Análisis Químico de la Semilla de Bactris Gasipaes HBK (Chontaduro)

Fabio Zuluaga
Departamento de Química, Universidad del Valle, Colombia

George N. Smith
Chemistry Department, University of Manchester

SUMARIO

Se encontró que la semilla de chontaduro contenía 28% de grasa y 12.5% de carbohidratos. La grasa estaba constituída de 90% de triglicéridos y de 0.1% de esteroles, además de ácidos grasos libres y otras sustancias no identificadas. Después de la transesterificación del aceite, se identificaron los ésteres etílicos de los ácidos caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico y linoleico. La mayor parte de la fracción esteroidal estaba constituída por β -sitosterol (90%), campesterol (~9%) y colesterol (~1%).

La fracción de los carbohidratos fue casi en su totalidad sacarosa. La separación e identificación de los compuestos fueron hechos por cromatografía (capa delgada, columna, gas-líquido) y por métodos espectroscópicos (IR, UV, RMN y Masas).

ABSTRACT

It was found that the chontaduro seed contains 28% of fat and 12.5% of carbohydrates. The fat is composed of 90% triglycerides and 0.1% of sterols, in addition to free fat acids and other unidentified substances. After oil transesterification, the ethyl ester of the caprilic, capric, lauric, miristic, palmitic, stearic, oleic and linoleic acids were identified. Most of the steroidal fraction consisted of β -sitosterol (90%), campesterol (~9%) and colesterol (~1%). The carbohydrate fraction was almost exclusively sucrose.

The separation and identification of compounds were accomplished by chromatographic techniques (TLC, Column, gas-liq) and by spectroscopic methods (IR, UV, NMR, MS).

INTRODUCCION

La importancia alimenticia del fruto de **Bactris gasipaes**, de nombre común chontaduro, ha sido ampliamente comprobada no solamente por su consumo popular (1), sino también por su análisis químico (2,3). Esto ha abierto las posibilidades para su futura explotación industrial (4,5,6), cuya exploración ha sido promovida por Colciencias y la Secretaría de

Agricultura del Valle del Cauca, a través de un plan integrado de investigación que comprende estudios genéticos, agronómicos, económicos, de conservación de harinas y químicos. La pulpa de chontaduro ha sido objeto de extensos estudios químicos (2,3), mientras que la almendra ha sido parcialmente analizada. Zapata (2b) analizó la almendra y encontró 1% de colesterol libre en el aceite, cantidad desusadamente alta en plantas. Murillo y Peñuela (7) hicieron un estudio de la semilla, pero no alcanzaron a realizar lo referente a la materia insaponificable. Aquí se reporta la separación e identificación de los constituyentes de la grasa y de los carbohidratos de la semilla.

RESULTADOS Y DISCUSION

Análisis del aceite

El análisis cuidadoso de los datos espectroscópicos de IR, UV y RMN ^{1}H demostró que la grasa de la semilla de chontaduro estaba constituída casi en su totalidad por triglicéridos (90%) y de esteroles crudos (0.7%).

Los espectros de masas de los ésteres etílicos de los ácidos grasos exhibieron las fragmentaciones características, como la pérdida del grupo etilo (M-29), la pérdida del grupo etoxilo (M-45), las fragmentaciones de la cadena (en los ésteres saturados) con diferencias de un metileno, $CH_3(CH_2)_n$ y la pérdida debida al reordenamiento de Mclafferty, que es común a los ésteres etílicos de los ácidos grasos (8). Por comparación con patrones y con base en los datos anteriores, y teniendo en cuenta el ión molecular de cada espectro, se identificaron los ácidos caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico y linoleico.

La identificación de los esteroles fue hecha por análisis de los espectros de masas de los derivados sililados y por comparación con muestras auténticas. Las espectros de masas presentaron una señal base en m/e 129, que es característica de los Δ^5 - 3 β-OH esteroles (8). De esta manera, se pudo establecer la presencia de β -sitosterol, campesterol y colesterol. La alta proporción de β -sitosterol (90%) está de acuerdo con su común ocurrencia en plantas (9), y la presencia de campesterol se explica en términos biosintéticos como precursor del β -sitosterol (10). Estos dos esteroles también coocurren en el aceite de soya (11).

Del análisis de los esteroles se desprende que el contenido de éstos es aproximadamente 10 veces menor que el reportado en la literatura (2b) y, por otra parte, que el mayor componente de la fracción esteroidal es β -sitosterol y no colesterol, lo cual está de acuerdo con la común ocurrencia de éste en plantas.

Análisis de los carbohidratos

Se encontró que esta fracción estaba constituída casi en su totalidad (99%) por sacarosa. Su identificación se hizo por acetilación y estudios de RMN y EM. El espectro de RMN fue especialmente útil. La integración de la señal del acetato δ 2.0(s,24H), indica la presencia de un disacárido, mientras que la integración de los metilenos δ 4.4(d,6H), respecto a los

demás protones (varias señales) entre δ 4.8-6.0, está en una relación aproximada de 1:1, en contraposición, por ejemplo, con la maltosa en donde es de 1:2. Una señal que puede asignarse con bastante certeza es la del protón H-1, δ 5.8(d,1H), desplazada campo abajo por la influencia de los dos oxígenos unidos a ese carbono. Por otra parte, el espectro de masas del octaacetato no presenta, como era de esperarse, el ión molecular y su fragmentación está de acuerdo con los estudios de otros autores (8). Los datos anteriores se confirmaron por comparación con muestras auténticas.

El contenido de sacarosa (12.5%), grasa (28%) y proteínas (9.22%) (7), permite pensar en la posibilidad de usar la almendra como complemento alimenticio en la dieta animal.

PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros de RMN fueron registrados en un espectrofotómetro Perkin Elmer R12A y Varian T60A. Los espectros de masas fueron obtenidos en un aparato Kratos MS25 a 70 e.V. Los espectros infrarrojos fueron tomados en un instrumento Perkin Elmer 137. Los espectros UV fueron obtenidos en un aparato Perkin Elmer 202.

Extracción del aceite

La semilla seca y molida (10g) fue extraída durante 6 horas continuas con 200 ml de hexano, obteniéndose 2.8 g de un aceite amarillo pálido, compuesto principalmente de triglicéridos (90%).

IR($CHCL_3$): 2920, 2840, 1745 (C=0), 1660 (C=C), 1460, 1380, 1300-1000 (C—0) cm^{-1} : UV (EtOH), λ 220 nm: RMN ^1H ($CDCL_3$, TMS) δ 0.83 (m, 9H), 1.21 (s, 72H), 2.28 (m, 16H), 4.2 (m, 4H), 5.3 (m, 5H).

Separación de los ácidos grasos y esteroles

Se trataron 1.1g de aceite con 5 ml de 1% de sodio en etanol seco, para obtener los ésteres etílicos de los ácidos grasos. El curso de la reacción se siguió por CCD y después de 30 minutos se neutralizó con ácido fórmico. Luego de evaporar el solvente, el producto se purificó por cromatografía de columna (AL_2O_3, 10 g), eluyéndose con acetato de etilo-hexano (0.5 : 9.5) e incrementando gradualmente el porcentaje de acetato de etilo hasta el 100%. De esta manera, se obtuvieron los ésteres etílicos (1.05 g) y los esteroles crudos (7 mg). Los ésteres etílicos fueron luego tratados por cromatografía de gases y espectrometría de masas, mientras que los esteroles se repurificaron por cromatografía de exclusión (styragel), obteniéndose 1.5 mg de esteroles totales. Las fracciones de mayor y menor peso molecular fueron analizadas por cromatografía gas-líquido (10% OV-1, 250°C) y espectrometría de masas, tanto en forma de esteroles libres como en derivados sililados y comparadas con muestras auténticas.

Caprilato de etilo. EM m/e (%): 172(5), 157(1), 143(65), 127(51), 101(75), 88(100), 73(50), 70(31), 60(59), 57(80), 55(69), 43(71), 41(82), 29(100).

Capricato de etilo. EM m/e (%): 200(7.5), 171(2.5), 155(30), 143(6), 129(4.5), 115(10), 101(76), 88(100), 73(43), 69(29), 60(44), 55(65), 43(90), 41(89), 29(90).

Laurato de etilo. EM m/e (%): 228(2.5), 207(1.5), 199(1), 183(5), 157(5), 143(3), 115(4), 101(40), 88(100), 73(25), 55(50), 43(88), 41(88), 29(95).

Miristicato de etilo. EM m/e (%): 256(70), 227(12), 223(40), 221(70), 157(50), 143(25), 115(28), 101(90), 88(95), 73(80), 57(80), 55(95), 43(100), 41(90), 29(90).

Palmitato de etilo. EM m/e (%): 284(40), 255(5), 241(15), 239(22), 213(5), 199(5), 185(5), 157(28), 143(14), 115(15), 141(80), 97(25), 88(87), 83(40), 73(62), 57(79), 55(88), 43(100), 41(85), 29(90).

Estearato de etilo. EM m/e (%): 312(16), 267(6), 207(10), 101(56), 88(100), 69(27), 57(34), 55(51), 43(74), 29(63).

Oleato de etilo. EM m/e (%): 310(4), 264(17), 222(10), 101(38), 95(55), 88(61), 83(65), 81(77), 69(82), 67(83), 57(50), 55(92), 43(87), 41(90), 29(99).

Linoleato de etilo. EM m/e (%): 308(5), 281(4), 263(5), 207(15), 109(15), 101(14), 95(34), 88(20), 81(53), 67(70), 55(85), 43(55), 41(90), 29(100).

Colesterol (TMS). EM m/e (%): 458(18), 368(30), 353(22), 329(60), 255(8), 247(10), 129(100), 75(80).

Campesterol (TMS). EM m/e (%): 472(20), 382(35), 367(10), 343(60), 255(5), 129(100), 75(74), 73(72).

β -sitosterol (TMS). EM m/e (%): 486(20), 471(10), 396(65), 381(15), 357(75), 255(12), 129(100), 75(80).

Extracción de los Carbohidratos

El residuo desengrasado (8.2 g) se extrajo continuamente con 200 ml de etanol al 95%, durante 15 horas, obteniéndose 1.25 g de un sólido que resultó estar constituído principalmente por sacarosa (99%). Este sólido fue luego acetilado con Ac_2O/piridina y se comparó con una muestra auténtica acetilada.

RMN ^{1}H(acetato) ($CDCl_3$, TMS) 2.0(s, 24H), 4.4(d,6H), 4.8-6.0(m,7H) EM(acetato) m/e(%): 331(40), 271(6), 211(90), 169(100), 157(2), 145(3), 127(10), 115(8), 109(70), 43(100).

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue financiado por Colciencias y se realizó dentro de un programa de colaboración con la Universidad de Manchester (Inglaterra).

Quiere agradecer al profesor J.K. Sutherland, Jefe del Departamento de Química de la Universidad de Manchester, por su apoyo a este programa de colaboración y a la técnica Valerie Smith por los espectros de masas, al Dr. Víctor Manuel Patiño por el suministro de muestras de chontaduro, al Dr. Jorge Orlando Melo, al Comité de Investigaciones, al Dr. Guillermo Baena, a Graciela Lasso y al Departamento de Química de la Universidad del Valle por facilitar la realización del proyecto.

BIBLIOGRAFIA

1. V.M. Patiño, "El cachipay o pijijay en la cultura de los indígenas de la américa tropical", Instituto Indigenista Interamericano, 1958.
2. a) A. Zapata, Ec. Bot. 26, 156 (1972).
   b) A. Zapata, Informe final análisis del chontaduro, Universidad del Valle, 1972.
   c) A. Zapata, Notas sobre el valor alimenticio del chontaduro, Universidad del Valle.
3. Karl L. Johannessen, Ec. Bot. 21, (4) 1967.
4. Memorias, Primera reunión sobre selección, cultivo e industrialización del cachipay o chontaduro, Cali, 1978.
5. Karl L. Johannessen, Turrialaba 16(2), 1966.
6. Idem, Ec. Bot. 20(3), 1966.
7. E. Murillo y Ma., C. Peñuela, Tesis, Universidad Nacional, 1973.
8. H. Budzikiewics, C. Djerassi and D. Williams, "Structure elucidation of natural products by masas spectrometry", Holden-Day, San Francisco, Vol. 11, 1964.
9. R. Ikan, "Natural products a laboratory guide", Israel University Press, Jerusalén, 1969.
10. J.D. Bu'Lock, "The biosynthesis of natural products", McGraw-Hill, London, 1965.
11. M.J. Thompspson et alia, Steroids, 2, 505 (1963).