La chía (*Salvia hispánica* L.) como fuente de compuestos bioactivos para la elaboración de alimentos

AUTORES: VANESA Y. IXTAINA[1,2], MARIANELA I. CAPITANI[1,2], SUSANA M. NOLASCO[2], MABEL C. TOMÁS[1]

[1] Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), (CCT La Plata – CONICET,) Fac. Cs. Exactas, UNLP, 47 y 116, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina

[2] Facultad de Ingeniería, Dpto. de Ingeniería Química (TECSE), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA, Av. del Valle 5737, B7400JWI, Olavarría, Argentina

Resumen / Abstract

En el presente trabajo se estudió el proceso de extracción de aceite de chía mediante CO_2 supercrítico como una alternativa a los procesos convencionales, así como también se evaluaron las principales características fisicoquímicas de los aceites obtenidos. En virtud de las características del aceite de chía, el mismo podría ser utilizado para mejorar la relación de ácidos grasos ω-6:ω-3 -cuyo desbalance se relaciona actualmente con las dietas occidentales-, aportando además, otros compuestos de interés nutricional. Si bien la composición acídica y el contenido de sus compuestos minoritarios le confieren al aceite de chía cualidades benéficas desde el punto de vista nutricional, el alto tenor de ácidos grasos poliinsaturados determina su baja estabilidad oxidativa por lo cual, es muy importante el desarrollo de estrategias que contribuyan a lograr su adecuada conservación. Se investigó la influencia de diferentes parámetros sobre la conservación del aceite de chía (temperatura y tiempo de almacenamiento, adición de antioxidantes). Además, se obtuvieron harinas de chía y fracciones con alto contenido de fibra dietética, evaluando sus propiedades fisicoquímicas y funcionales. La información obtenida sugiere que los subproductos de chía (aceites, harinas residuales, fracciones ricas en fibra dietaria) podrían constituir ingredientes de potencial relevancia para ser aplicados en la elaboración de alimentos funcionales debido a la presencia de compuestos bioactivos con efectos potenciales en la prevención de algunas enfermedades crónicas no transmisibles.

The following paper presents the extraction process of chia oil using supercritical CO_2 as an alternative to the conventional process, and the physicochemical characteristics of the obtained oil. Chia seed could be used to improve the relationship between fatty acids ω-6:ω-3 - whose unbalance is currently related to western diets- incorporating other nutritionally interesting compounds. From a nutritional point of view, the acidic composition and the content of chia seed minor compounds are responsible for granting Chia oil beneficial qualities. Despite this, the high amount of polyunsaturated fatty acids determinates a low oxidative stability, consequently, developing strategies aimed at achieving its correct conservation is extremely important. The influence of different parameters on chia oil conservation such as temperature, storage life and antioxidants additives were researched. In addition, Chia seed flour and fractions with high content of dietary fiber were obtained evaluating their functional physicochemical. Information obtained suggest chia by-products (oils, residual flour, and fractions with high content of dietary fiber) are potentially relevant ingredients to be use in functional food processing, due to the presence of bioactive compounds with potential effects preventing some non-communicable chronic disease.

Palabras claves / Key words

Semilla de chía; aceite de chía; ácidos grasos omega 3 y omega 6; extracción supercrítica; compuestos bioactivos.

Chia seed; *chia oil*; *fatty acids Omega 3 & 6*; *supercritical extraction*; *bioactives compounds*.

• Introducción

En los últimos años es muy notoria la percepción de los consumidores con respecto a la relación existente entre los alimentos que componen la dieta y el impacto que sus constituyentes mayoritarios y/o minoritarios pueden ejercer sobre la salud (Saguansri y Augustin, 2010).

En forma simultánea, se ha intensificado la búsqueda y la consecuente revalorización de diversos sustratos provenientes de fuentes naturales cuyos componentes permitan el desarrollo de alimentos funcionales, es decir aquéllos que además del aporte básico de sus nutrientes contribuyan sustancial y simultáneamente con efectos benéficos para la salud, por ser promotores de la misma, del bienestar y de la reducción del riesgo de ocurrencia de ciertas enfermedades crónicas. Así, se ha incrementado la tendencia a considerar una mayor utilización de los mismos, implementando diversas metodologías que permitan la obtención de productos de una mejor calidad y estabilidad, llevando a cabo una adecuada caracterización y evaluación de la funcionalidad de los mismos (Shahidi, 2010).

En este contexto se encuentra la chía (*Salvia hispanica* L., *Labiatae*) y sus subproductos, tales como el aceite (fuente vegetal con el mayor tenor de ácido α-linolénico ALA, ω-3, antioxidantes naturales, fitoesteroles), la semilla triturada y la harina residual, las cuales constituyen una muy buena fuente de fibra dietaria, proteínas y de los compuestos bioactivos previamente citados (Ayerza y Coates, 2005; Reyes-Caudillo y col., 2008; Ixtaina y col., 2011). Así, la composición química de la chía y su valor nutricional, le confieren un gran potencial para su incorporación a nivel de la industria alimentaria.

La chía es una planta anual de cultivo estival originaria del suroeste de EEUU, México y Guatemala. Sus semillas constituyeron uno de los alimentos básicos de la dieta de los pueblos azteca y del oeste norteamericano. Esta especie es cultivada actualmente en Argentina, Australia, Bolivia, Colombia, Guatemala, México y Perú y también se ha informado sobre su cultivo en el Sudeste de Asia (Jansen y col. 1991). La zona de producción en nuestro país se halla circunscripta a las provincias del noroeste (NOA), cuya expansión puede contribuir a la diversificación de la producción agrícola en la región (Ayerza y Coates, 2005).

El contenido de aceite en las semillas de chía varía entre 25 y 38%, el cual presenta el mayor tenor de ácido α-linolénico conocido hasta el momento (61–70%). Uno de los principales objetivos de la producción de aceite de chía radica en la adecuada selección del método de extracción. El rendimiento de extracción y la calidad del aceite obtenido son de suma importancia para determinar la viabilidad de su producción comercial.

La obtención de aceite de semillas oleaginosas a nivel industrial se realiza habitualmente mediante prensado o extracción por solventes, principalmente hexano. En general, la obtención por prensado está asociada a bajos rendimientos en aceite, mientras que la extracción con hexano está siendo cuestionada por sus posibles daños al medio ambiente y a la salud humana, lo que ha impulsado la búsqueda de procesos alternativos como la extracción mediante fluidos supercríticos. El empleo de este metodología ha permitido alcanzar rendimientos similares a los obtenidos con disolventes orgánicos, requiriéndose la determinación de la temperatura y presión óptimas de proceso (Molero Gómez y Martínez de la Ossa, 2002). Dentro de los fluidos utilizados en condiciones supercríticas se encuentra el CO2 el cual presenta la ventaja de no ser tóxico, corrosivo e inflamable, de alta disponibilidad con elevado grado de pureza y bajo costo. Además, el CO2 posee una temperatura crítica (31,1ºC), lo que lo convierte en un disolvente ideal para la extracción de productos naturales, ya que no sufren degradación térmica durante el proceso.

Por otra parte, la oxidación de ácidos grasos insaturados es uno de los principales procesos de deterioro de origen químico que pueden afectar la calidad de los alimentos. Este tipo de proceso puede producir pérdidas del valor nutricional así como también cambios en las características organolépticas y propiedades funcionales. Si bien el aceite de chía posee compuestos bioactivos con capacidad antioxidante, tales como tocoferoles (principalmente γ y δ – tocoferol), carotenoides y compuestos polifenólicos (ácidos clorogénico y cafeico, quercetina, mircetina y kaemferol), su elevado contenido de PUFAs le confiere una elevada susceptibilidad a los procesos de deterioro oxidativo. A fin de disminuir la incidencia de los mismos, una alternativa es la adición de antioxidantes. Dichos compuestos han sido descriptos como sustancias que, cuando están presentes en bajas concentraciones comparadas con las de un sustrato oxidable, retardan significativamente la oxidación del mismo (Aruoma y col., 1992). La adición de antioxidantes, en su mayor parte sintéticos, es un procedimiento tecnológico habitual en la industria alimentaria ya que mejora la estabilidad de los lípidos y prolonga la vida útil de los alimentos que los contienen. Sin embargo, cada vez es mayor la preocupación de los consumidores por la seguridad alimentaria y los potenciales efectos de los aditivos sintéticos sobre la salud. Desde hace algunos años, existe una tendencia hacia la utilización de antioxidantes naturales en la industria alimentaria en virtud de los requerimientos por parte de los consumidores. Los mecanismos por los cuales estas sustancias ejercen su actividad son diversos y la eficacia de su acción puede verse influenciada notablemente por las características del sustrato (Frankel, 2005).

Después de la extracción del aceite de las semillas de chía, se obtiene una

harina con un contenido importante de fibra, proteínas y otros compuestos tales como flavonoles (miricetina, quercetina, kaemferol) y ácidos cinámicos (ácidos cafeico y clorogénico) con actividad antioxidante (Taga y col., 1984), la cual exhibe ciertas propiedades funcionales interesantes para la industria de los alimentos (Capitani y col., 2012). Además las propiedades funcionales generalmente se asocian a la presencia de proteínas y de fibra dietética (Badui, 1999).

La necesidad de contar con nuevas fuentes de productos ricos en proteínas o en fibra radica en los beneficios asociados a las mismas. Así, suplementos con un alto contenido en fibra son recomendados en el tratamiento del síndrome de colon irritable para el mejoramiento del tránsito intestinal (Singh y Bargale, 2008). Además, se ha encontrado que los productos ricos en fibra y proteínas ayudan a la reducción de 12,8% de los niveles plasmáticos de colesterol asociado a lipoproteínas de baja densidad (LDL) y de 12,3% de glucosa (Aller y col., 2004).

La búsqueda de fuentes con un contenido elevado de proteínas ha llevado a la elaboración de concentrados proteicos (≈ 70% base seca, b.s.); aislados proteicos (> 90%) y fracciones ricas en proteínas (con un contenido superior a la harina integral) (Endres, 1989). En general, la separación de las proteínas se fundamenta en las diferencias que existen entre ellas, tales como la masa molecular relativa, la carga relativa, la afinidad para con otras moléculas, grados de solubilidad y el tamaño de las partículas (Mathews y Van Holde, 1990). Basándose en esta última característica, se puede emplear el método de separación física para la obtención de una fracción rica en proteínas, mediante operaciones de fluidización o tamizado de la harina (Endres, 1989).

La fibra dietética (FD) está formada por una mezcla heterogénea de sustancias que por sus propiedades físicas y el efecto que cumplen en el organismo se clasifican como fibra dietética soluble (FDS) y fibra dietética insoluble (FDI) (Gorinstein y col., 2001), referida dicha solubilidad a las fibras que se dispersan en agua. Secreciones de plantas (pectinas y gomas), constituyentes como mucílagos y agentes quelantes como los fitatos forman parte de la FDS; mientras que la celulosa, lignina, algunas fracciones de hemicelulosa, compuestos fenólicos como los taninos y estructuras lipídicas como las ceras, suberinas y cutinas constituyen la FDI.

La funcionalidad de los componentes de un alimento se define como cualquier propiedad fisicoquímica que afecta alguna de sus características y que contribuye a la calidad del producto final. El conocimiento de propiedades como el tamaño de partícula, la capacidad de retención, absorción y adsorción de agua, así como aquéllas ligadas a la afinidad por componentes lipídicos, es de gran utilidad para la industria de los alimentos, debido a que durante el procesamiento de los mismos pueden producirse modificaciones que deben tenerse en cuenta en función del destino final del producto y de las condiciones de comercialización (Zambrano y col., 2001).

Además de las características mencionadas anteriormente, es importante considerar los efectos fisiológicos de la FD. Dada la capacidad de la FDS de formar geles, una vez en el tracto gastrointestinal, aumenta la viscosidad del bolo alimenticio retardando la evacuación gástrica, lo que hace más eficiente la digestión y absorción de alimentos, generando una mayor sensación de saciedad. Las fibras solubles, son fibras fermentables que pueden ser degradadas microbiológicamente en el colon, generando gases como dióxido de carbono, hidrógeno y metano y ácidos grasos de cadena corta (acético, propiónico y butírico), los cuales son absorbidos y utilizados como fuente de energía, siendo uno de sus efectos más importantes la regulación de la concentración de azúcar en sangre y la disminución de los niveles de colesterol. Por su parte, la FDI es responsable del incremento del volumen de las heces, la aceleración del bolo fecal en el intestino al promover su peristaltismo, ayudando de esta manera a combatir el estreñimiento y otros padecimientos gastrointestinales (McDougall y col., 1996). Además, ambos tipos de fibras reducen el riesgo de obesidad, hipertensión arterial, apendicitis, entre otras enfermedades (Rehinan y col. 2004). Los efectos mencionados anteriormente permiten apreciar el importante rol que la FD juega en la alimentación humana. De ahí que se recomienda una ingesta diaria de 25-30 g, con un buen balance de FDS/FDI (como mínimo 30% de FDS y 70% de FDI), considerándose excelente una relación 50/50, a fin de obtener beneficio con las propiedades de ambas fracciones de fibra (Saura-Calixto y col., 2002).

En virtud de lo expuesto, los objetivos del presente trabajo fueron: i) estudiar el proceso de extracción de aceite de chía mediante SC-CO_2, así como evaluar las principales características fisicoquímicas de los aceites obtenidos; ii) evaluar la acción de antioxidantes naturales (extractos de romero y de té verde, tocoferoles) y sintéticos (palmitato de ascorbilo) y de combinaciones de los mismos, sobre el deterioro oxidativo del aceite de chía y estudiar su conservación mediante su almacenamiento a distintas condiciones de temperatura; iii) obtener harinas de chía, así como una fracción con alto contenido de fibra dietética a partir de la harina desgrasada y evaluar algunas de sus propiedades fisicoquímicas y funcionales.

· Materiales y métodos

1. Extracción de aceite de chía mediante CO2 supercrítico

Se realizaron extracciones con CO_2 en estado supercrítico empleando una planta a escala piloto (volumen de la cámara 2,3 L; volumen del dispositivo de extracción 1,5 L), con un sistema de separación en una sola etapa (volumen del separador 0,5 L) y recirculación del solvente.

Las extracciones se llevaron a cabo a dos niveles de presión (250 y 450 bar) y de temperatura (40 y 60°C) con un flujo másico de CO2 de 8,0 kg/h. Para cada tratamiento (presión/temperatura) se utilizaron 500 g de semilla de chía molida, previamente deshidratada a 40°C, realizándose cada ensayo por duplicado. Se colectaron los extractos a intervalos de aproximadamente 5 min, determinándose gravimétricamente la cantidad de aceite mediante el registro de la correspondiente masa de CO_2 utilizada. La extracción finalizó cuando la diferencias entre dos puntos de la curva de cinética de extracción fue ≤ 0,001 g aceite/g semilla molida (b.s.).

El rendimiento se definió como la relación entre la cantidad de aceite obtenido durante la extracción y la cantidad inicial de aceite en la semilla (determinada por Soxhlet). En todos los casos, los aceites fueron almacenados a 4±1°C en frascos color ámbar bajo atmósfera de N_2.

Se determinó la composición acídica, los índices de iodo y de saponificación, el contenido de antioxidantes polifenólicos, tocoferoles y la estabilidad oxidativa por Rancimat (98ºC, 20L/h).

2. Conservación del aceite de chía. Efecto de las condiciones de almacenamiento y de la aplicación de antioxidantes.

2.1. Aceite y antioxidantes utilizados

El aceite de chía fue provisto por Nutracéutica Sturla S.R.L. (Argentina), obtenido por primera prensada en frío. La mezcla de tocoferoles fue provista por DSM Nutritional Products Ltd. Los extractos de romero (Guardian™ 08) y de té verde (Guardian™ 20S/20M) así como el palmitato de ascorbilo (Grindox™ 562) fueron suministrados por Danisco.

2.2. Ensayo de estabilidad oxidativa acelerada mediante Rancimat

Los extractos de romero y de té verde, los tocoferoles y las mezclas de extracto de romero: tocoferoles (1:1), extracto de romero: extracto de té verde (1:1), extracto de té verde: tocoferoles (1:1) así como el palmitato de ascorbilo fueron adicionados al aceite de chía en concentraciones del producto comercial: 250, 500, 1000, 1500, 2500 y 5000 ppm.

Las muestras fueron sometidas a un ensayo acelerado de oxidación en un equipo Rancimat (679 Metrohm, Suiza) (AOCS, 1998). Las condiciones empleadas fueron: 5 g de aceite, 98ºC, flujo de aire (20 L/h). Se calculó el factor de protección (FP) como la relación entre el tiempo de inducción del aceite con antioxidante (t_{ia}) y el del aceite sin antioxidante (t_{ic})

2.3. Ensayo de almacenamiento

Preparación de las muestras. Se llevó a cabo un ensayo de almacenamiento a dos niveles de temperatura habitualmente empleados por parte del consumidor, temperatura ambiente (T=20±2ºC) y refrigeración (T=4±1ºC), con el agregado de distintos antioxidantes naturales (extractos de romero y de té verde) y un antioxidante sintético (palmitato de ascorbilo). Dichos sistemas fueron seleccionados en base al estudio acelerado de estabilidad oxidativa previamente comentado, teniendo en cuenta las normativas vigentes (Código Alimentario Argentino (CAA) y Codex Alimentarius). Las concentraciones ensayadas de los productos comerciales correspondientes a los antioxidantes naturales fueron 500 y 2500 ppm y 2500 ppm de palmitato de ascorbilo. En la Tabla 1 se resumen los tratamientos utilizados.

Así, 2,5 kg de aceite de chía fueron adicionados con el respectivo antioxidante y se realizó el fraccionamiento en frascos de vidrio ámbar (30 mL), sin cámara de aire. Posteriormente, la mitad de los envases del lote fueron almacenados a 4±1°C, mientras que los restantes a 20±2°C durante un periodo de alrededor de 7 meses. Periódicamente, se determinaron el índice de peróxido (PV) y el valor de p-anisidina (*p*-An) durante el almacenamiento en las condiciones previamente comentadas (AOCS, 1998), calculándose el valor total de oxidación (Totox) definido como 2PV+p-An.

Tabla 1 - Diseño experimental correspondiente al estudio del efecto de las condiciones de almacenamiento y la aplicación de antioxidantes en la conservación del aceite de chía

Sistema	t (días)	T (ºC)	Código	T (ºC)	Código
Control	0-225	4	CF	20	CA
Ac. chía + Extracto de romero (500 ppm)	0-225		R500F		R500A
Ac. chía + Extracto de romero (2500 ppm)	0-225		R2500F		R2500A
Ac. chía + Extracto de té verde (500 ppm)	0-225		T500F		T500A
Ac. chía + Extracto de té verde (2500 ppm)	0-225		T2500F		T2500A
Ac. chía + Palmitato de ascorbilo (2500 ppm)	0-225		P2500F		P2500A

3. Obtención y caracterización de harinas de chía y de una fracción con alto contenido en fibra dietética a partir de la harina desgrasada

3.1. Obtención de las harinas

Las harinas fueron obtenidas como subproductos de diferentes procesos de extracción de aceite: extracción con solventes y extracción por prensado. En el primer caso, la harina de chía se obtuvo luego de la extracción del aceite en un equipo Soxhlet, empleando *n*-hexano (IUPAC, 1992); dicha harina se denominó Hs. La harina de prensado fue obtenida luego de la extracción del aceite de semillas de chía mediante el uso de una prensa de tornillo helicoidal a escala piloto marca Komet (Modelo CA 59 G IBG Monforts, Mönchengladbach, Alemania). Previo a la extracción del aceite, el contenido de humedad de las semillas fue ajustado a 10% con la finalidad de

aumentar el rendimiento de aceite y evitar problemas de atoramiento durante el proceso de prensado. La humidificación se llevó a cabo según la metodología propuesta por Singh y Bargale (2008), denominándose dicha harina Hp. En ambos casos, el contenido de harina se determinó gravimétricamente, expresándose como porcentaje en masa de la semilla triturada libre de humedad (g harina/100 g semilla, b.s.)

3.2. Obtención de las fracciones ricas en fibra

Las fracciones ricas en fibra se obtuvieron mediante un fraccionamiento vía seca de las harinas residuales de extracción (Hs y Hp, respectivamente), según la metodología propuesta por Vázquez-Ovando y col. (2009). Las harinas se tamizaron en un agitador Zonytest, a través de una malla Nº 100 ASTM (149 μm) durante 20 min. La fracción retenida sobre el tamiz se consideró rica en fibra, denominándose FRFs (s-extracción solvente) y FRFp (p-extracción prensado).

3.3. Caracterización de las harinas y fracciones ricas en fibra

3.3.1. Distribución de tamaño de partículas. El análisis de tamaño de partículas se realizó en un agitador Zonytest (Buenos Aires, Argentina) equipado con una serie de tamices (ASTM) comprendidos entre los números 10 y 200 (10 y 100 mesh), los que fueron sometidos a vibración continua durante 60 minutos. El material retenido en cada tamiz se pesó, calculándose el porcentaje de cada fracción.

3.3.2. Composición proximal. Se determinó humedad, fibra cruda, cenizas (AOCS, 1998), grasa (IUPAC, 1992) y. proteínas (AOAC, 1997). El contenido de carbohidratos fue estimado como extracto libre de nitrógeno (ELN). El contenido de proteínas fue calculado multiplicando al contenido de N x 6,25.

3.3.3. Fibra dietética total (FDT), fibra dietética insoluble (FDI) y fibra dietética soluble (FDS). La determinación de FDT, FDI y FDS se llevó a cabo siguiendo la metodología enzimática de Prosky, y col., (1988) basada en las normas AACC método 32-05 y AOAC método 985.29.

3.3.4. Fibra detergente neutra (FDN), fibra detergente ácida (FDA), celulosa, lignina y hemicelulosa. Se empleó el método Van Soest que considera la célula vegetal y la divide en dos partes: contenido celular (altamente digestible) y pared celular (parcialmente digestible). El método de análisis separa la pared celular del contenido celular y sus componentes: celulosa, hemicelulosa y lignina. La técnica hace uso de detergentes ácidos y neutros (Método AOAC, 1990)

3.3.5. Minerales. El contenido de minerales (Ca, Mg, Fe, Cu y Zn) se determinó mediante espectroscopia de absorción atómica (espectrómetro GBC 902AA).

3.3.6. Componentes antioxidantes. Se analizaron los siguientes componentes antioxidantes: ácidos clorogénico y cafeico, mircetina, quercetina y kaemferol mediante HPLC (detector de fluorescencia, columna C18).

3.3.7. Propiedades funcionales. La capacidad de retención de agua (CRA) y de aceite (CRa) así como la actividad emulsificante (AE) y la estabilidad de la emulsión (EE) se determinaron según Chau y col. (1997). La capacidad de absorción y adsorción de agua (CAb, CAd) y la capacidad de absorción de moléculas orgánicas (CAMO) se cuantificaron por el método AACC 88-04 (1984), Chen y col. (1984) y Zambrano y col. (2001), respectivamente. La estabilidad de la emulsión se determinó mediante un analizador óptico vertical de barrido QuickScan (Beckman Coulter, Fullerton, USA) en función del tiempo, obteniéndose los perfiles correspondientes (Pan y col., 2002).

· Resultados

1. Extracción de aceite de chía mediante CO_2 supercrítico

El contenido de humedad y de aceite de las semillas utilizadas fue de 7,0 ± 0,4 % (b.s.) y 0,34 g aceite/g semilla (b.s.), respectivamente. La Fig. 1 muestra las curvas correspondientes a la cinética de la extracción de aceite de chía mediante SC-CO_2 para las cuatro condiciones operativas estudiadas: 40°C–250 bar, 60°C–250 bar, 40°C–450 bar y 60°C–450 bar, a una velocidad de flujo de 8,0 kg CO_2/h. La extracción del aceite de la semilla de chía, de forma similar que para otras semillas oleaginosas, puede ser dividida en dos periodos: rápido (PRE) (periodo lineal inicial más periodo de transición) y periodo de extracción lenta (PLE) (segundo periodo lineal con pendiente menor). Como puede observarse en la figura, la mayor extracción de aceite de chía ocurre principalmente en el PRE. La solubilidad aparente del aceite de chía en el SC-CO_2 puede ser calculada a partir de la porción lineal del periodo inicial para cada combinación de las variables operativas presión y temperatura. Los resultados obtenidos, así como el tiempo correspondiente a cada periodo y el rendimiento de aceite pueden verse en la Tabla 2.

Teniendo en cuenta la longitud del PRE y del PLE así como sus respectivos rendimientos, es posible observar que durante el periodo lento, la cantidad de aceite extraído es baja (Tabla 2 y Fig. 1). Así, a 40ºC-250 bar, sólo se obtuvo 3% del contenido total de aceite en la semilla durante los últimos 88 min de extracción. Esta tendencia fue análoga en el resto de las condiciones de extracción estudiadas. Resultados similares se han registrado en la obtención de aceite de lino mediante SC-CO_2 (Özkal, 2009). De acuerdo a estos autores, en el PRE el aceite liberado de las células es extraído de la superficie de las partículas, mientras que en el PLE se remueve el aceite que permanece retenido en el interior de las células intactas. De esta

manera, la transferencia de masa del aceite en el PRE está determinada por la solubilidad del mismo en el SC-CO_2, mientras que en el PLE, está controlada por la difusión del aceite desde el interior de las partículas.

Özkal y col. (2005) informaron que la velocidad de transferencia de masa fue baja y que el rendimiento de aceite obtenido en el PLE fue insignificante con respecto al correspondiente al PRE para el aceite obtenido a partir de carozos de damasco. Así, la prolongación del proceso de extracción durante el PLE no sería factible, teniendo en cuenta la rentabilidad del proceso. Durante el PRE, la relación entre el tiempo de extracción y el rendimiento fue lineal. Los valores de r^2 obtenidos para el PRE a 40°C – 250 bar, 60°C – 250 bar, 40°C – 450 bar y 60°C – 450 bar fueron 0,995, 0,995, 0,996 y 0,963, respectivamente ($p \leq 0,0001$) (Fig. 1).

El rendimiento total de aceite varió entre 82 y 97%, no detectándose diferencias significativas ($p > 0,05$) entre las distintas condiciones operativas. Similares resultados fueron encontrados en otros aceites vegetales. Por ejemplo, Follegatti-Romero y col. (2009) han informado un rendimiento de 92,3% de aceite obtenido a partir de Sacha Inchi a 60ºC - 400 bar. Sin embargo, se registraron diferencias significativas ($p \leq 0,05$) entre las distintas combinaciones de temperatura/presión en la duración del PRE, en el tiempo total de extracción así como en la solubilidad del aceite. Además, en condiciones isotérmicas, un incremento de presión desde 250 a 450 bar produjo una disminución en el tiempo de extracción de aproximadamente 53% (40°C) y 67% (60°C) (Tabla 2 y Fig. 1).

Por otra parte, con respecto a la temperatura operativa, se observó un efecto diferencial sobre el tiempo total de extracción según la presión a la que se llevó a cabo el proceso. Así, a 250 bar un aumento en la temperatura incrementó la duración del PRE y del tiempo total de extracción mientras que a 450 barg, no se encontró un efecto significativo debido a la temperatura (Tabla 2). Similares tendencias fueron informadas por Salgin y Salgin (2006) en aceite de nuez.

Con respecto a la solubilidad, los resultados mostraron que la misma varió de 4,8 g aceite/kg CO_2 a 60°C-250 bar a 28,8 g aceite/kg CO_2 a 60°C-450 barg. Las variaciones en la solubilidad del aceite de chía en el SC-CO_2 dependen de la capacidad solvente del CO_2, la cual está relacionada principalmente con la densidad y la viscosidad del solvente (Tabla 2). A una temperatura constante, la densidad del CO_2 es mayor a 450 que a 250 barg y como consecuencia de ello, la solubilidad del aceite es más elevada. Un aumento de la temperatura a presión constante reduce la densidad del CO_2 pero paralelamente incrementa la presión de vapor del soluto. Como consecuencia de estos efectos inversos se produce el fenómeno de "crossover", el cual puede ser explicado por el efecto competitivo entre la reducción en la densidad del SC-CO_2 y el aumento en la volatilidad del soluto producto del incremento de la temperatura (King, 1993). En nuestras experiencias, un incremento en la temperatura a 250 barg condujo a una disminución de la solubilidad aparente, mientras que el mismo aumento a 450 barg, causó un incremento en la solubilidad del aceite en el CO_2.

La solubilidad del aceite de chía en las condiciones operativas estudiadas (Tabla 2) fue mayor que la informada para aceite de Sacha Inchi (Follegatti-Romero y

Fig. 1 - Rendimiento de extracción (%) en función de la masa de CO_2 (g CO_2/g semilla) durante la extracción de aceite de chía mediante SC-CO_2

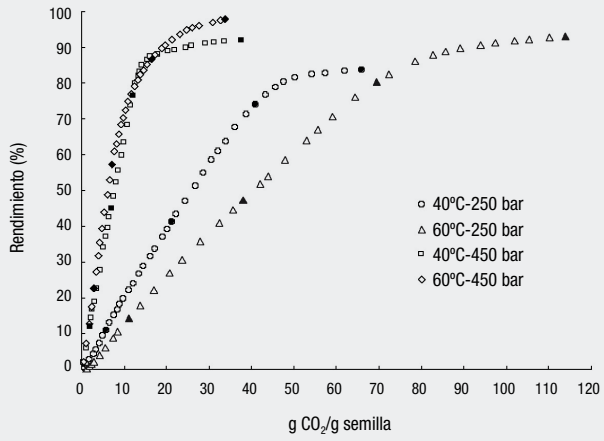


Tabla 2 - Rendimiento de extracción, tiempo y solubilidad del aceite de chía obtenido mediante SC - CO2 a diferentes condiciones operativas

	Condiciones de presión y temperatura de extracción			
	40ºC - 250 bar	60ºC -250 bar	40ºC - 450 bar	60ºC - 450 bar
Cantidad de aceite extraído al final del periodo rápido de extracción (g aceite/g semilla)	0,27 ± 0,01 [a]	0,30 ± 0,03 [a]	0,29 ± 0,07 [a]	0,29 ± 0,07 [a]
Cantidad de aceite extraído al final de la extracción (g aceite/g semilla)	0,28 ± 0,01 [a]	0,31 ± 0,03 [a]	0,31± 0,07 [a]	0,33 ± 0,07 [a]
Rendimiento deaceite al final del PRE (%)	79 ± 3 [a]	88 ± 5 [a]	85 ± 2 [a]	85 ± 2 [a]
Rendimiento de aceite extraído al final de la extracción (%)	82 ± 3 [a]	91± 5 [a]	91 ± 2 [a]	97 ± 2 [a]
Duración del periodo rápido de extracción (min)	197 ± 2 [b]	317 ± 3 [c]	56 ± 3 [a]	70 ± 2 [a]
Duración del periodo lento de extracción (min)	88 ± 2 [b]	106 ± 3 [c]	79 ± 2 [ab]	68 ± 2 [a]
Duración total de la extracción (min)	285 ± 2 [b]	423 ± 3 [c]	135 ± 2 [a]	138 ± 2 [a]
Densidad del CO_2 (kg/m^3)	879,6	786,8	974,6	913,4
Solubilidad (g aceite / kg CO_2)	7,0 ± 0,1 [a]	4,8 ± 0,1 [a]	22,3 ± 0,9 [b]	28,8 ± 3,6 [b]

Valores medios ± desviación estándar (n=2). Letras distintas indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$) entre los tratamientos

col., 2009) (4,4; 1,7; 14,7 y 16,7 g aceite/ kg CO_2 a 40 ºC -200 barg, 60 ºC - 200 barg, 40 ºC - 400 barg y 60 ºC - 400 barg, respectivamente). Estos resultados pueden ser atribuidos a la diferencia en la presión operativa utilizada así como a la composición acídica de ambos aceites, ya que la solubilidad de los triacilgliceroles en el SC-CO2 puede verse afectada por los tipos de ácidos grasos presentes en la molécula de glicerol. Así, tanto la existencia de diversos grupos funcionales como la distinta estructura de los triacilgliceroles presentes en los aceites vegetales pueden afectar la presión de vapor del soluto y por lo tanto, la solubilidad. En este caso, el aceite de chía contiene mayores cantidades de ácido α-linolénico (~ 65%) que el de Sacha Inchi (~ 45%), lo cual podría ser una de las causas que explicarían las diferencias de solubilidad encontradas.

La Tabla 3 resume la composición acídica correspondiente al extracto final de los aceites obtenidos mediante SC-CO_2 así como los extraídos con hexano. Se encontraron elevadas concentraciones de ácido α-linolénico (64,9–65,6%) y linoleico (19,8–20,3%), así como la presencia de los ácidos palmítico (6,2 – 6,7%), oleico (5,0–5,5%) y esteárico (2,7 – 3,0%). En general, la composición acídica de los aceites obtenidos mediante los diferentes procesos de extracción no presentó diferencias significativas ($p > 0,05$). El contenido de ácido linoleico sólo fue significativamente mayor ($p \leq 0,05$) en los aceites obtenidos mediante SC-CO_2 que en aquéllos extraídos con hexano. También, se encontraron diferencias significativas ($p \leq 0,05$) entre los aceites obtenidos bajo las diferentes condiciones operativas ensayadas. En este sentido se dispone de variada información en la literatura sobre las diferencias en la composición de ácidos grasos de los aceites obtenidos por diversos procesos. Así, Bozan y Temelli (2002) informaron que la composición de ácidos grasos de los aceites de lino obtenidos con SC-CO_2 fue diferente a la de los extraídos por Soxhlet utilizando éter de petróleo como solvente, observando una mayor presencia de PUFAs en los primeros. Martínez y col. (2008) registraron pequeñas diferencias en el contenido individual de los ácidos grasos en el aceite de nuez mediante SC-CO_2 bajo condiciones de extracción similares a las del presente trabajo.

Las propiedades del aceite de chía obtenido mediante SC-CO_2 no presentaron diferencias significativas ($p > 0,05$) con respecto a los extraídos con hexano en términos de sus parámetros fisicoquímicos, tales como los índices de saponificación y de iodo (Tabla 3).

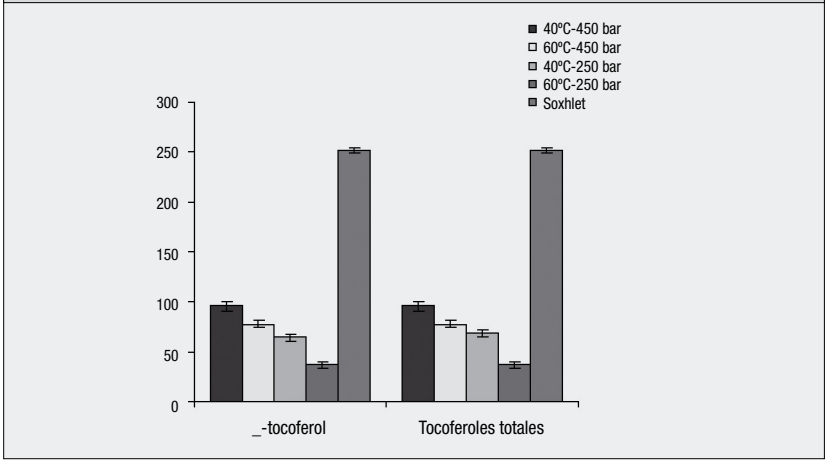
La Fig. 2 muestra los niveles de concentración de tocoferoles correspondientes a los aceites de chía obtenidos mediante extracción con hexano y SC-CO_2 a diferentes condiciones de temperatura y presión. Puede verse que el contenido total de tocoferoles del aceite extraído por SC-CO_2 varía entre 36 y 95 mg/kg aceite, registrando diferencias significativas ($p \leq 0,05$) en función de las condiciones operativas estudiadas. El contenido total de tocoferoles en los aceites obtenidos a 450 barg fue mayor que el correspondiente a 60ºC-250 bar, el cual presentó el menor tenor de estos compuestos. El perfil de tocoferoles estuvo constituido principalmente por γ-tocoferol, presente en todos los aceites obtenidos mediante SC-CO_2, mientras que el δ-tocoferol

Tabla 3 - Composición de ácidos grasos, índices de iodo y saponificación y tiempo de inducción correspondientes al extracto final de aceites de chía obtenidos mediante SC-CO_2 y con solvente

Ácido graso (%)	Condiciones de presión y temperatura de extracción mediante SC-CO_2				Extracción con solvente
	40ºC - 250 bar	60ºC - 250 bar	40ºC - 450 bar	60ºC - 450 bar	
Palmítico (16:0)	6,6 ± 0,4 [a]	6,6 ± 0,2 [a]	6,7 ± 0,4 [a]	6,7 ± 0,4 [a]	6,2 ± 0,4 [a]
Esteárico (18:0)	2,7 ± 0,1 [a]	2,8 ± 0,1 [a]	3,0 ± 0,3 [a]	3,0 ± 0,2 [a]	3,0 ± 0,7 [a]
Oleico (18:1)	5,2 ± 0,1 [a]	5,5 ± 0,3 [a]	5,2 ± 0,6 [a]	5,0 ± 0,1 [a]	5,3 ± 1,1 [a]
Linoleico (18:2)	20,0 ± 0,0 [b]	20,2 ± 0,0 [c]	20,1 ± 0,1 [b, c]	20,3 ± 0,1 [c]	19,8 ± 0,0 [a]
α-Linolénico (18:3)	65,5 ± 0,3 [a]	64,9 ± 0,4 [a]	64,9 ± 0,7 [a]	65,0 ± 0,4 [a]	65,6 ± 0,8 [a]
SFAs	9,3 ± 0,5 [a]	9,4 ± 0,1 [a]	9,8 ± 0,1 [a]	9,7 ± 0,2 [a]	9,3 ± 0,3 [a]
PUFAs	85,4 ± 0,4 [a]	85,1 ± 0,4 [a]	85,0 ± 0,7 [a]	85,3 ± 0,3 [a]	85,4 ± 0,8 [a]
PUFAs/SFAs	9,2 ± 0,5 [a]	9,0 ± 0,1 [a]	8,7 ± 0,2 [a]	8,8 ± 0,2 [a]	9,2 ± 0,2 [a]
Relación ω-6/ω-3	0,3 ± 0,0 [a]	0,3 ± 0,0 [a]	0,3 ± 0,0 [a]	0,3 ± 0,0 [a]	0,3 ± 0,0 [a]
II (g I_2/100g aceite)	210,4 ± 1,0 [a]	209,5 ± 0,7 [a]	209,1 ± 1,3 [a]	209,4 ± 0,8 [a]	210,5 ± 1,1 [a]
IS (mg KOH/g aceite)	194,14 ± 0,05 [a]	193,14 ± 0,04 [a]	193,14 ± 0,03 [a]	193,16 ± 0,05 [a]	193,1 ± 0,07 [a]
ti (h)	1,12 ± 0,29 [a]	1,22 ± 0,08 [a]	1,60 ± 0,22 [a]	1,53 ± 0,10 [a]	2,37 ± 0,06 [b]

Valores medios ± desviación estándar (n=2) seguidos de letras diferentes indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$). SFAs ácidos grasos saturados; PUFAs ácidos grasos poliinsaturados; ω6/ω3 FA (ác linoleico/ ác α -linolénico); II índice de iodo; IS índice de saponificación; ti tiempo de inducción

Fig. 2 - Contenido de tocoferoles en el aceite de chía obtenido mediante SC-CO_2 y con solventes (Soxhlet). Las barras verticales indican la desviación estándar. Letras diferentes indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$).

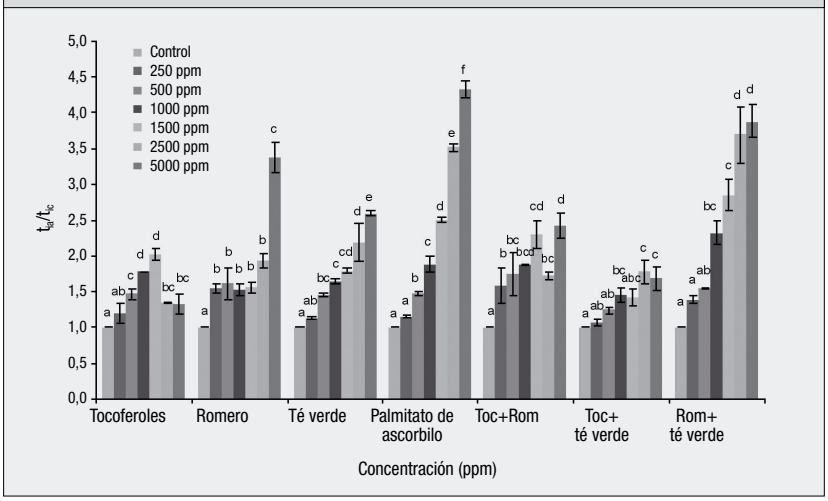


sólo fue detectado a muy bajas concentraciones (4,17 mg/kg aceite) en el aceite extraído a 40ºC y 250 bar, condiciones operativas asociadas al menor rendimiento de extracción. Así, la menor dilución de los tocoferoles en el aceite podría haber permitido la detección del δ-tocoferol.

Leo y col. (2005) manifestaron que dada la gran selectividad del CO_2 en estado supercrítico por los tocoferoles, estos compuestos se recuperarían principalmente al principio de la extracción, pudiéndose detectar una mayor concentración durante la fase inicial del proceso de obtención del aceite. Sin embargo, otros factores podrían afectar la concentración de tocoferoles, tales como el efecto co-solvente del aceite (Jachmanián y col., 2006) y la degradación térmica (Bostyn y col., 2008). La concentración de tocoferoles presentes en los aceites obtenidos mediante SC-CO_2 resultó significativamente menor ($p \leq 0,05$) que la detectada en los aceites extraídos con hexano. Resultados similares fueron encontrados por Bozan y Temelli (2002) en aceites de algodón y de lino. Los principales compuestos polifenólicos detectados fueron los ácidos cafeico y clorogénico, la miricetina, quercetina y kaemferol, no habiéndose registrado diferencias significativas ($p > 0,05$) para aquéllos obtenidos bajo las diferentes condiciones operativas estudiadas (datos no mostrados).

Por otra parte, la estabilidad oxidativa determinada mediante Rancimat a través del tiempo de inducción estuvo comprendida entre 1,12 a 2,37 h, siendo los aceites obtenidos a 250 bar los que registraron los menor valores de este parámetro (Tabla 3). La estabilidad oxidativa de los aceites obtenidos con SC-CO_2 fue inferior a la correspondiente a los aceites extraídos con hexano en todos los casos, indicando que los mismos se encuentran menos protegidos contra la oxidación. Calvo y col. (1994) y Martínez y col. (2008) han informado resultados similares en aceites de nuez extraídos con SC-CO_2. Si bien el contenido de tocoferoles fue menor en los aceites obtenidos mediante SC-CO_2, las diferencias en la estabilidad oxidativa no pueden ser atribuidas sólo al tenor de estos antioxidantes naturales. Una posible explicación se relaciona con la menor solubilidad de los fosfolípidos en el SC-CO_2 y el efecto sinérgico entre los tocoferoles y los fosfolípidos (Calvo y col., 1994). Así, el menor tenor de ambos compuestos en el aceite extraído mediante SC-CO_2 sería uno de los factores que podrían determinar la baja estabilidad oxidativa del aceite obtenido por esteproceso. Calvo y col. (1994) informaron que también puede deberse a algún fenómeno intrínseco del proceso de extracción supercrítica. Así, estos autores han demostrado que la oxidación del aceite de girasol extraído con SC-CO_2 podría relacionarse con la presencia de trazas de oxígeno en el solvente de extracción. La presencia de oxígeno y la ausencia de limitaciones a la transferencia de masa favorecerían la oxidación de los triacilgliceroles en la fase supercrítica.

Fig. 3 - Efecto de la concentración de antioxidantes sobre la estabilidad oxidativa del aceite de chía. Las barras verticales indican la desviación estándar. Letras distintas indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$) entre concentraciones para un mismo antioxidante o mezcla de los mismos.



2. Conservación del aceite de chía. Efecto de las condiciones de almacenamiento y de la aplicación de antioxidantes

2.1. Ensayo de estabilidad oxidativa acelerada mediante RANCIMAT

El análisis del efecto de antioxidantes sobre la estabilidad oxidativa del aceite de chía fue realizado evaluando los respectivos tiempos de inducción (t_i), mediante un equipo Rancimat. Las principales características del aceite de chía comercial utilizado en el ensayo de oxidación acelerada fueron: 6,9% ácido palmítico; 2,7% de ácido esteárico; 6,4% ácido oleico; 20,3% ácido linoleico; 63,6% ácido α-linolénico; 416 ppm tocoferoles; t_i (Rancimat) 2,6 h.

En la Fig. 3 se muestra el efecto de las distintas concentraciones de cada uno de los antioxidantes estudiados sobre la estabilidad oxidativa del aceite de chía. Los resultados obtenidos (t_{ia}/t_{ic}) permitieron observar que el agregado de antioxidantes naturales aumentaron el ti del aceite de chía en todos los casos, dependiendo su extensión del tipo y concentración del antioxidante utilizado. El agregado de concentraciones crecientes de tocoferoles produjo un aumento significativo ($p \leq 0,05$) del factor de protección hasta una concentración de 1500 ppm, en la cual se alcanzó un t_{ia} dos veces mayor al valor correspondiente al sistema control. Concentraciones superiores (2500 y 5000 ppm) también registraron incrementos significativos en el t_i, aunque de menor magnitud, los cuales fueron de 34 y 32%, respectiva-

mente. Las concentraciones de 250, 500 y 1000 ppm aumentaron el ti en 18, 45 y 78%, respectivamente.

Por otra parte, la adición de extracto de romero al aceite de chía evidenció aumentos crecientes en el t_{ia} hasta la máxima concentración estudiada (5000 ppm), en este caso 3,38 veces mayor que el t_{ia} correspondiente al aceite control. Concentraciones entre 250 y 2500 ppm también presentaron diferencias significativas ($p \leq 0,05$) con respecto al control, si bien no se registraron diferencias significativas ($p > 0,05$) entre ellas, con aumentos del ti ~39 y 53%, respectivamente.

Paralelamente, mediante el agregado de extracto de té verde, el máximo ti fue alcanzado a la mayor concentración ensayada (5000 ppm), el cual fue 2,6 veces el ti del control, presentando diferencias significativas ($p \leq 0,05$) con respecto al resto de las concentraciones estudiadas. La menor concentración ensayada (250 ppm) no mostró diferencias significativas ($p > 0,05$) mientras que niveles de 500 ppm evidenciaron aumentos significativos ($p \leq 0,05$) de 1,45 veces con respecto al tic del control. El palmitato de ascorbilo presentó diferencias significativas ($p \leq 0,05$) con respecto al control a partir de 500 ppm, observándose incrementos significativos ($p \leq 0,05$) en la estabilidad oxidativa del aceite de chía en función del aumento de la concentración, por ejemplo, t_{ia}/t_{ic}= 4,33 a 5000 ppm. Estos resultados podrían atribuirse a la interacción del palmitato de ascorbilo con los tocoferoles naturales presentes en el aceite de chía. En este sentido, Reische y col. (2008) informaron que el ácido ascórbico tiene la capacidad de regenerar ciertos antioxidantes primarios como el tocoferol, además de tener otras múltiples funciones como antioxidante, tales como interceptar el oxígeno singulete, desplazar el potencial redox de los sistemas alimentarios al rango reductor y actuar sinérgicamente con agentes quelantes.

Con respecto a las mezclas de antioxidantes, la combinación de tocoferoles y extracto de romero (1:1), alcanzó los mayores t_{ia} a 1500 y 5000 ppm, los cuales fueron 2,29 y 2,42 veces el t_{ic} del control. El resto de las concentraciones (250, 500, 1000 y 2500 ppm) no presentaron diferencias estadísticamente significativas entre ellas ($p > 0,05$), produciendo incrementos del t_i, entre 1,6 a 1,7 veces el del control. La combinación de tocoferoles y extracto de té verde, sólo mostró diferencias significativas ($p \leq 0,05$) respecto del control a 1000, 2500 y 5000 ppm con un factor de protección de 1,45; 1,78 y 1,69, respectivamente.

Con respecto a la mezcla de extractos de romero y de té verde, se obtuvieron incrementos significativos de t_i con respecto al control a partir de una concentración de 1000 ppm, sin registrar diferencias significativas ($p > 0,05$) con respecto a 1500 ppm. Cabe destacar que los máximos niveles de t_{ia} alcanzados mediante el agregado de esta combinación de antioxidantes fueron de alrededor 3,8 veces la relación t_{ia}/t_{ic} a 2500 y 5000 ppm.

En la Fig. 4 pueden observarse los efectos de los distintos antioxidantes y sus mezclas para cada una de las concentraciones estudiadas.

La mezcla de tocoferoles y extracto de romero a 250 ppm, mostró una actividad antioxidante significativamente mayor ($p \leq 0,05$) que la correspondiente al extracto de té verde y la combinación tocoferoles/extracto de té verde. A su vez, niveles de 500 ppm no permitieron detectar diferencias significativas ($p > 0,05$) entre los distintos antioxidantes ni sus mezclas, mientras que a 1000 ppm, la combinación de extractos naturales de romero/té verde presentó una mejor actividad antioxidante que los demás, seguida del palmitato de ascorbilo y la mezcla tocoferoles/romero, las cuales se diferenciaron significativamente ($p \leq 0,05$) de la mezcla tocoferoles/té verde. El comportamiento de los antioxidantes estudiados a 1500 ppm fue similar que el registrado a 1000 ppm. Concentraciones más elevadas de palmitato de ascorbilo y de la mezcla romero/té verde (2500, 5000 ppm) presentaron la mayor actividad antioxidante al igual que el extracto de romero a 5000 ppm.

En general, los tocoferoles presentaron una menor actividad antioxidante que los demás aditivos estudiados. Esto puede explicarse mediante la "polar paradox" basada en las propiedades interfaciales de los diferentes antioxidantes (Frankel y col., 1994). De esta manera, dado que la mezcla de tocoferoles está constituida por antioxidantes de naturaleza lipofílica, dichos compuestos permanecerían

Fig. 4 - Efecto de los distintos antioxidantes y/o sus mezclas a cada concentración sobre la estabilidad oxidativa del aceite de chía. Las barras verticales indican la desviación estándar. Letras distintas indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$) entre antioxidantes o su mezcla para una concentración.

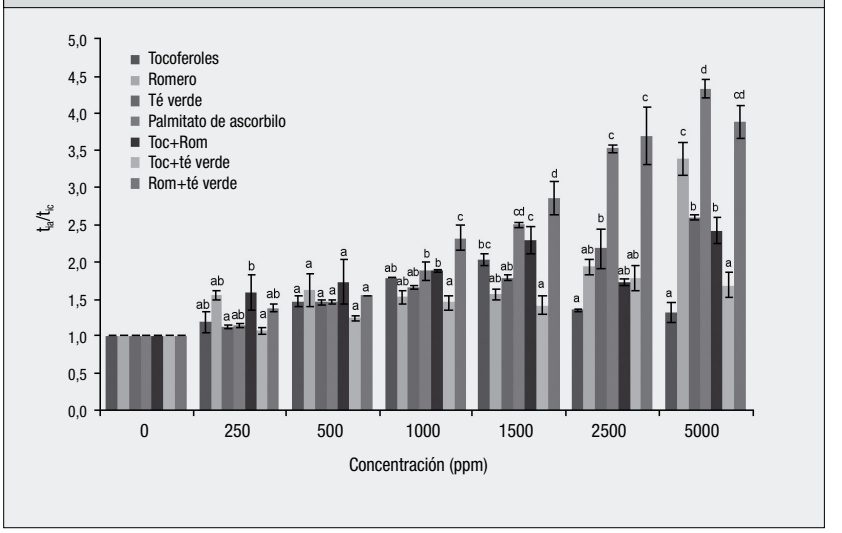


Fig. 5 - Evolución del índice de peróxido durante el almacenamiento de aceite de chía a T=4±1ºC. Las barras verticales indican la desviación estándar.

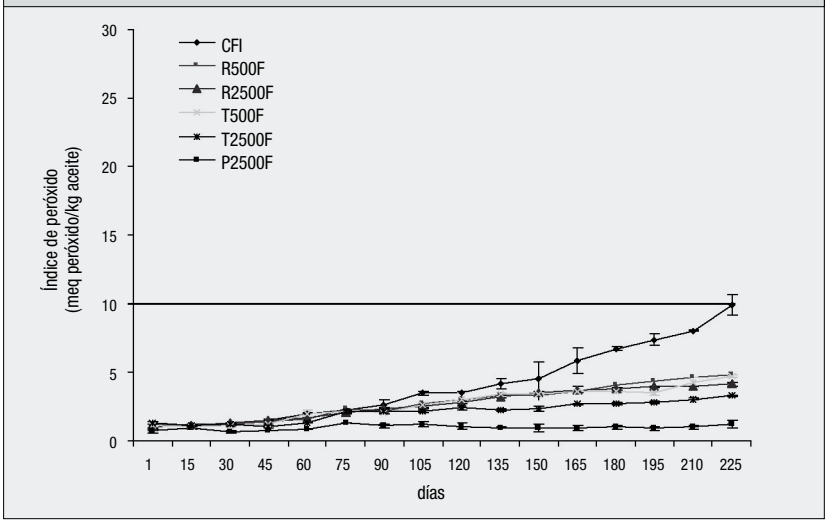


Fig. 6 - Evolución del valor de *p*-anisidina durante el almacenamiento de aceite de chía a T=4±1ºC. Las barras verticales indican la desviación estándar.

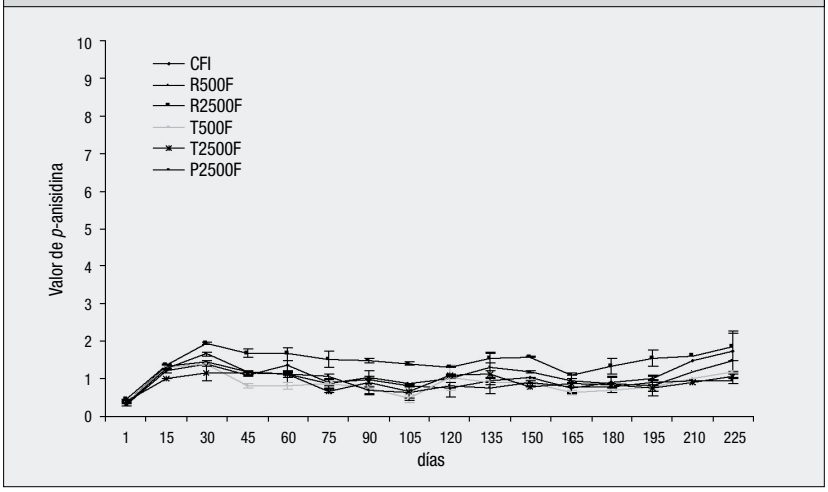
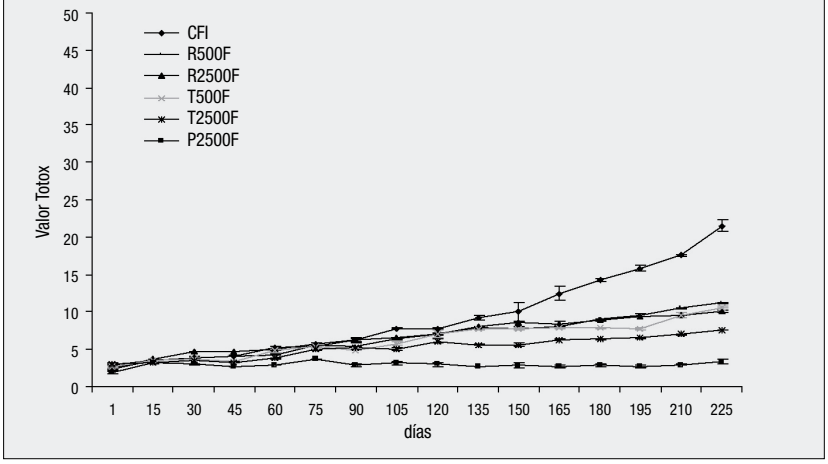


Fig. 7 - Evolución del valor Totox durante el almacenamiento de aceite de chía a T=4±1ºC. Las barras verticales indican la desviación estándar.



en solución en la fase oleosa, mientras que los de naturaleza hidrofílica (compuestos fenólicos) se orientarían hacia la interfase aire–aceite, brindando así una mayor protección al aceite.

3. Almacenamiento del aceite de chía

Las predicciones de la estabilidad oxidativa en los alimentos y aceites basadas en la determinación del periodo de inducción podrían relacionarse con la vida útil del producto. En este sentido, es importante señalar que las condiciones de ensayo utilizadas deben ser lo más cercanas posibles a aquéllas bajo las cuales el producto será almacenado (Frankel, 2005).

En las Figs. 5 a 10 se muestra la evolución de los parámetros estudiados en el seguimiento de la oxidación lipídica durante el periodo de almacenamiento correspondiente a los distintos tratamientos estudiados. El análisis comparativo de las mismas permitió evidenciar que la temperatura de almacenamiento es un factor de gran relevancia en la evolución del proceso oxidativo. Así, al cabo de 225 días de almacenamiento a 4±1ºC el aceite control registró un PV=9,9 meq peróxido/kg aceite; p-An=1,7 y valor Totox=21,5, valores menores que los correspondientes a dicho sistema almacenado a 20±2ºC (PV=16,9 meq peróxido/kg aceite; p-An=4,7; Totox= 38,5). Además, pudo observarse que durante el periodo de almacenamiento a 4±1ºC tanto el aceite de chía control como aquéllos con la adición de antioxidantes presentaron valores de peróxidos <10,0 meq peróxido/kg aceite. Dicho valor es el nivel establecido por el Código Alimentario Argentino para diversos aceites refinados como el límite máximo apto para el consumo humano (Código Alimentario Argentino, 2008). El aceite de chía con el agregado de palmitato de ascorbilo presentó los valores más bajos de índice de peróxido, los cuales resultaron significativamente menores ($p \leq 0,05$) a los correspondientes al aceite control a partir de los 30 días de alma-

cenamiento a este nivel de temperatura. Pudo observarse además, un aumento en la velocidad de la oxidación primaria del aceite de chía sin el agregado de antioxidantes a partir de los 150 días de almacenamiento, registrándose diferencias significativas ($p \leq 0,05$) con respecto a los aceites con la incorporación de antioxidantes desde los 165 días (Fig. 5). Con respecto a la evolución de los valores de p-An, los mismos se mantuvieron en niveles bajos (Fig. 6). Al final del periodo (t=225 d) no se registraron diferencias significativas ($p>0,05$) entre los diversos aceites estudiados. La evolución del valor Totox brinda una información útil con respecto al progreso de la formación de los productos primarios y secundarios de la oxidación. Este parámetro mostró una tendencia similar a la observada para el PV, habiéndose registrado los máximos valores al final del periodo de almacenamiento (Fig. 7), al cabo del cual el aceite de chía control presentó un valor Totox significativamente superior ($p \leq 0,05$) al correspondiente a los aceites tratados con antioxidantes. Esta diferencia estaría asociada principalmente con la formación de productos primarios de oxidación (hidroperóxidos) determinada a través del PV, ya que tal como se mencionó previamente, no se registraron diferencias en la formación de los productos secundarios de la oxidación (p-An). Así, el aceite de chía control se encontraría en los primeros estadíos del proceso de oxidación a los 225 d de almacenamiento a 4±1ºC

En lo que respecta al almacenamiento a T=20±2ºC, todos los tratamientos evidenciaron un nivel de PV de 10 meq peróxido/kg de aceite entre los 60-120 d de almacenamiento, a excepción del aceite con adición de palmitato de ascorbilo (Fig. 8). El PV del sistema control registró un aumento de 0,9 a 16,9 meq peróxido/kg al cabo de 225 d de almacenamiento, presentando un valor máximo de aproximadamente 20,0 meq peróxido/kg a los 195 d.

El límite máximo legislado (10 meq peróxido/kg) fue alcanzado al cabo de 60 d de almacenamiento a 20±2ºC, tiempo

Fig. 8 - Evolución del índice de peróxido durante el almacenamiento de aceite de chía a T=20±2ºC. Las barras verticales indican la desviación estándar.

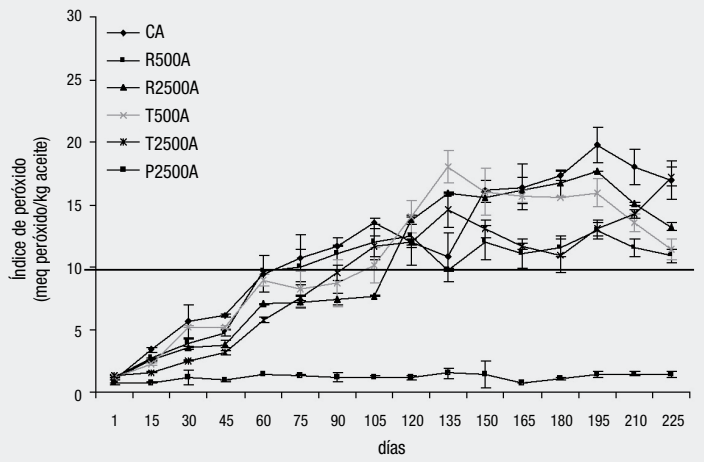


Fig. 9. Evolución del valor de *p*-anisidina durante el almacenamiento de aceite de chía a T=20±2ºC. Las barras verticales indican la desviación estándar.

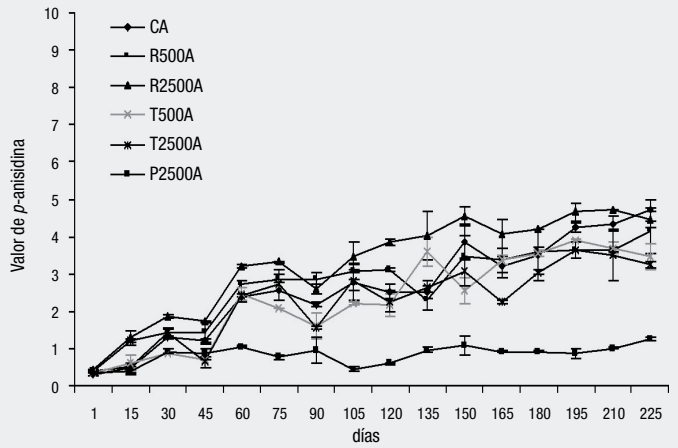
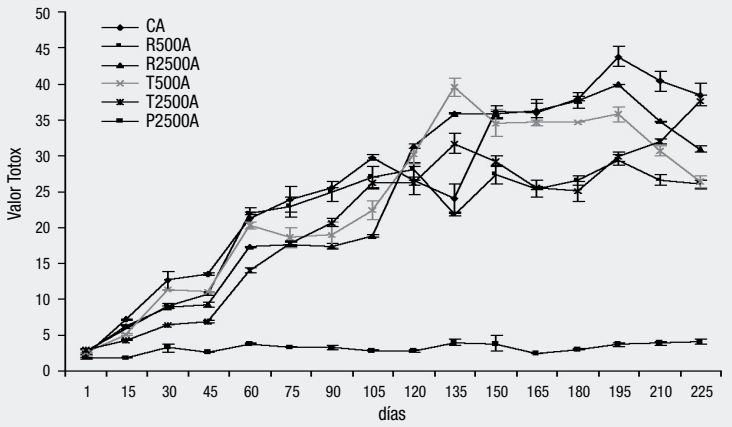


Fig. 10 - Evolución del valor Totox durante el almacenamiento de aceite de chía a T=20±2ºC. Las barras verticales indican la desviación estándar.



en el cual no se registraron diferencias significativas ($p > 0,05$) con respecto a los aceites tratados con los extractos de romero y de té verde a la menor concentración (500 ppm). Sin embargo, niveles de 2500 ppm de extractos de té verde y de romero lograron diferir el proceso de oxidación en el periodo inicial de almacenamiento, habiéndose alcanzado valores de 10,0 meq peróxido/kg al cabo de 90 y 110 d, respectivamente. El PV correspondiente al aceite con palmitato de ascorbilo no varió significativamente ($p>0,05$) a lo largo del periodo estudiado, habiéndose registrado diferencias significativas ($p \leq 0,05$) con respecto a los demás tratamientos a partir de los 45 d de almacenamiento en las condiciones mencionadas.

Con respecto al valor de p-An, si bien a 20±2ºC sus niveles registraron un rango de mayor amplitud que los correspondientes a los aceites almacenados a 4±1ºC, éstos inferiores a los informados en aceite de soja almacenado en oscuridad a temperatura ambiente durante un periodo similar (p-An=36,1±1,4) (Anwar y col., 2007). Luego de 60 días de almacenamiento a T=20±2ºC, el aceite de chía con la incorporación de palmitato de ascorbilo presentó un valor de p-An significativamente menor ($p \leq 0,05$) que los demás aceites de chía estudiados. El valor Totox también exhibió una tendencia similar de evolución a la del índice de peróxido, pudiéndose observar que a T=20±2ºC el palmitato de ascorbilo resultó ser más efectivo que el resto de los antioxidantes en cuanto al desarrollo de la oxidación lipídica del aceite de chía.

4. Obtención y caracterización de harinas de chía y de fracciones ricas en fibra dietética

El proceso de extracción de aceite de las semillas de chía permitió obtener 80,8±0,3% (b.s) de harina residual por solvente (Hs) y 75,2±0,5% (b.s.) de harina residual por prensado (Hp). En tanto, el proceso de tamizado de las harinas registró un rendimiento de 79,9±0,8 y 85,8±0,5% de fracciones fibrosas (FRFs y FRFp), con un tamaño de partículas > 149 µm.

En la Fig. 11 se presenta el análisis diferencial de tamaño de partículas de las harinas de chía correspondientes a Hs y Hp, así como de FRFs y FRFp.

Hs presentó un mayor porcentaje (20,1%) de partículas de menor tamaño (<44-149 µm) que la Hp (14,1%), mientras que las fracciones fibrosas de ambas harinas residuales exhibieron trazas de estas partículas. En la Hs, dichas partículas lograron distribuirse por todos los tamices, sin embargo en la Hp, quedaron únicamente retenidas en la fracción de mayor tamaño, debido a que la presencia de lípidos residuales pudo influir en la aglomeración de partículas.

En las muestras correspondientes al proceso de extracción por solvente, los tamaños de partículas mayoritarios comprendieron un rango 149-840 µm (79,5 y 98,5% en Hs y FRFs, respectivamente), mientras que en las muestras de extracción por prensado, los tamaños de partículas mayoritarios abarcaron el rango 250-840 µm (82,3 y 95,3% en Hp y FRFp, respectivamente). Asimismo, la FRFp presentó una mayor proporción de partículas de mayor tamaño (>250 µm) que la FRFs (98,4 y 85,8%, respectivamente).

En la Tabla 4 se observa la composición proximal de las harinas y fracciones fibrosas de chía procedentes de ambos métodos de extracción, las cuales exhibieron un alto porcentaje de proteínas y fibra cruda. La Hs presentó un contenido de proteínas significativamente superior al de FRFs, Hp y FRFp, mientras que el contenido de fibra cruda fue significativamente superior en la FRFs. Todas las muestras exhibieron un mayor contenido de fibra cruda, que los informa-

Fig. 11 - Distribución de tamaño de partículas de harinas y fracciones ricas en fibra de chía. A:<44 µm; B:44-74 µm; C: 74-105 µm; D: 105-149 µm; E: 149-250µm; F: 250-500µm; G: 500-840µm; H: 840-1410µm; I: 1410-2000 µm and J:>2000 µm.

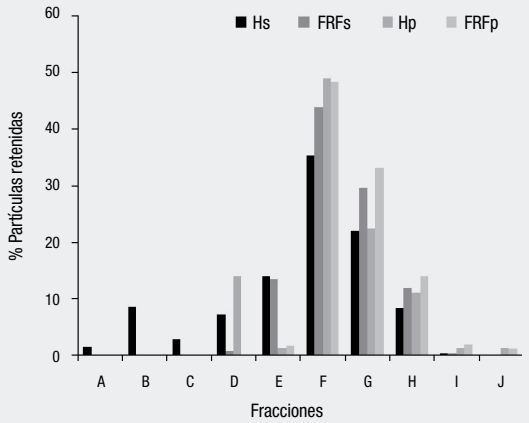


Tabla 4 - Composición proximal de harinas y fracciones ricas en fibra de chía (% b.s.)

Componente	Hs	FRFs	Hp	FRFp
Humedad	10,47 ± 0,16	10,34 ± 0,03	10,84 ± 0,21	10,00 ± 0,16
Proteínas *	41,36 ± 0,28 [c]	35,32 ± 0,17 [b]	35,00 ± 0,35 [b]	33,74 ± 0,05 [a]
Fibra cruda	27,57 ± 0,07 [b]	32,84 ± 0,34 [c]	23,81 ± 0,34 [a]	28,35 ± 0,80 [b]
Aceite	0,21 ± 0,08 [a]	0,21 ± 0,05 [a]	11,39 ± 0,59 [b]	10,85 ± 0,13 [b]
Cenizas	7,24 ± 0,15 [c]	6,64 ± 0,03 [b]	6,27 ± 0,08 [a]	6,04 ± 0,01 [a]
ELN	23,62 ± 0,94	24,99 ± 0,56	23,53 ± 0,87	21,02 ± 0,79

Valores seguidos por letras diferentes indican diferencias entre las muestras (< 0,05), según test de Tukey.
*Factor: 6.25; ELN: extracto libre de nitrógeno

dos para harinas de canola, soja y lino (11,54, 3,50 y 5,27%, respectivamente), mientras que Hs presentó un mayor tenor proteico que las harinas de canola (36,13%) y lino (38,96%) (Khattab y Arntfield, 2009). Los subproductos del proceso de extracción por prensado (Hp y FRFp), presentaron un contenido de aceite residual significativamente mayor ($p < 0,05$) que los obtenidos por solvente (Hs y FRFs).

El proceso de tamizado de ambas harinas permitió obtener fracciones fibrosas con un aumento del contenido de fibra cruda y una reducción significativa ($p < 0,05$) de su contenido proteico, logrando la retención de hidratos de carbono estructurales presentes en la pared celular de los vegetales y la transferencia de componentes del contenido celular (Pérez, 2001).

Las harinas (Hs y Hp) y fracciones fibrosas (FRF y FRFp) de chía presentaron un alto contenido de FDT, en su mayoría de FDI. La concentración de FDT, FDS y FDI fueron significativamente mayores en las fracciones fibrosas chía ($p <0,05$) (Tabla 5). La ingestión de cantidades apropiadas de FD está relacionada con la prevención de enfermedades crónicas (hipercolesterolemia, diabetes, cáncer de colon, obesidad) (Lecumberri y col., 2007). La American Diabetes Association recomienda una ingesta diaria de fibra de 25-30 g, siendo la relación entre la FDI y FDS una importante información para la nutrición y efectos fisiológicos en los consumidores (Borderías y col., 2005). En las muestras estudiadas, la proporción FDI/FDS varió entre 9,5 y 11 (Hs y FRFp, respectivamente), el cual fue menor al informado por Vázquez-Ovando y col. (2009). Estos valores convierten a los subproductos de chía analizados en un ingrediente de gran interés para ser incorporado en varios alimentos, debido a la capacidad de FDS para retener agua y aumentar la satisfacción después de comer, así como a disminuir el tiempo de absorción de los nutrientes. Además, estos subproductos actuarían como importantes agentes espesantes, gelificantes y estabilizadores de espumas y emulsiones.

El contenido de FDT y la FDI (b.s.) no fue afectada por el método de obtención de las harinas (Tabla 5), donde las diferencias significativas se puede observar en relación con SDF. Tales diferencias podrían atribuirse al mayor contenido de lípidos residuales en Hp y FRFp con respecto a Hs y FRFs (Tabla 4). Sin embargo, comparando el contenido de TDF expresado en base seca y libre de aceite, una concentración significativamente más alta (49,77 g/100g d.s y sin aceite) se encontró en el Hp con respecto a la Hs (46,02 g/100g b.s. y sin aceite). Este aumento de la fibra puede estar asociada con una disminución en el contenido de proteínas mediante su arrastre con el aceite durante el prensado (39,50 g/100g b.s. y sin aceite y 41,45 g/100g b.s. y libre de aceite para Hp y Hs, respectivamente).

Fibra detergente neutra, fibra detergente ácida, celulosa, lignina y hemicelulosa

La FDN (celulosa, hemicelulosa y lignina) varió entre 59,3 y 64,9% correspondiendo a Hp y FRFs, respectivamente (Fig. 12). Las fracciones fibrosas de chía presentaron un mayor contenido de FDN y FDA que las harinas, debido a que el tamizado dio lugar a un material más rico en fibra. Resultados similares fueron informados por Kirwany col. (1974) para salvado grueso y fino de trigo.

En la Tabla 6 se muestran los diferentes componentes de la FDN. Puede observarse que entre Hs y Hp no se registraron diferencias significativas en el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina. Sin embargo, el proceso de tamizado permitió obtener fracciones fibrosas con un mayor contenido de celulosa. La FRFp exhibió un contenido de lignina mayor que la FRFs, lo que puede relacionarse con el mayor porcentaje de partículas más grandes presentes en FRFp (98,4%).

Minerales

En todas las muestras se detectó la presencia de P, Ca, Mg, Fe, Zn y Cu,

Fig. 12 - Contenido de FDN y FDA de harinas y fracciones ricas en fibra de chía

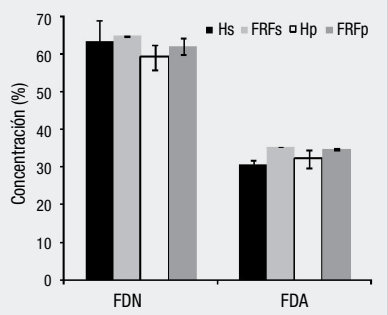


Tabla 5 - Contenido de fibra dietetica total (FDT), insoluble (FDI) y soluble (FDS) de harinas y fracciones ricas en fibra de chía (*Salvia hispanica* L.) (%b.s.)

Componente	Hs	FRFs	Hp	FRFp
FDT	45,92 ± 0,74 [a]	52,26 ± 0,65 [b]	44,11 ± 0,18 [a]	51,98 ± 0,20 [b]
FDI	41,55 ± 0,67 [a]	47,51 ± 0,59 [b]	40,30 ± 0,16 [a]	47,65 ± 0,18 [b]
FDS	4,37 ± 0,07 [b]	4,75 ± 0,06 [c]	3,81 ± 0,02 [a]	4,33 ± 0,02 [b]

Valores seguidos por letras diferentes indican diferencias entre las muestras (< 0,05), según test de Tukey.

Tabla 6. Componentes de la fibra detergente neutral (%) de harinas y fracciones ricas en fibra de chía

Componentes	Hs	FRFs	Hp	FRFp
Celulosa	23,0 ± 0,89 [a]	28,2 ± 0,43 [b]	22,0 ± 1,78 [a]	25,4 ± 1,44 [a,b]
Hemicelulosa	33,6 ± 0,99 [a]	31,3 ± 0,03 [a]	30,3 ± 1,99 [a]	29,9 ± 0,56 [a]
Lignina	6,9 ± 0,52 [a,b]	5,5 ± 0,53 [a]	7,5 ± 0,08 [b]	8,1 ± 0,18 [b]

Valores seguidos por letras diferentes indican diferencias entre las muestras (p< 0,05), según test de Tukey.

siendo el P, Ca y Mg los presentes en mayor proporción (Tabla 7). Además, no se registró una tendencia definida en la concentración de los minerales para todas las muestras analizadas, siendo superior su nivel al detectado por Ragaee y col. (2006) para harinas de trigo duro, arroz y sorgo. La Hs se caracterizó por su elevada concentración de P y Ca, coincidiendo con el valor informado por Bushway y col. (1981) para harina de otra variedad de chía (*S. polystachya*) obtenida por la misma metodología. La relación Ca:P estuvo comprendida entre 0,49-0,79 en FRFp y Hs, respectivamente.

Tabla 7 - Contenido de minerales (mg/kg) en harinas y fracciones ricas en fibra de chía (*Salvia hispanica* L.) (b.s.).

Elemento	Hs	FRFs	Hp	FRFp
Ca	8060 ± 0,05 [d]	6150 ± 0,05 [c]	5615 ± 0,05 [a]	6110 ± 0,05 [b]
Mg	3460 ± 0,03 [b]	3220 ± 0,03 [a]	4624 ± 0,02 [d]	3690 ± 0,02 [c]
Fe	117,3 ± 0,001 [a]	121,0 ± 0,001 [c]	117,7 ± 0,001 [b]	142,7 ± 0,001 [d]
Zn	100 ± 0,001 [d]	96 ± 0,001 [b]	99,6 ± 0,001 [c]	92,8 ± 0,001 [a]
Cu	24 ± 0,002 [c]	22,6 ± 0,002 [b]	18,7 ± 0,002 [a]	24,2 ± 0,02 [d]
P	10205 ± 1141 [a]	9012,5 ± 697 [a]	9988,5 ± 335 [a]	12476 ± 1505 [a]

Valores seguidos por letras diferentes indican diferencias entre las muestras (< 0,05), según test de Tukey.

Fig. 13 - Componentes polifenólicos presentes en harinas y fracciones ricas en fibra de chía

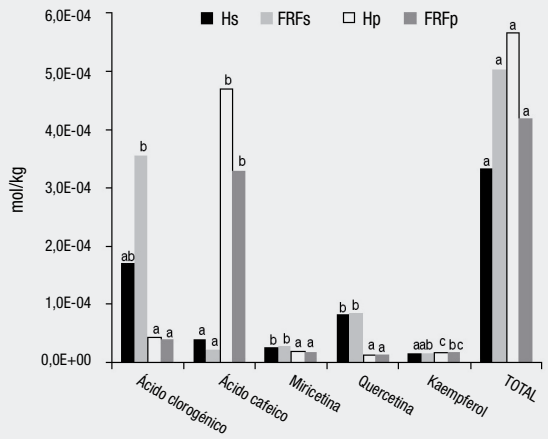
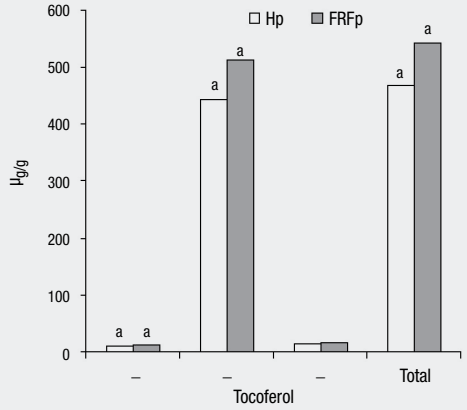


Fig. 14 - Contenido de tocoferoles en la fracción lipídica de la harina y fracción rica en fibra del proceso de extracción por prensado



Componentes antioxidantes
Polifenoles y tocoferoles

En todas las muestras se detectó la presencia de ácido clorogénico, cafeico, quercetina, mircetina y kampferol, presentando un contenido total de componentes polifenólicos en un rango desde 3,3 x 10-4 a 5,7 x 10-4 mol/kg, no registrándose diferencias significativas en la concentración de componentes polifenólicos totales entre todas las muestras (Fig. 13). Sin embargo, las muestras correspondientes al proceso de extracción por solvente (Hs y FRFs) exhibieron concentraciones significativamente superiores ($p < 0,05$) de quercetina y mircetina que las muestras obtenidas por prensado (Hp y FRFp). A su vez el ácido clorogénico se manifestó en mayores concentraciones en las muestras obtenidas por extracción por solvente, siendo estadísticamente superior en la FRFs con respecto a las muestras obtenidas por prensado ($p < 0,05$). Por otra parte, las muestras provenientes del proceso de extracción por prensado, exhibieron concentraciones significativamente superiores de ácido cafeico que las muestras obtenidas por solvente.

Como se puede observar en la Fig. 14, la harina y fracción fibrosa provenientes del método de extracción por prensado (Hp y FRFp), presentaron una concentración de tocoferoles totales entre 470 – 545 mg/kg (Hp y FRFp, respectivamente), siendo el γ-tocoferol el componente principal (≈ 95%), seguido por α- y δ-tocopherol. Dichas muestras, registraron una concentración de tocoferoles totales mayores a la del aceite de chía obtenido por la misma metodología (238 mg/kg) (Ixtaina y col., 2011). Estos resultados muestran que el proceso de extracción por prensado del aceite no es proporcional al de extracción de tocoferoles, siendo menor la proporción de estos últimos.

Por otra parte, en las muestras remanentes del proceso de extracción por

solvente (Hs y FRFs) se detectaron trazas de tocoferoles (datos no mostrados), lo cual se relaciona con el bajo contenido de lipídico de estas muestras y la elevada concentración de estos componentes en el aceite de chía obtenido por solvente (300 mg/kg) (Ixtaina y col., 2011).

Actividad antioxidante

En la Tabla 8 se muestra la actividad antioxidante de las harinas y fracciones fibrosas de chía obtenidas por solvente y prensado. Las muestras correspondientes al proceso de extracción por prensado (Hp y FRFp) presentaron una mayor actividad antioxidante que las muestras obtenidas por solvente (Hs y FRFs). Este hecho se relaciona con el contenido de tocoferoles presentes en las muestras, sustancias con actividad antioxidante natural. Por otra parte, de las muestras correspondientes al proceso de extracción por solvente, la fracción fibrosa exhibió una actividad antioxidante estadísticamente superior ($p<0,05$) que la harina, mientras que en las muestras correspondientes al proceso de extracción por prensado, la harina presentó mayor actividad antioxidante, atribuyéndose al mayor contenido de componentes polifenólicos (Fig. 13).

La actividad antioxidante de todas las muestras fue similar a la reportada por Vázquez-Ovando y col., (2009) para una fracción fibrosa de chía mexicana (488.8 TEAC, μmol/g;). Asimismo, todas las muestras presentaron una mayor actividad antioxidante que la encontrada en salvado de trigo y harina entera de grano molido de sorgo y cebada (48,5, 51,7 y 14,9 TEAC, μmol/g; Ragaee y col., 2006).

Propiedades funcionales

En la Tabla 9 se resumen las propiedades funcionales correspondientes a las harinas y fracciones fibrosas de chía obtenidas por ambos métodos de extracción (solvente y prensado).

Las harinas de chía presentaron similares capacidades para retener, absorber y adsorber agua (CRA, CAb y CAd, respectivamente). Cabe señalar su gran capacidad para retener y absorber agua, siendo la CAb mayor a la observada para harinas de canola y soja y similar a la de harina de lino (Khattab y Arntfield, 2009). Por otra parte, ambas harinas exhibieron una mayor actividad emulsificante que las de lino, soja y canola (Khattab y Arntfield, 2009). Por otra parte, la Hs presentó una OHC similar a la registrada por Khattab y Arntfield (2009) para harinas de lino y canola, mientras que en la Hp, esta capacidad fue inferior a dichas harinas y significativamente menor a la harina por solvente ($p < 0.05$), debido al alto porcentaje de aceite residual presente en Hp (11,39%) respecto a 0,21% en Hs (Tabla 4). Asimismo, tanto la CAMO como la actividad y estabilidad emulsificante fueron significativamente menores ($p < 0,05$) en la harina de extracción por prensado con respecto a la de solvente, pudiendo deberse este hecho al alto porcentaje de lípidos residuales y al menor contenido proteico asociado a la Hp.

Por otra parte, las fracciones fibrosas de chía, presentaron características funcionales estadísticamente diferentes entre sí ($p < 0,05$). No obstante ambas fracciones fibrosas exhibieron una gran capacidad para retener y absorber agua y como agente emulsificante y estabilizante de emulsiones. En la FRFs todas las propiedades funcionales, a excepción de la capacidad de retención de agua, fueron significativamente superiores ($p < 0,05$) que en la FRFp. Con respecto a la CRA, las diferencias encontradas para las diferentes fracciones fibrosas, pueden deberse a la influencia de ciertos parámetros experimentales (agitación, temperatura, tiempo de remojado, naturaleza y magnitud de la fuerza externa aplicada, tamaño de partícula, así como a condiciones del entorno químico). Estos factores podrían alterar la estructura física de la fibra produciendo cambios importantes en dicha propiedad (Sangnark y Noomhorm, 2003).

En ambas fracciones, la CRA fue mayor a la correspondiente para fibra de soja, salvado de trigo (Mongeau y Brassard, 1982) y cascarillas de maíz y trigo (Zambrano y col., 2001). Por otra parte, la FRFs exhibió una CRa similar a la de residuos fibrosos de cebada (Mongeau y Brassard, 1982) y jack bean (Betancur-Ancona y col., 2004), mientras que la CAb de dicha fracción fue superior a la reportada por Zambrano y col., (2001) para

Tabla 8. Actividad antioxidante de harinas y fracciones ricas en fibra de chía analizada por el método de decoloración del radical ABTS$^+$

Muestra	Coeficiente antioxidante equivalente a Trolox (TEAC, µmol/g)
Hs	226,6 ± 4,13 [a]
FRFs	348,6 ± 51,77 [b]
Hp	557,2 ± 28,18 [c]
FRFp	446,4 ± 19,81 [b]

Valores seguidos por letras diferentes indican diferencias entre las muestras ($p < 0,05$), según test de Tukey.

Tabla 9 - Propiedades funcionales de harinas y fracciones ricas en fibra de chía

Propiedad	Hs	FRFs	Hp	FRFp
CRA (g/g)	10,64 ± 0,60 [b]	9,19 ± 0,29 [a]	10,58 ± 0,55 [b]	11,88 ± 0,33 [c]
CRa (g/g)	2,03 ± 0,08 [b]	2,06 ± 0,03 [b]	1,26 ± 0,03 [a]	1,40 ± 0,18 [a]
CAb (g/g)	6,45 ± 0,41 [a]	10,46 ± 0,87 [b]	6,81± 0,30 [a]	6,13± 0,37 [a]
CAd (g/g)	0,37 ± 0,02 [a]	0,51 ± 0,05 [b]	0,31± 0,04 [a]	0,31 ± 0,03 [a]
CAMO (g/g)	1,64 ± 0,02 [b]	1,73 ± 0,05 [c]	0,83± 0,01 [a]	0,82 ± 0,01 [a]
AE (mL/100mL)	56,00 ± 0,77 [d]	53,33 ± 0,00 [c]	51,00 ± 1,15 [b]	44,33 ± 1,15 [a]
EE (mL/100mL)	60,00 ± 0,00 [d]	57,67 ± 1,15 [c]	47,17 ± 1,00 [b]	34,33 ± 1,15 [a]

Valores seguidos por letras diferentes indican diferencias entre las muestras (< 0.05), según test de Tukey.

zanahoria, nopal, col, cascarilla de maíz, trigo y soja y similar a la de una fracción fibrosa de chía mexicana (11,73 g/g; Vázquez-Ovando y col., 2009). En tanto, la capacidad de adsorción de agua y de absorción de moléculas orgánicas de la FRFs fue superior a la correspondiente para la fracción fibrosa mexicana (0,3 y 1,09 g/g CAb y CAMO, respectivamente; Vázquez-Ovando y col., 2009), siendo la CAd similar a la de cascarilla de maíz, soja y trigo (Zambrano y col., 2001). Por otra parte, la actividad emulsificante de la FRFs fue similar a la de la fracción fibrosa de chía mexicana. Sin embargo, la estabilidad emulsificante fue menor a la especie mexicana (94,84 mL/100 mL).

Si bien se observaron diferencias entre las propiedades funcionales de las harinas y sus respectivas fracciones fibrosas (Tabla 9), el proceso de tamizado no generó una tendencia definida en dichas propiedades, excepto en la actividad y estabilidad de la emulsión. Estas últimas fueron superiores en las harinas, atribuyéndolo a una mayor proporción de proteínas.

En la Fig. 15 se muestran las cinéticas de desestabilización de las emulsiones correspondientes a las muestras analizadas, en las cuales se registró en todos los casos el proceso de coalescencia. Los valores de backscattering inicial (BSi) variaron de 58,2 a 67,1%, los cuales corresponden a las emulsiones preparadas con Hp y FRFs, respectivamente.

Además, puede observarse que las emulsiones provenientes de las muestras del proceso de extracción por solvente (Hs y FRFs), fueron más estables durante el periodo ensayado. Este hecho puede atribuirse al mayor tenor porcentual de proteínas y fibra correspondientes a estas muestras (Tabla 4), componentes con propiedades emulsificantes y estabilizantes. En contraste, las emulsiones correspondientes a Hp y FRFp resultaron ser menos estables, desestabilizándose ~18% al cabo de 60 min, lo que puede deberse además de lo mencionado, al mayor porcentaje de lípidos residuales de estas muestras. Por otra parte, pudo observarse que ambas fracciones fibrosas presentaron un comportamiento similar al de sus respectivas harinas.

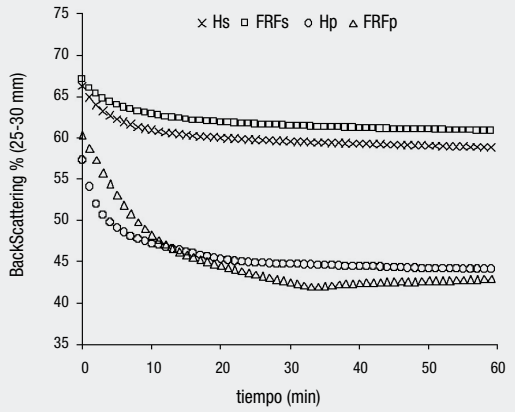
• Conclusiones

El rendimiento del aceite utilizando SC-CO_2 aumentó con el incremento de la presión operativa, siendo baja la incidencia de la temperatura de extracción sobre el mismo. En este sentido, el máximo rendimiento obtenido fue de 97% (138 min-60ºC-450 bar). La composición acídica del aceite de chía extraído mediante SC-CO2 fue similar a la obtenida mediante extracción por Soxhlet, mientras que la concentración de tocoferoles fue menor, lo que se vio reflejado en una menor estabilidad oxidativa del aceite. Sin embargo, otros factores podrían influir sobre la misma tales como el contenido de fosfolípidos, metales, ácidos grasos libres, presencia de oxígeno en el solvente de extracción.

Los resultados del ensayo acelerado de estabilidad oxidativa sugieren que la adición de los extractos de romero y de té verde así como sus mezclas presentó los mejores efectos antioxidantes a las mayores concentraciones estudiadas (5000 y 2500 ppm). Este hecho puede ser explicado teniendo en cuenta las propiedades interfaciales asociadas a los diferentes antioxidantes ("polar paradox"). Además, del estudio de conservación del aceite de chía surge el papel preponderante de la temperatura de almacenamiento sobre la velocidad de oxidación. Así, a T=4±1ºC tanto el aceite de chía control como aquéllos con la adición de antioxidantes presentaron PV<10,0 meq peróxido/kg aceite y de p-An<2,0 al cabo de los 225 d de almacenamiento, si bien el aceite control comenzó a registrar un aumento significativo del PV a partir de 165 d. En cambio, a T=20±2ºC todos los sistemas alcanzaron un nivel de PV de 10,0 meq peróxido/kg entre los 60-120 d, a excepción del aceite con adición de palmitato de ascorbilo, en el cual dicho índice se mantuvo relativamente constante durante la duración del ensayo. La evolución del valor Totox presentó características diferentes de acuerdo a la temperatura de almacenamiento, con un mayor rango de valores registrado a 20±2°C debido a una mayor contribución de los productos secundarios de oxidación.

Con respecto a las harinas residuales de chía y sus correspondientes frac-

Fig. 15 - Cinéticas de desestabilización de emulsiones formuladas con harinas y fracciones ricas en fibra de chía



ciones ricas en fibra dietaria, el método de extracción de aceite (solvente y prensado en frío) afectó sus propiedades fisicoquímicas y funcionales. Los subproductos del método de extracción por prensado (Hp y FRFp) exhibieron un mayor contenido de lípidos residuales. El proceso de tamizado de las harinas permitió obtener fracciones ricas en fibra (32,8 y 28,3% b.s., FRFs y FRFp, respectivamente) con tamaño de partícula mayor a 149 µm. Las fracciones ricas en fibra presentaron un alto contenido de FDT (52,7 y 49,5% b.s., en FRFs y FRFp, respectivamente), compuesta en su mayoría por FDI (46,6 y 44,4% b.s., en FRFs y FRFp, respectivamente), con una elevada proporción de celulosa y de hemicelulosa (28,2 y 25,4% b.s. y de 31,3 y 29,9% b.s., en FRFs y FRFp, respectivamente); en contraste con un bajo contenido de FDS. Estos valores fueron estadísticamente superiores a los registrados en las harinas. Todas las muestras exhibieron una alta actividad antioxidante, debido a la presencia de componentes polifenólicos y a la presencia de tocoferoles en el caso de Hp y FRFp. Los principales antioxidantes polifenólicos encontrados fueron ácidos clorogénico y cafeico, quercetina, seguidos de trazas de miricetina y kampferol. El contenido total de tocoferoles varió de 470 a 545 µg/kg, en Hp y FRFp, respectivamente, siendo el principal compuesto el γ-tocoferol, seguido de α- y δ-tocoferol, en menores concentraciones. Hs y FRFs presentaron niveles más elevados de las propiedades funcionales estudiadas que Hp y FRFp.

La información obtenida sugiere que los subproductos de chía (aceites, harinas residuales, fracciones ricas en fibra dietaria) podrían constituir ingredientes de relevancia para ser aplicados en la elaboración de alimentos funcionales debido a la presencia de compuestos bioactivos con efectos potenciales en la prevención de algunas enfermedades crónicas no transmisibles.

Bibliografía

- AACC, Official methods of analysis (12th ed.), (1984), St. Paul, MN, USA.
- Aller R, De Luis D, Izaola O, La Calle F, Del Olmo L, Fernández L, Arranz T, Hernández J (2004). Effect of soluble fiber intake in lipid and glucose levels in healthy subjects: A randomized clinical trial. Diab Res Clin Pract 65, 7–11
- AOAC, Official methods of analysis (15thed.), (1990), AOAC Int., Gaithersburg, USA, 1067p.
- AOCS, Official methods and recommended practices of the AOCS, (1998), AOCS Press, Champaign, USA
- Aruoma OI, Halliwell B, Aeschbach R, Löliger J, Antioxidant and pro-oxidant properties of active rosemary constituents: carnosol and carnosic acid, (1992), Xenob 22:257-268.
- Ayerza R, Coates W, Chia. Rediscovering a Forgotten Crop of the Aztecs (1sted.), (2005), University of Arizona Press, USA, 197 p.
- Badui S. Química de los Alimentos. Longman / Alhambra, (1999).
- Betancur-Ancona D., Peraza-Mercado G. Moguel-Ordoñez Y, Fuertes-Blanco S. Physicochemical characterization of lima bean (Phaseolus lunatus) and Jack bean (Canavalia ensiformis) fibrous residues, (2004), J Food Chem 84: 287-295.
- Borderías AJ, Sanchez-Alonso I, Pérez-Mateos M. New applications of fibres in foods: Additions to fishery products, (2005), Trends Food Sci Techn 16: 458-465.
- Bostyn S, Duval-Onen F, Porte C, Coïc JP, Fauduet H, Kinetic modeling of the degradation of the α-tocopherol in biodiesel-rape methyl ester, (2008), Biores Technol 99: 6439-6445.
- Bozan B,Temelli F, Supercritical CO2 extraction of flaxseed, (2002), J Am Oi lChem Soc 79:231-235.
- Bushway A, Belyea P, Bushway R, Chia seed as a source of oil, polysaccharide and protein,(1981),JFoodSci46:1349–1350
- Calvo L, Cocero MJ, Diez JM, Oxidative stability of sunflower oil extracted with supercritical carbon dioxide, (1994), J Am Oil Chem Soc 71: 1251–1254.
- Capitani M, Spotorno V, Nolasco S, Tomás M. Physicochemical and functional characterization of by-products from chia (Salvia hispanica L.) seeds of Argentina, (2012), Lebensmittel Wissenschaft and Technology Food Sci Tech 45: 94-102.
- Chau C, Cheung K, Wong Y, Functional properties of protein concentrate from three Chinese indigenous legume seeds, (1997), J Agr Food Chem 45: 2500-2503.
- Chen J, Piva M, Labuza T, Evaluation of water binding capacity (WBC) of food fiber sources, (1984), J Food Sci 49: 59-63.
- Código Alimentario Argentino Secretaría de Políticas, Regulación e Institutos y Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos. (2008). www.anmat.gov.ar/ (acceso 20/07/2010).
- Endres JG, Soy protein products characteristics, nutritional aspects, and utilization. Chapter 3. By AOCS Press and the Soy Protein Council. Champaign, Illinois, (1989), 10-18
- Follegatti-Romero L, Piantino C, Grimaldi R, Cabral F, Supercritical CO2 extraction of omega-3 rich oil from Sacha Inchi (Plukenetia volubilis L.) seeds, (2009), J Sup Fluids 49: 323-329.
- Frankel EN, Lipid Oxidation, (2005), The Oily Press, Bridgewater, UK.
- Frankel EN, Huang S-W, Kanner J, German JB, Interfacial phenomena in the evaluation of antioxidants: bulk oils versus emulsions, (1994), J Agr Food Chem 42: 1054-1059.
- Gorinstein S, Zachwieja Z, Folta M, Barton H, Piotrowicz J, Sembré M, Weisz M, Trakhtenberg S, Martín O Comparative content of dietary fiber, total phenolics, and minerals in persimmons and apples, (2001), JagrFoodChem 49: 952-957.
- IUPAC Standard Methods for the Analysis of oils, Fats and Derivates (7th ed.) Eds., (1992), Paquot C, Hautffenne A. Blackwell Scientific Publications Inc., Oxford, UK.
- Ixtaina V, Martínez M, Spotorno V, Mateo C, Maestri D, Diehl BW, Nolasco SM, Tomás MC Characterization of chia (Salvia hispanica L.) crude seed oils obtained by pressing and solvent extraction, (2011), J Food Comp Anal 24, 166-174.
- Jachmanián I, Margenat L, Torres A, Grompone MA, Estabilidad oxidativa y contenido de tocoferoles en el aceite de canola extraído con CO2 supercrítico, (2006), Gras Ace 57: 155 – 159.
- Jansen P, Lemmens R, Oyen L, Siemonsma J, Stavast F, van Valkenburg J (1991) Plant resources of South-East Asia basic list of species and commodity grouping Pudoc, Wageningen, Netherlands
- Khattab R, Arntfield S, Functional properties of raw and processed canola meal, (2009), LWT–Food SciTech 42:1119-1124.
- King JW, Analysis of fats and oils by SFE and SFC, (1993), Inform 4: 1089-1098.
- Lecumberri E, Mateos R, Izquierdo-Pulido M, Rupérez P, Goya L, Bravo L, Dietary fibre composition, antioxidant capacity and physicochemical properties of a fibre-rich product from cocoa(Theobroma cacao), (2007), Food Chem 104:948-954.
- Leo L, Rescio L, Ciurlia L, Zacheo G, Supercritical carbon dioxide extraction of oil and α-tocopherol from almond seeds, (2005), J Sci Food Agr 85: 2167-2174.
- Martín-Belloso O, Gorinstein S, Grijelmo-Miguel N. Characterization of peach dietary fibre concentrate as a food ingredient, (1999), Food Chem 65: 175-181.
- Martínez M, Mattea M, Maestri D, Pressing and supercritical dioxide extraction of walnut oil, (2008), JFoodEng 88:399–404.
- Mathews C, Van Holde K (1990). Biochemistry, Benjamin/ Cummings Pub. Co, (Redwood City, Calif.) 1129 p
- McDougall GJ, Morrison IM, Stewart D, Hillman RJ. Plant cell walls as dietary fibre: range, structure, processing and function, (1996), J Sci Food Agr 70: 133-150.

- Molero Gómez A, Martínez de la Ossa E, Quality of borage seed oil extracted by liquid and supercritical carbon dioxide, (2002), Chem Eng J 88: 103-109.
- Mongeau R, Brassard M, Insoluble dietary fiber from breakfast cereals and brans bile salt and water holding capacity in relation to particle size, (1982), J Cereal Chem 39: 413-417.
- Özkal SG, Yener ME, Bayindırli L, Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide, (2005), J Supercr Fluid 35: 119–127.
- Özkal SG, Response surface analysis and modeling of flaxseed oil yield in supercritical carbon dioxide, (2009), J Am Oil Chem Soc 86: 1129 – 1135.
- Pan L, Tomás M, Añón M. Effect of sunflower lecithins on the stability of water in oil(W/O) and oil in water(O/W) emulsions, (2002), J Surf Deterg 5: 135-143.
- Prosky L, Asp N, Schweizer T, Devries S, Furda I, Determination of insoluble, soluble and total dietary fiber in food and food products: interlaboratory study, (1988), J Assoc Official Anal Chem 71: 1017-1023.
- Ragaee S, Abdel M, Norman M, Antioxidant activity and nutrient composition of selected cereals for food use, (2006), Food Chem 98:32-38.
- Raghavendra S,Ramachandra S,Rastogi N,Raghavarao K,Kumar S, Tharanathan R. Grinding characteristics and hydration properties of coconut residue: A source of dietary fiber, (2006), J Food Eng 72: 281-286.
- Reische DW, Lillard DA, Eitenmiller RR, Antioxidants (Cap. 15). En: Food Lipids. Chemistry, Nutrition and Biotechnology, (2008), Eds. Casimir Akoh y David Min, CRC Press, Boca Ratón, USA, pp. 409-433.
- Reyes-Caudillo E, Tecante A, Valdivia-López MA, Dietary fibre content and antioxidant activity of phenolic compounds present in mexican chia (Salvia hispanica L.) seeds, (2008), Food Chem 107 (2): 656 – 663
- Ruetsch L, Daghero J, Mattea M, Supercritical extraction of solid matrices. Model formulation and experiments, (2003), Lat Am Appl Res 33: 103-107.
- Saguansri L, Augustin MA, Microencapsulation in functional food product development. En Functional Food Product Development Chapter 1, pp 3-19, (2010), Smith and Charter, ed. Willey Blackwell, Oxford, UK.
- Salgin S, Salgin U, Supercritical fluid extraction of walnut kernel oil, (2006), Eur J Lip Sci Tech 108: 577–582.
- Sangnark A, Noomhorm A, Effect of particle size on functional properties of dietary fibre prepared from sugarcane bagasse, (2003), Food Chem 80, 221-229.
- Saura-Calixto F, García-Alonso A. Metodología para el análisis de fibra y carbohidratos. Ed. Lajolo, Saura-Calixto, Witting and Wenzel de Menezes, Fibra dietética en Iberoamérica: Tecnología y Salud. Obtención, caracterización, efecto fisiológico y aplicación en alimentos. Brasil: Livraría LTDA. pp. 17-25, (2002).
- Shahidi F Functional and nutraceutical lipids, En Functional Food Product Development Chapter 1, pp 101-107, (2010), J. Smith and E. Charter, eds. Willey Blackwell, Oxford UK.
- Singh J, Bargale,Development of small capacity double stage compression screw press for oil, (2008), JFoodEng 43:75-82.
- Taga MS, Miller EE, Pratt DE, Chia seeds as a source of natural lipid antioxidants, (1984), J Am Oil Chem Soc 61:928-931.
- Vázquez-Ovando A, Rosado-Rubio G,Chel-Guerrero L,Betancur-Ancona D, Physicochemical properties of a fibrous fraction from chia, (2009), LWT–Food Sci Tech 42: 168- 173.
- Zambrano-Zaragoza M, Meléndez R, Gallardo Y, Propiedades funcionales y metodología para su evaluación en fibra dietética /ed. FLajolo, F. Saura-Calixto, E. Witting and Wenzel de Menezes/, Fibra dietética en Iberoamérica: Tecnología y Salud. Obtención, caracterización, efecto fisiológico y aplicación en alimentos. (2001) Brasil: Livraría LTDA. pp. 195-209 ■