto. La composición de la materia prima utilizada tiene influencia sobre este indicador de calidad sensorial. En este estudio, se evidenció además el efecto del nivel de humedad inicial de las semillas de chía.

Por tal motivo, resulta primordial la selección y el control de las variables aplicadas en la EFSC de aceites de chía.

AGRADECIMIENTOS

La extracción de aceite mediante fluidos supercríticos fue realizada en la Planta Piloto de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Río Cuarto, en conjunto con los Dres. Miguel Mattea y Damián Cardarelli, víctimas del accidente ocurrido en diciembre pasado en la mencionada Universidad. A ellos, excelentes personas y reconocidos profesionales, nuestro más profundo agradecimiento y sincero homenaje.

Los autores agradecen a:

- Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT). PICT 2002-0910768 y UNLP (11/X390).

- Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ayerza R. 1995. Oil Content and Fatty Acid Composition of Chia (*Salvia hispanica*) from Five Northwestern Locations in Argentina. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72: 1079-1081.
Ayerza R, Coates W. 2005. Chia. Rediscovering a Forgotten Crop of the Aztecs. University of Arizona. U.S.A.

Ayerza R (h), Mealla AM. 1993. El cultivo de la chia en México, Agropecuaria El Valle S.A., Buenos Aires.

Busto O. 2009. La nariz electrónica: una nueva herramienta para analizar el olor. *ACE Revista de Enología* 103.

Coates W, Ayerza R (h). 1996. Production potential of chia in northwestern Argentina. *Industrial Crops and Products*, 5: 229-33.

Coates W, Ayerza R (h) 1998. Commercial production of chia in northwestern Argentina. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75 (10): 1417-1420.

Molero Gómez A, Pereyra López C, Martínez de la Ossa E. 1996. *Chemical. Engineering Journal*, 61: 227-231.

Palma F, Donde M, Lloyd WR. 1947. Fixed oils of Mexico: I. Oil of chia – *Salvia hispanica*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 24: 27 – 28.

Reverchon E, Osseo LS 1996. Process alternatives for soybean oil supercritical extraction: Comparison of processes of supercritical CO₂ extraction from soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71: 1007.

Rodríguez Méndez ML. 2001. Análisis sensorial de alimentos. Nariz electrónica. *Anales de la Sociedad Española de Química*: 9 – 18.

Sahagún B. 1579. *Historia general de las cosas de Nueva España (Codex Florentino)*. Ed. A.M. Garibay, 1989. Editorial Porrúa. México City

Taga MS, Miller EE, Pratt DE. 1984. Chia seeds as a source of natural lipid antioxidants. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61: 928- 931

Taniguchi M, Kamihira M, Tsuji T, Kobayashi T. 1985. *Agricultural and Biological Chemistry*, 49: 2367-2372.