

DETERIORO OXIDATIVO EN EL AROMA DEL ACEITE ESENCIAL DE LIMA MICROENCAPSULADO

*Madai Bringas-Lantigua¹, Jorge A. Pino*¹ y Clara E. Quijano-Célis²*

¹Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia, carretera al Guatao, km 3 1/2, La Habana, C.P. 19 200, Cuba.

²Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Dpto. de Química, Cra. 1a, Este N° 18-A-10, Edif. (Q-826), Bogotá, Colombia.

E-mail: jpino@iiaa.edu.cu

RESUMEN

Se estudió la estabilidad ante la oxidación del aceite esencial del lima microencapsulado mediante secado por atomización. Goma arábica y maltodextrina (1:1.8 m/m) fueron empleados como materiales de soporte y el contenido de aceite esencial fue 20 % m/m base seca. Los polvos fueron almacenados bajo atmósfera de nitrógeno o aire en viales completamente llenos y viales mediadamente llenos a 4 y 50 °C. Los principales cambios fueron disminución del contenido de limoneno, γ -terpineno, neral, geranial, α -pineno, β -pineno y terpinoleno; con el consiguiente incremento de la concentración de *p*-cimeno, óxidos de *cis*- y *trans*-limoneno, pinocarvona, *trans*- y *cis*-pinocarveol, *trans*- y *cis*-carveol, carvona y ácido geránico. Estos cambios traen aparejados cambios sensoriales que afectan la calidad de producto microencapsulado.

Palabras clave: aceite esencial de lima, microencapsulación, almacenamiento, GC-MS.

ABSTRACT

Oxidative deterioration on the aroma of microencapsulated lime oil

The stability of microencapsulated lime essential oil, obtained by spray drying, was studied in view of the oxidation stability. Gum arabic and maltodextrin (1:1.8 w/w) were used as the wall materials and the essential oil content was 20% w/w dry weight. The powders were stored under nitrogen or air in filled vials and half filled vials at 4 and 50 °C. The major changes were decrease in the content of limonene, γ -terpinene, neral, geranial, α -pinene, β -pinene and terpinolene; with the increase in the concentration of *p*-cymene, *cis*- and *trans*-limonene oxides, pinocarvone, *trans*- and *cis*-pinocarveol, *trans*- and *cis*-carveol, carvone, and geranic acid. These chemical changes resulting in corresponding sensory changes which affect the quality of the microencapsulated product.

Key words: lime essential oil, microencapsulation, storage, GC-MS.

INTRODUCCIÓN

Los aceites esenciales de lima persa (*Citrus latifolia* Tanaka) y lima mexicana (*Citrus aurantifolia* Swingle), al igual que el aceite esencial de limón (*Citrus limon* (L.) Burm.), son unos de los más empleados como saborizantes de alimentos. El alto contenido de compuestos terpénicos (que poseen enlaces insaturados) en estos aceites esenciales, los hacen susceptibles a la oxidación. Los cambios que se originan son los responsables de la afectación en el aroma y sabor de los acei-

**Jorge A. Pino Alea: Licenciado en Química (UH, 1975). Investigador Titular: Doctor en Ciencias Técnicas (CNIC, 1980) y Doctor en Ciencias (IFAL, 2011). Desarrolla su quehacer investigativo en el campo de la Química Analítica de Aromas de Alimentos y Aceites Esenciales.*

tes esenciales de cítricos durante su almacenamiento (1). Esta oxidación es influida por la temperatura, la radiación UV y metales como catalizadores (2). El citral (mezcla de neral y geranial) es el principal contribuyente del aroma de los aceites esenciales de lima y limón; otros constituyentes mayoritarios son el limoneno, γ -terpineno, α -pineno y β -pineno (3-6). La formación de p-cimeno, que es el principal responsable del daño sensorial, se debe a la oxidación del γ -terpineno y limoneno, así como a la ciclización y deshidratación catalizada por ácidos de los aldehídos neral y geranial (2).

Numerosos estudios de la composición de los aceites esenciales de limón y lima se han reportado (7-12), pero los trabajos recientes de aceites esenciales de cítricos se han enfocado en la determinación de los componentes sensorialmente importantes (13-16).

El secado por atomización es el procedimiento más común para microencapsular saborizantes con el objeto de lograr la transformación del estado líquido (solución, dispersión o emulsión) al estado sólido. Las ventajas de esta tecnología son numerosas: provee protección contra reacciones oxidativas y previene las pérdidas de saborizante durante el almacenamiento (17). La estabilidad ante la oxidación es importante también para estimar la vida de anaquel del producto en estado sólido.

En este trabajo se estudió la susceptibilidad de los compuestos del aceite esencial de lima microencapsulado a la oxidación por efecto de la temperatura y la presencia de oxígeno. Las reacciones fueron llevadas a cabo bajo condiciones diseñadas para acelerar la generación de olores ajenos al aroma natural y facilitar la identificación de los productos de degradación.

MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio se hizo con un saborizante preparado a partir de una mezcla de aceite esencial de lima persa (*Citrus latifolia* Tanaka) exprimido en frío y aceite esencial de lima mexicana (*Citrus aurantifolia* Swingle) destilada (ambos de procedencia nacional). Para el secado se utilizaron goma arábica (Dallant, Barcelona) y maltodextrina DE <20 (Tate and Lyle Inc., Decatur, EE.UU.), ambas para uso alimentario. Además se utilizó agua suavizada mediante resina de intercambio iónico en ciclo sódico (dureza total: 0 mg/L expresado como CaCO_3) para preparar las emulsiones.

La mezcla de soportes en base seca (goma arábica:maltodextrina 1:1,8 m/m) se disolvió en agua tratada (relación soportes/agua de 1:2,3 m/m) a temperatura ambiente, se mezcló vigorosamente con agitación mecánica, se dejó reposar durante 24 h antes del secado para garantizar una adecuada hidratación de los soportes y posteriormente se añadió el saborizante. La mezcla quedó constituida por 28,6 % de goma arábica; 51,4 % de maltodextrina y 20 % de saborizante (todos expresados en base seca). Esta mezcla representa, 35 % en sólidos de la emulsión. La homogenización se realizó a temperatura ambiente en un molino coloidal MZ-150 (Fryma-Mashinen AG, Rheinfelden, Suiza). La emulsión (6 kg) se alimentó a un secador por atomización Niro Production Minor (Niro Atomizer Ltd., Columbia, EE.UU.) de disco centrífugo ($2 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$) que operó con temperaturas de entrada del aire de 220 °C y de salida del aire de 85 °C, de acuerdo a un estudio de optimización reportado (18). El contenido de humedad del polvo, determinado por destilación con tolueno (18), fue 6,1 % m/m.

Tres grupos de 12 muestras cada uno fueron preparados, todos en viales de vidrio de 60 mL y sellados herméticamente con una membrana de silicona recubierta de teflón y con anillo metálico: en el primer grupo el vial fue llenado completamente (39 g de saborizante microencapsulado); el segundo grupo fue llenado de forma similar, pero se le pasó una corriente de gas nitrógeno por 3 min antes de sellarlo inmediatamente y el tercer grupo fue llenado con producto hasta la mitad del vial. Los viales de cada grupo fueron almacenados a 4 y 50 °C. Las muestras a 4 °C fueron analizadas a los 3 y 6 meses, mientras que las muestras a 50 °C fueron evaluadas a los 4 y 15 días de almacenamiento.

Las muestras (dos viales de cada experimento por separado) fueron analizadas mediante microextracción en fase sólida del espacio de cabeza con las condiciones siguientes: fibra de polidimetilsiloxano (PDMS, 100 μm); 0,2 g de muestra y 8 mL de agua, agitados a 100 min^{-1} . El tiempo de pre-extracción fue de 15 min; la extracción se realizó a 35 °C durante 25 min, según un estudio de optimización reportado (19). El análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas se hizo en un equipo Hewlett-Packard serie 6890 acoplado a un detector de masas selectivo HP-5973 y una columna HP-5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 m) (Agilent, Palo Alto, CA, EE.UU.). El programa de temperatura

fue de 50 °C por 2 min; incremento hasta 280 °C a 4 °C/min e isotérmico final por 10 min. El gas portador He tuvo una velocidad de flujo de 1 mL/min. La inyección se hizo en modo splitless por 2 min con el inyector a 250 °C y con un inserto (liner) de 0,75 mm, para mejorar los resultados de la técnica. El detector se mantuvo a 250 °C y operó a 70 eV en el rango de 35 a 400 m/z y con temperatura de la fuente y partes de conexión de 250 °C. Los compuestos fueron identificados primariamente por comparación de sus espectros de masas con los reportados en bases de datos (NIST, Wiley, NBS, Adams y Flavorlib) y la identidad confirmada para la mayoría de ellos por comparación de sus índices de retención lineales con los de sustancias patrones. Los tiempos de retención de una serie de n-parafinas (C₈-C₂₄) fueron usados para calcular los índices de retención lineales de los compuestos de la muestra y de los patrones de referencia. El área cromatográfica de los compuestos en el cromatograma iónico total fue usada para calcular la concentración relativa porcentual.

La evaluación olfativa de las muestras se realizó por un procedimiento habitual usado por los perfumistas. La evaluación sensorial de las muestras se hizo en un local ventilado a temperatura ambiente y por tres catadores habituados a este tipo de prueba. Las muestras tomadas del estudio de almacenamiento fueron preparadas, al momento de su evaluación, en agua destilada inodora (0,2 g en 8 mL). Se utilizaron tiras de papel olfativas; un extremo fue introducido en el líquido y posteriormente fue olfateado por el catador. Los criterios de los catadores se unificaron por consenso (20).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los cambios observados debido a la oxidación de los componentes del aceite esencial de lima microencapsulado, fueron consistentes con los reportados en otros trabajos para el aceite esencial de limón, cuya composición es similar a la lima y para el limoneno microencapsulado (4-6). Muestras del aceite esencial microencapsulado se conservaron a 4 y 50 °C por diferentes períodos de tiempo y en atmósferas distintas.

La Tabla 1 presenta los componentes volátiles en el producto fresco y los almacenados. Los resultados fueron reproducibles $\pm 0,1$ % en las áreas, por lo que solo los cambios $\geq 0,2$ % fueron considerados relevantes. Las muestras conservadas a 4 °C hasta tres meses en los viales completamente llenos o a los que se les pasó corriente de nitrógeno no sufrieron cambios en los componentes, al igual que la muestra conservada en atmósfera de nitrógeno por seis meses. Por tanto, solo se detectaron cambios en las muestras medianamente llenas, almacenadas por tres meses a 4 °C y las completamente llenas almacenadas por seis meses a 4 °C. Se apreciaron pérdidas significativas de limoneno, γ -terpineno, neral y geranial, compuestos considerados sensorialmente importantes en el aroma del limón (1). Por otra parte, se incrementaron el p-cimeno, óxidos de *cis*- y *trans*-limoneno y carvona. La pérdida de limoneno probablemente está asociada al incremento del *p*-cimeno (21), junto con el generado a partir del γ -terpineno (22). De igual forma, la formación de carvona se debe a la oxidación del limoneno (4). Consecuentemente, los cambios químicos detectados se reflejaron en el olor de las muestras microencapsuladas como un olor a aceite esencial de lima oxidado que se incrementó en la medida que el grado de oxidación fue mayor.

El estudio de deterioro acelerado a 50 °C fue observado hasta 15 días de conservación (Tabla 1). En estas condiciones los cambios fueron más pronunciados: además de la oxidación del limoneno, γ -terpineno, neral y geranial, también disminuyeron su concentración los hidrocarburos α -pineno, β -pineno y terpinoleno. Asimismo, incrementaron su contenido la pinocarvona, trans-pinocarveol, cis-pinocarveol, trans-carveol, cis-carveol, carvona y ácido geránico, junto a los antes mencionados a 4 °C. Estos cambios fueron más significativos en las muestras medianamente llenas que en las muestras con atmósfera de nitrógeno o llenadas completamente. La formación de trans-carveol, cis-carveol y carvona puede ser atribuida a la oxidación del limoneno (6), mientras que la presencia del ácido geránico es producto de la oxidación del geranial e isomerización del neral en geranial (4). Se ha demostrado que la oxidación del α -pineno y β -pineno genera al trans-pinocarveol y cis-pinocarveol y estos a su vez, a la pinocarvona (4, 21). De forma similar al estudio hecho a 4 °C, los cambios en las muestras en atmósfera de nitrógeno y las llenadas completamente fueron similares al compararlas con los ocurridos en las muestras medianamente llenas.

Tabla 1. Análisis por CG-EM del aceite esencial de lima microencapsulado y conservado a dos temperaturas (% de área)

Compuesto	Fresco	4 °C, 3 meses			4 °C, 6 meses			50 °C, 4 días			50 °C, 15 días		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
α -tuyeno	0,7	0,7	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6
α -pineno	2,8	2,7	2,8	2,7	2,8	2,8	2,7	2,6	2,5	2,4	2,2	2,1	2,0
canfeno	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5
β -pineno	10,6	10,7	10,6	10,5	10,6	10,6	10,5	10,4	10,4	10,3	10,2	10,2	10,0
mitceno	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,7	2,7	2,7	2,7	2,6	2,6	2,6
α -felandreno	1,4	1,4	1,4	1,5	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
1,4-cineol	0,9	0,9	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9
<i>p</i> -cimeno	0,5	0,5	0,5	0,7	0,6	0,7	1,6	1,7	1,7	1,8	4,1	4,0	5,6
limoneno	48,2	48,2	48,1	47,6	48,0	47,8	44,6	44,0	44,0	43,3	41,9	41,8	38,8
(<i>Z</i>)- β -ocimeno	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
γ -terpineno	4,5	4,4	4,4	4,3	4,4	4,4	3,7	4,0	3,9	3,8	3,2	3,0	2,1
terpinoleno	2,2	2,2	2,2	2,1	2,2	2,2	2,1	2,0	2,0	2,0	1,8	1,8	1,6
linalol	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,4	3,5	3,4	3,5	3,5	3,5	3,5
terpinen-1-ol	0,8	0,8	0,9	0,9	0,7	0,7	0,9	0,8	0,7	0,8	0,8	0,7	0,7
óxido de <i>cis</i> -limoneno	nd	nd	nd	nd	0,1	0,1	0,6	0,7	0,7	0,9	1,0	1,1	1,2
óxido de <i>trans</i> -limoneno	nd	nd	nd	nd	0,1	0,1	0,7	0,8	0,8	1,0	1,3	1,4	1,7
<i>trans</i> -pinocarveol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,1	0,2	0,2	0,3	0,5	0,5
<i>cis</i> - β -terpineol	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0
<i>trans</i> - β -terpineol	0,4	0,5	0,4	0,5	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
pinocarvona	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,1	0,2	0,2	0,4
bomeol	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
terpinen-4-ol	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,6
<i>cis</i> -pinocarveol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,5
α -terpineol	9,3	9,3	9,4	9,3	9,2	9,3	9,3	9,4	9,3	9,3	9,2	9,3	9,4
γ -terpineol	2,2	2,3	2,2	2,3	2,2	2,2	2,2	2,3	2,3	2,2	2,3	2,3	2,3
<i>trans</i> -carveol	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	1,2	1,3	1,4	1,8	1,8	1,8	2,3
<i>cis</i> -carveol	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	1,1	1,2	1,3	1,6	1,6	1,6	2,0
neral	1,6	1,5	1,5	1,4	1,6	1,5	1,3	1,3	1,3	1,0	0,7	0,7	1,0
carvona	0,3	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	1,5	1,5	1,6	1,5	1,5	1,5	1,9
geraniol	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4
geranial	2,1	2,0	2,0	1,9	2,1	2,0	1,8	1,7	1,7	1,7	1,7	1,6	1,5
ácido geránico	nd	nd	nd	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,4	0,4
β -cariofileno	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4
<i>trans</i> - α -bergamoteno	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4
β -bisaboleno	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,7
Olor	LF	LF	LF	FR	OL	OL	OF	OF	OF	OF	OF	OF	OF

Contradictoriamente a un estudio anterior (5), en el presente trabajo no se detectaron cambios significativos en el contenido de mircenol y linalol, ni la formación de sus productos de oxidación esperados. Esto puede estar dado porque en el estudio anterior se evaluaron los terpenos microencapsulados al cabo de 33 días a 50 °C.

CONCLUSIONES

Los principales cambios por efecto de la temperatura y la presencia de oxígeno durante el almacenamiento del aceite esencial de lima microencapsulado fueron disminución del contenido de limoneno, γ -terpineno, neral, geranial, α -pineno, β -pineno y terpinoleno; con el consiguiente incremento de la concentración de p-cimeno, óxidos de *cis*- y *trans*-limoneno, pinocarvona, *trans*- y *cis*-pinocarveol, *trans*- y *cis*-carveol, carvona y ácido geránico. Estos cambios traen aparejados cambios sensoriales que afectan la calidad de producto microencapsulado. La presencia de oxígeno afecta la estabilidad del producto ya a los 3 meses de conservado a 4 °C.

REFERENCIAS

1. Schieberle, P. y Grosch, W. *Lebensm. Unters. Forsch.* 189: 26-31, 1989.
2. Sinki, G.; Assaf, R. y Lombardo, J. *Perfumer & Flavorist* 22: 23-31, 1997.
3. Dugo, G.; Cotroneo, A.; Verzera, A. y Bonaccorsi, I. Composition of the volatile fraction of cold-pressed citrus peel oils. En: G. Dugo y A. Di Giacomo (Eds.), *Citrus, the genus Citrus*, London, Taylor and Francis, 2002, pp. 201-317.
4. Nguyen, H.; Campi, E.M.; Jackson, W.R. y Patti, A.F. *Food Chem.* 112: 388-393, 2009.
5. Bertolini, A. C.; Siani, A. C. y Grosso, C. R. F. *J. Agric. Food Chem.* 49: 780-785, 2001.
6. Soottitantawat, A.; Yoshii, H.; Furuta, T.; Ohgawara, M.; Forssell, P.; Partanen, R.; Poutanen, K. y Linko, P. *J. Agric. Food Chem.* 52: 1269-1276, 2004.
7. Lawrence, B. M. *Lemon Oil. Essential Oils 1992-1994*; Carol Stream, IL, Allured Publishing, 1995; pp. 1-4, 114-117, 119-121, 123-125, 158-162.
8. Lawrence, B. M. *Perfumer & Flavorist* 21 (1-2): 41-45, 1996.
9. Lawrence, B. M. *Lime Oil. Essential Oils 1988-1991*; Carol Stream, IL, Allured Publishing, 1993; pp. 137-138.
10. Lawrence, B. M. *Lime Oil. Essential Oils 1992-1994*; Carol Stream, IL, Allured Publishing, 1995; pp. 117-118.
11. Lawrence, B. M. *Perfumer & Flavorist* 21 (7-8): 62-65, 1996.
12. Lawrence, B. M. *Perfumer & Flavorist* 24 (3-4): 42-45, 1999.
13. Plotto, A.; Margaria, C. A.; Goodner, K. L.; Goodrich, R. y Baldwin, E. A. *Flavour Fragr. J.* 19: 491-498, 2004.
14. Choi, H-S. *J. Agric. Food Chem.* 53: 1642-1647, 2005.
15. Chida, M.; Yamashita, K.; Izumiya, Y.; Watanabe, K. y Tamura, T. *J. Food Sci.* 71: S54-S58, 2006.
16. Dharmawan, J.; Kasapis, S.; Sriramula, P.; Lear, M. J. y Curran, P. J. *J. Agric. Food Chem.* 57: 239-244, 2009.
17. Expósito, I. y Pino, J. *Cienc. Tecnol. Alim.* 20 (1): 67-72, 2010.
18. Bringas-Lantigua, M.; Valdés, D. y Pino, J. *Int. J. Food Sci. Technol.* 47: (en prensa), 2012.
19. Sánchez-Cabrera, Y. y Pino, J. *Int. J. Food Sci. Technol.* 46: 2128-2123, 2011.
20. Carpenter, R.P.; Lyon, D. H. y Hasdell, T. A. Guidelines for sensory analysis in food product development and quality control. En: *The relationship of physiology and psychology to sensory analysis*. 2nd ed., Gaithersburg, MD, Aspen Publishers, Inc., 2000, pp. 17-28.
21. McGraw, G. W.; Hemingway, R. W.; Ingram, L., Jr.; Canady, C. S. y McGraw, W. B. *Environm. Sci. Technol.* 33: 4029-4033, 1999.
22. Freeburg, E. J.; Mistry, B. S. y Reineccius, G. A. *Perf. Flavorist* 19: 23-32, 1994.