

EVALUACION DE LOS ACEITES ESENCIALES DE LA CURCUMA CULTIVADA EN VENEZUELA

Marínela Barrero y Rafael J. Carreño*

* *Profesores investigadores. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Apdo. 47097. Caracas 1041. RECIBIDO: junio 12, 1998*

RESUMEN

Se evaluaron los aceites esenciales contenidos en la cúrcuma, *Curcuma longa* L., cultivada en Venezuela. La determinación del contenido de aceites totales se realizó por extracción con diclorometano durante 20 horas, obteniéndose un contenido de 7,54%. También fueron caracterizados los aceites esenciales de la cúrcuma por extracción con fluidos supercríticos y analizados por cromatografía de gases. Químicamente se identificaron como una mezcla de cetonas y alcoholes sesquiterpenos, además de otros terpenos de bajo peso molecular como α -felandreno, cineol y borneol, los cuales aparecen en los primeros 30 minutos del cromatograma; y una mezcla de los sesquiterpenos-zingibereno, ar-curcumeno, sesquifelandreno, turmerona y la ar-turmerona de alto peso molecular que aparecen a partir de los 30 min. de la inyección. la turmerona y la ar-turmerona fueron los componentes que se encontraron en mayor proporción en el aceite esencial coincidiendo con los resultados obtenidos por otros investigadores. Palabras Clave: Cúrcuma; *Curcuma longa* L.; aceites esenciales; Turmeric.

SUMMARY

The purpose of this study was to characterize the essential oils in turmeric plants cultivated in Venezuela. Essential oil contents were determined by extraction with ethylene dichloride for 20 hours; obtaining 7.54%. Also, essential oils were characterized by extraction with high critical pressure and analyzed by gas chromatographic. A mixture of ketones and sesquiterpenes ketones was identified as well as small amounts of 1-phellandrene, 1.8 cineole and bornilene which appeared during the first 30 minutes of chromatographic analysis time. Another mixture was identified after 30 min of chromatographic injection time, which consisted of sesquiphellandrene, turmerone and ar-turmerone of high molecular weight. Main components of turmeric oleoresins were turmerona and ar-turmerona. Turmerone was unstable thermally and also at ambient temperature in the presence of air, yielding ar-turmerone. Key Words: Essentials oils; turmeric; cúrcuma; *Curcuma longa* L.

INTRODUCCION

El aroma de la cúrcuma, *Curcuma longa* L., es debido a los aceites esenciales volátiles de los rizomas y es una característica importante en el desarrollo de su sabor como especia. La cúrcuma contiene entre 1,5 y 5% de aceites esenciales volátiles, en base seca, mientras que la `Cúrcuma Salisb' posee un alto contenido de este grupo de compuestos (4 a 8%) Govindarajan (1980), Karasz *et al.* (1973), Montalbo (1972), Schnee (1984), Sampathu *et al.* (1988).

En análisis publicados por Kelkar y Rao (1934), usando la destilación de los aceites, por arrastre de vapor, mostraron que los componentes son una mezcla de cetonas sesquiterpenos y alcoholes, y una mezcla de bajo punto de ebullición de terpenos, d-sabineno, α -felandreno, cineol, borneol y una mezcla de alto punto de ebullición de sequiterpenos zingiberenos.

Por su parte, Su *et al.* (1982) separaron, purificaron y caracterizaron los aceites de la cúrcuma con propiedades repelentes, señalando que el extracto obtenido produjo entre 7,0-7,3% de aceite de color rojo - naranja y, adicionalmente, de la cromatografía por columna obtuvieron una porción activa de 52-54% como un aceite coloreado, identificado en los espectros de masa como 2-metil -6-(4-metil-fenil)-2-hepten-4-ona (ar-turmerona) y otro como un aceite amarillo claro con un olor dulce suave identificado como 2-metil-6-(4-metil-1,4-ciclohexadien -1-il) -2-hepten -4 -ona (turmerona). También observaron la conversión de varios terpenos monocíclicos térmicamente inestables en p-cimeno durante la cromatografía de gases/espectrometría de masa, cuando la temperatura se mantuvo a 200 °C.

Viasan *et al.* (1989) realizaron análisis químico de algunos cultivos de cúrcuma; analizaron once variedades determinando los aceites volátiles por el método de destilación Clevanger y analizados por cromatografía de gases a una temperatura entre 80 y 200 °C.

Los componentes fueron identificados por comparación con los tiempos de retención de los estándares bajo las mismas condiciones. Los aceites volátiles de los diferentes cultivos se encontraron entre 4,5 y 6,22% en base seca. Las características físicas, índice de refracción y gravedad específica en todas las variedades fueron similares. Los espectros de los aceites mostraron una absorción a 235 nm y concluyeron que estos sesquiterpenos fueron idénticos a la dihidroturmerona, indicando que todos los aceites de las diferentes variedades mostraron la presencia de α - pineno y β - pineno, excepto las variedades Amalapuram y PCT-10. La presencia de estos dos aceites fue señalada en la `Cúrcuma aromática' y la `Cúrcuma zedoaria' y por primera vez en la cúrcuma, *Curcuma longa* L., concluyendo que con los aceites volátiles de 5,55 % de la variedad PTC -10 y el alto contenido de curcuminoides (7,74) esta variedad permiten recomendarla para su cultivo y explotación comercial.

Una creciente restricción de la presencia de solventes orgánicos en colorantes naturales ha determinado la búsqueda de métodos de extracción y purificación que permitan la extracción de pigmentos naturales más puros.

Entre estos se destaca un proceso de extracción por fluido presurizado, utilizado industrialmente en Alemania desde 1928 para la extracción de cafeína; esencia de lúpulo y diferentes aceites. La obtención de productos más puros proporcionada por este proceso ha despertado gran interés en las industrias de alimentos, farmacéutica y química.

Los procesos de extracción por fluido presurizado emplean gases como solventes, usualmente dióxido de carbono (CO₂), a temperatura de 50 °C y presión de 72,8 atmósferas. En el caso del onoto, recientemente Chao et al. (1991) aplicaron el método de extracción supercrítica usando CO₂. Los autores señalaron su ventaja debido a la gran demanda de los extractos de onoto en calidad y cantidad y a los problemas que se presentan en los procesos tradicionales de extracción usados para concentrar el extracto tales como vacío y destilación con vapor, extracción con solventes, recuperación de éste, riesgo a la degradación térmica y de oxidación de los extractos, y el uso limitado de la superficie proteica del residuo extraído.

El objetivo de este estudio fue evaluar los aceites esenciales contenidos en la cúrcuma cultivada en Venezuela.

MATERIALES Y METODOS

Materia Prima

La materia prima, rizomas de cúrcuma utilizada fue obtenida por un proveedor del estado Portuguesa, Venezuela.

Los rizomas de cúrcuma (1 kg. de materia prima) fueron seleccionados por su aparente estado de madurez y tamaño; escogiéndose los que tenían el mismo estado de madurez y descartándose aquellos que presentaban visiblemente ataque microbiano y/o defectos físicos. Luego fueron lavados, cortados en rodajas y secados en un secador de bandejas con corriente de aire caliente a 60 °C por 7 horas según el método descrito por Sampathu et al. (1988). Las rodajas se procesaron en un molino marca Black and Decker hasta un tamaño de partícula de 40 mallas y almacenado en frasco ambar para su posterior análisis.

Determinación de Aceites Esenciales no volátiles

Se realizó según el método recomendado por la ASTA usando diclorometano como extractor durante 20 h.

Cromatografía de Gases.

Fue efectuada según el método presentado por Govindarajan (1980). La muestra deshidratada y pulverizada fue extraída en un extractor Soxhlet con diclorometano por 4 h. La solución de diclorometano obtenida fue concentrada a inyectada a un cromatógrafo de gases/espectrómetro de masas marca Hewlett Packard modelo 5995 con una columna capilar de 50 m de largo y 0,2 mm de diámetro, 0,5µ m de espesor de la película y helio como gas de arrastre con un flujo de 1ml/min.

La temperatura programada se llevó desde 30 °C hasta 200 °C, y luego 10 min. a 200 °C; el voltaje de ignición fue entre 2800 y 3000 eV. Se inyectaron 0,2 µl y el tiempo de corrida se realizó entre 40 y 50 min.

Extracción con fluidos a presiones supercríticas (FS)

Esta se realizó tomando como base el método señalado por Chao et al. (1991) adaptándose al equipo existente. El diagrama de flujo del equipo utilizado en la extracción a presiones supercríticas se muestra en la Figura 1.

El procedimiento a seguir para la extracción fue como sigue: La muestra deshidratada y molida (50,09 g) fue colocada en el portamuestra (Q), luego se colocó hielo seco a razón de 3 kg. por carga en el autoclave (C). El equipo fue cerrado controlando muy bien cualquier fuga que pudiera impedir un aumento de presión.

Para ayudar al aumento de la presión de CO₂ en el autoclave se suministraba CO₂ (700 psi) de una bombona (A), para luego comenzar a calentar el autoclave por medio de un serpentín (F) con agua a 50 °C proveniente de un baño (G). Para controlar el aumento de la presión debido al desprendimiento de CO₂ del hielo seco y su temperatura se utilizó una termocupla (E).

Alcanzada la presión de 1200 a 3000 psi mostrada por el medidor de presión (D) se abrió la válvula (J) de paso al sistema donde la presión fue controlada por un medidor de presión (K); una vez lograda la presión en esta parte del sistema se abrió la válvula (L) controlando la presión de CO₂ que entra en contacto con la muestra por medio del medidor de presión (M) y la temperatura de las mantas de calentamiento (O) con la termocupla (P). En este punto del sistema el CO₂ se encuentra en condiciones supercríticas (40-50 °C y 1200 psi) y en contacto con la muestra solubilizan los componentes de ésta.

Pasada media hora de contacto del CO₂ en condiciones supercríticas con la muestra, se abrió la válvula de recolección de producto (R), donde se encontraba el envase (S) para la recolección de éste previamente pesado. La caída de presión hace que el CO₂ se gasifique y va al ambiente mientras que el producto se separa y es recolectado en el envase. El proceso se da por terminado cuando la presión de CO₂ en el sistema disminuye hasta 900 psi (2 días). Al producto obtenido se le realizó cromatografía de gases/espectrometría de masas.

FIGURA 1. Diagrama esquemático del equipo para extracción de aceites por fluidos en estado supercrítico.

RESULTADOS Y DISCUSION

El aroma de la cúrcuma es debido al contenido de aceites esenciales de los rizomas. La cúrcuma analizada presentó un alto contenido de estos aceites esenciales totales (7,54%) superior al porcentaje encontrado por Turmeric (1991) en aceites esenciales volátiles (3,5%) y en aceites no volátiles (4,5%) para la *Curcuma longa* L.

cromatografía de gases/Espectrometría de masas

Los resultados obtenidos de la cromatografía de gases y espectrometría de masas realizada a los aceites esenciales de la cúrcuma se muestran en las Figuras 2 a la 5.

Estos análisis muestran que los aceites esenciales de los rizomas de cúrcuma están compuestos por una mezcla de sesquiterpenos y alcoholes, presentándose una mezcla de bajo punto de ebullición y peso molecular de terpenos, felandreno, p-cimeno, citral, cineol, borneol y aparecen en los primeros 30 min. del cromatograma; y una mezcla de alto punto de ebullición y peso molecular de sesquiterpenos zingibereno, ar-curcumeno, sesquifelandreno, ar-turmerona y turmerona que aparecen a partir de 30 min. luego de la inyección. La proporción relativa de estos compuestos así como su identificación son

listados en el Cuadro 1. Por los resultados obtenidos se observa que la turmerona y la ar-turmerona se encuentran en mayor proporción. Estos aceites son presentados por Govindarajan (1980) como los componentes principales responsables del aroma de la cúrcuma.

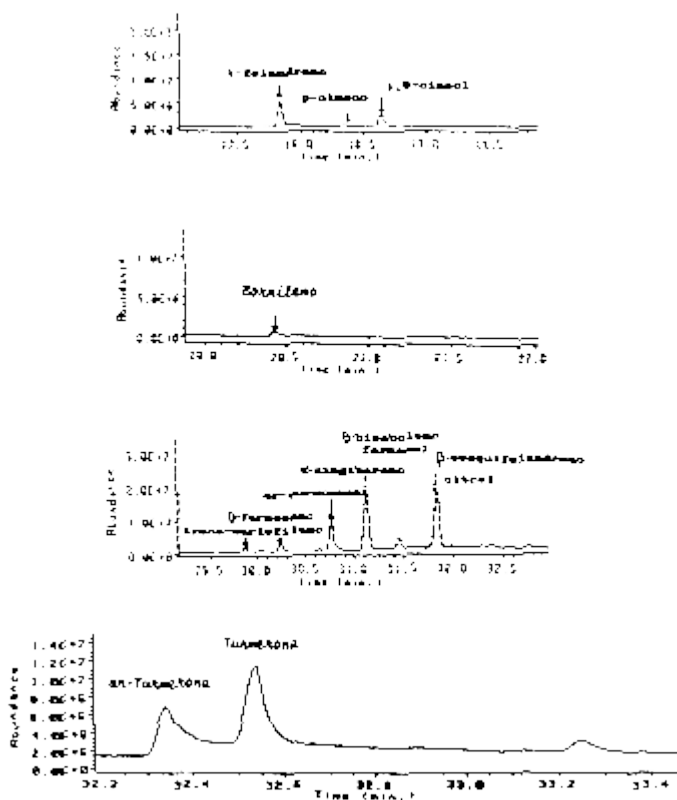


FIGURA 2. Cromatografía de gases de los aceites esenciales de cúrcuma.

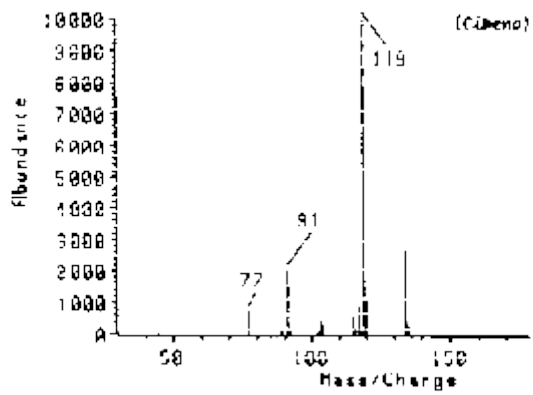
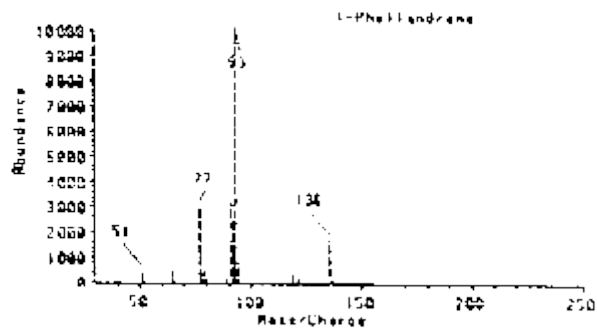


FIGURA 3. Espectros de masa de los aceites esenciales de cúrcuma.

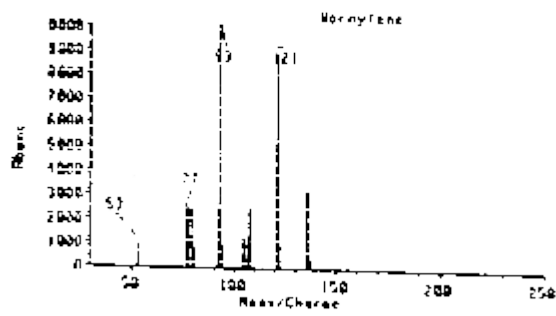
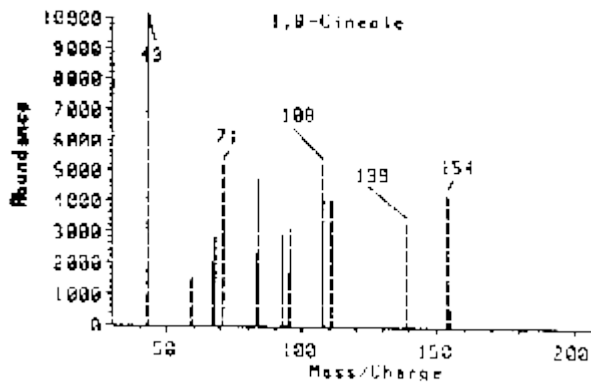


FIGURA 4. Espectro de masa de los aceites esenciales de cúrcuma.

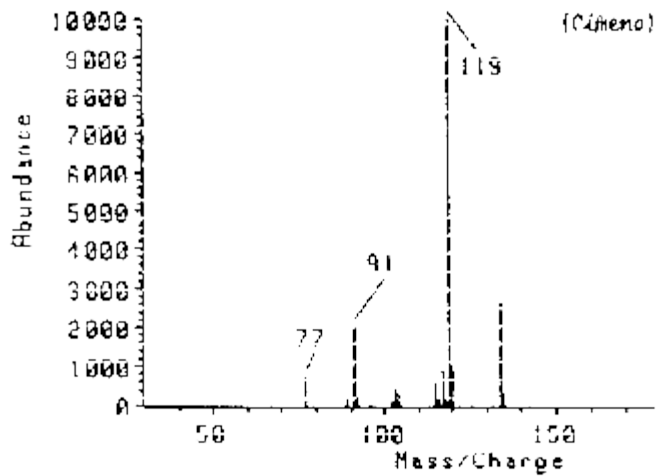
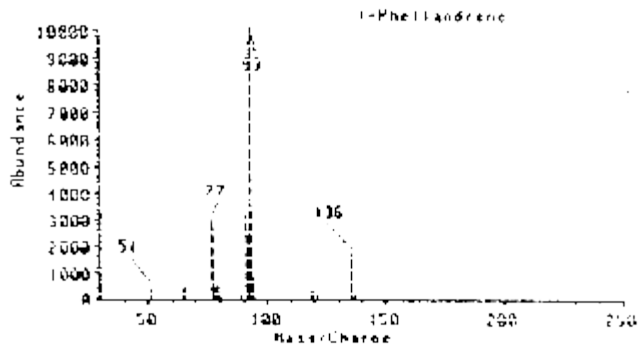


FIGURA 5. Espectros de masa de los aceites esenciales de cúrcuma.

CUADRO 1. Composición de la fracción de aceites esenciales de la cúrcuma deshidratada y analizada por cromatografía de gases.

Identificación	Abundancia (%)
1 - Felandreno	0,82
p-cimeno	0,09
1,8 Cineol	0,43
Bornileno	0,15
Trans-Cariofileno	0,26
β -Farneseno	0,14
ar-curcumeno	1,67
α -Zingibereno	3,33
Farneso/ β - Bisaboleno	0,95
β -Sesquifelandreno/Citral	3,64
ar-turmerona	22,70
Turmerona	32,40
Isómeros C ₁₀ - C ₁₅	33,45

Extracción con fluidos en estado supercrítico (FS)

Se realizaron extracciones desde una presión de 1200 psi hasta 3000 psi y temperaturas entre 40 y 50 °C lográndose extraer primeramente sólo los aceites esenciales en un 60%, con una coloración amarillo claro y un aroma característico, que luego se tornaron amarillo oscuro a pardusco cambiando su aroma a un olor quemado.

Pasadas las 48 h de contacto con el solvente (CO₂ en condiciones supercríticas) se realizó una extracción obteniéndose una pequeña cantidad de pigmento, el cual se tornó de amarillo claro a amarillo oscuro. Estos extractos se inyectaron en el cromatógrafo de gases/espectrómetro de masas obteniéndose los resultados mostrados en la Figura 6.

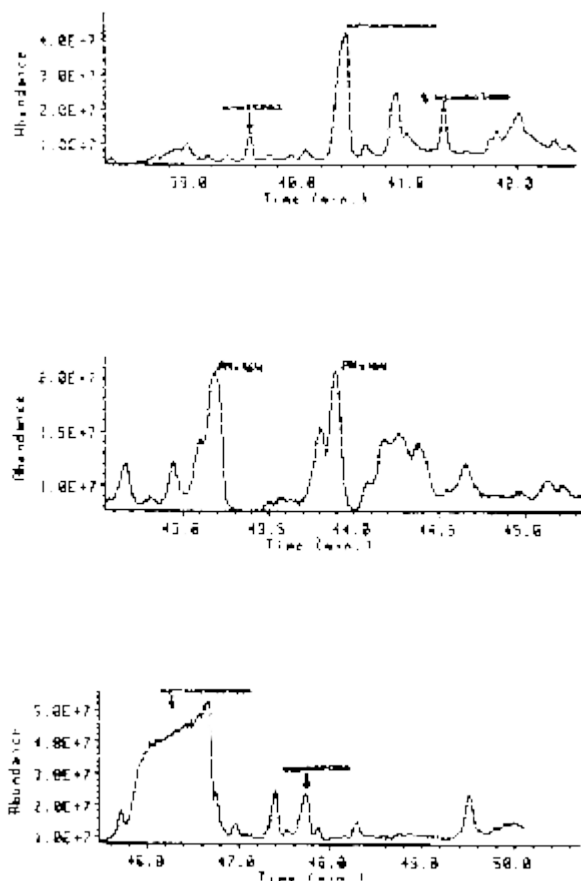


FIGURA 6. Cromatografía de gases de los aceites esenciales de cúrcuma extraídos por fluidos supercríticos.

Se observa que los componentes de bajo punto de ebullición no aparecen en el cromatograma y que luego de los 39 min. de inyección comienzan a aparecer compuestos identificados como: z-citral, ar-curcumeno, β -bisaboleno, ar-turmerona y turmerona entre otros.

La no aparición de compuestos de bajo punto de ebullición pudo deberse a la caída brusca de presión en la recolección del producto, donde el CO₂ va al ambiente como gas separándose de los productos; se observó que mucho de los productos extraídos se van con el solvente a la atmósfera, estos pueden ser los de bajo punto de ebullición, así como otros componentes responsables del aroma de la cúrcuma.

Al final del cromatograma se observa un gran pico correspondiente a la ar-turmerona; sin embargo, el de la turmerona es menor.

Se puede inferir según lo indicado por Su et al. (1982) que la turmerona fue aromatizada a ar-turmerona debido a que esta es inestable cuando es expuesta al aire. Esta aromatización también puede ser una de las causas del cambio de coloración del aceite extraído.

También se observó que al final del cromatograma cuando la temperatura se mantiene a 200 °C, la aparición de picos correspondientes a la isomerización de compuestos como el cimeno, pineno cisal y otros a oxícimeno, pinenona, lo cual también fue observado por estos autores.

CONCLUSIONES

- El aroma y sabor de la cúrcuma se debe a los aceites esenciales contenidos en los rizomas.
- La cúrcuma cosechada en la localidad de Acarigua en el estado Portuguesa presentó un contenido de aceites esenciales de 7,54%.
- Químicamente se identificaron los aceites esenciales como una mezcla de cetonas y alcoholes sesquiterpenos, además de otros terpenos de bajo peso molecular como α -felandreno, cineol, borneol, los cuales aparecen en los primeros 30 min. del cromatograma; y una mezcla de sesquiterpenos-zingibereno, ar-curcumeno, sesquifelandreno, turmerona y la ar-turmerona de alto peso molecular que aparecen a partir de los 30 min. de la inyección.
- La turmerona y la ar-turmerona fueron los componentes que se encontraron en mayor proporción en el aceite esencial.

BIBLIOGRAFIA

1. CHAO, R. R., S. J. MULVAREY, D. R. SANSON, FUNG-HUNG HSIEH and M. S. TEMPESTA. 1991. Supercritical CO₂ extraction of Annatto (*Bixa orellana*), pigments and some characteristics of the color extracts. *J. Food Sci.* 56(1):80.
2. GOVINDARAJAN, V. S. 1980. Turmeric, Chemistry, Technology and Quality *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 12(3):199-301.
3. KARASZ, A. B., F. DE COCCO and L. BOKUS (1973). Detecion of Turmeric in foods by Rapid Florometric Method and by Improved Spot Test. *J.A.O.A.C.* 56(3):626-628.
4. MONTALBO, A. 1972. Cultivo de raíces y tubérculos tropicales. Lima - Perú. *Interamericana de Ciencias Agrícolas de IICA - OEA.* p. 257-258.

5. RAGHUVVEER, K. G. and V. S. GOVINDARAJAN. 1979. Detection of Admixtures of turmeric, *Curcuma longa* Linn. with *Curcuma aromática* Salibs by Thin Layer and Gas-Liquid Chromatography. *J A. O. A. C.* 62(6):1333-1337.
6. SAMPATHU, S. R., N. KRISNAMURTHY, H. B. SOWBHAGYA and M. L. SHANKARANARAYANA. 1988. Studies on Quality of Turmeric (*Curcuma longa*) in Relation to Curing Methods. *J Fd Sci Technol* 25(3):152-155.
7. SCHNEE, L.1984. *Plantas Comunes de Venezuela*. Universidad Central de Venezuela. Ediciones de la Biblioteca: Colección Ciencias Biológicas. VIII. p. 256-257.
8. SU, H.C.F., R. HOVART and R. JILANI (1982). Insolation, Purification, and Characterization of Insect Repellents from *Cúrcuma*. *J Agric Chem.* 30:290-292.
9. TURMERIC. 1991. *Indian Spices.* 28(4):23.
10. VIASAN, VA., A. NIMALA, MENON, J.M. RAO, C.S. NARAYANAN Y A.G. MATHEW. 1989. Chemical Analysis of Some Cultivars of *Cúrcuma* (1988). *J Fd Sci Technol.* 26(5):293-295.