

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**UN ESTUDIO SOBRE LA COMPOSICION QUIMICA
DE ALGUNAS VARIETADES DE COLZA MEXICANA.**

340

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A

ELISEO SOSA MONTES



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. 1974

ADQ. 

FECHA 1974

PROC. unt. Blla 342

309

CON GRATITUD PARA MIS PADRES,
cuyo cariño y dedicación para
conmigo constituyen una de --
las causas primordiales en la
terminación de mi carrera.

C O N T E N I D O

	Pág.
RESUMEN.....	1
GENERALIDADES.....	1
MATERIALES Y METODOS.....	2
RESULTADOS.....	9
CONCLUSIONES.....	10
BIBLIOGRAFIA.....	14

RESUMEN

El presente trabajo consistió en la determinación de proteína, aceite y tioglucósidos en nueve variedades de semilla de colza. (B.-Napus y B. Campestris) y se encontró relación lineal entre el contenido de aceite y tioglucósidos.

Todas las semillas fueron molidas y sujetas a un proceso de extracción exhaustiva con hexano, de manera que los análisis de proteína y tioglucósidos, se realizaron sobre harinas de colza previamente sujetas al proceso de extracción mencionado con anterioridad.

Todas las variedades en estudio fueron producidas en el país, de acuerdo con los programas del Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas de Chapingo.

GENERALIDADES

La colza es un cultivo de gran proyección en México, sin embargo aunque actualmente sea solo de recolección y debido a su valor alimenticio tiende a ser cultivada en forma organizada. La colza es una semilla oleaginosa, cuyo contenido de aceite fluctúa entre 36 y 42% mientras que la cantidad de proteína de la pasta varía alrededor del 36%¹⁰.

El cultivo de la colza puede ser de importancia, ya que además del aceite aprovechable, el residuo obtenido del proceso de extracción puede llegar a tener la cantidad de proteína mencionada en el párrafo anterior; de hecho, en algunos países, este residuo es ampliamente utilizado en la formulación de raciones balanceadas¹⁰.

El único inconveniente como ingrediente alimenticio, es la -- presencia de los grupos tóxicos denominados tioglucósidos y cuyo -- efecto sobre los animales es el agrandamiento de la glándula tiroi-- des¹⁰, ésta es la razón por la cual el nivel máximo permisible de -- colza en las raciones balanceadas se ha visto limitado.

El presente trabajo tuvo como finalidad, tener una idea del -- contenido de tioglucósidos y de los porcentajes de aceite y proteína de las variedades en estudio.

MATERIALES Y METODOS

Las variedades en estudio, que según hemos mencionado fueron-- cultivadas en suelo mexicano, son las que a continuación se enumeran:

NUMERO	VARIEDAD	LUGAR Y FECHA DE CULTIVO	
1	ASAHI NATANE	CAMPO EXPERIMENTAL, CHAPINGO MEXICO	1972
2	REGINA	RANCHO GUADALUPE, TLAXCALA	1972
3	CHISHAYA NATANE	RANCHO GUADALUPE, TLAXCALA	1972
4	POLISH	CAMPO EXPERIMENTAL, CHAPINGO MEXICO	1972
5	RICO	RANCHO GUADALUPE, TLAXCALA	1972
6	SAN LORENZO	RANCHO GUADALUPE, TLAXCALA	1972
7	BRONOWSKY	CAMPO EXPERIMENTAL, CHAPINGO MEXICO	1972
8	NORIN-16	RANCHO GUADALUPE, TLAXCALA	1972
9	SPAN	CAMPO EXPERIMENTAL, CHAPINGO MEXICO	1972

Las determinaciones de proteína se realizaron por el método -- Kjeldahl. Los análisis se hicieron sobre semilla de colza molida con mortero y sujeta a 8 horas de extracción con hexano en aparato Golds fish de reflujo a baja temperatura; las harinas obtenidas se dejaron

alcanzar el equilibrio de humedad del medio ambiente.

Las determinaciones de tioglucósidos, se realizaron por el método que a continuación se describe:

Método para la determinación de tioglucósidos por extracción con agua y oxidación con peróxido de sodio.

Principio fisicoquímico:

El método aprovecha la solubilidad de los tioglucósidos en agua. No se toma en cuenta el hecho de que puede haber determinación también del azufre de aminoácidos y proteínas.

El calentamiento en medio acuoso podría originar la hidrólisis de la molécula de tioglucósido formando el correspondiente isotiocianato^{7,10}. Posteriormente se efectúa una oxidación con peróxido de sodio para formar el ion sulfato que se precipita con cloruro de bario y se determina gravimétricamente.

Procedimiento^{7,13}:

Se tomaron dos gramos de harina de colza, se agregaron 75 mililitros de agua y se dejaron hervir durante cinco minutos para desactivar las enzimas naturales.

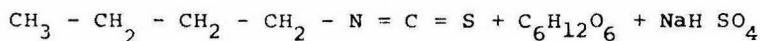
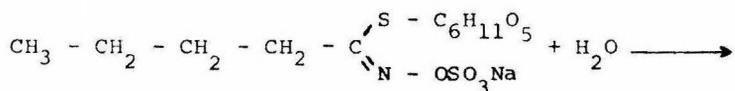
Se bajó la temperatura a 80°C y se mantuvo así durante 20 minutos al término de los cuales, se filtró la solución a través de papel filtro Wathman # 4. La operación anterior de filtrado se repitió tres veces más, utilizando agua a 90°C y agitando severamente en cada ocasión. Los líquidos filtrados se recibieron en un matraz aforado de 200 mililitros del cual se tomó una parte alícuota de 25 mililitros.

litros para efectuar la oxidación con peróxido de sodio.

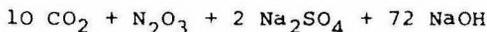
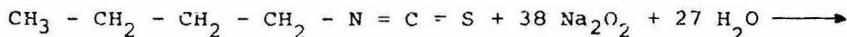
El volumen anterior fué transferido a un matraz Erlenmeyer de 125 mililitros en donde le fueron agregados dos gramos de oxilita a fin de oxidar el azufre presente en la molécula de tioglucósido hasta el estado de sulfato.

Posteriormente se mantuvo la solución a 80°C durante 30 minutos, al término de los cuales se acidificó con 20 mililitros aproximadamente de ácido clorhídrico al 20 % hasta el vire del anaranjado de metilo. Finalmente se precipitó el sulfato de bario formado, utilizando 20 mililitros de cloruro de bario al 10 % y se determinó por gravimetría incinerando en mufla a 600°C durante dos horas.

La ecuación representativa de la hidrólisis es:



Para la oxidación se supone lo siguiente:



La precipitación del ion sulfato es como todos conocemos:



Es fácil observar que cada mol de tioglucósido producirá dos moles de sulfato de bario por lo que si se determina el número de moles de sulfato de bario y utilizando el peso molecular del tioglucósido, se obtiene el número de gramos de tioglucósido, mismo que se puede presentar en porcentaje con respecto al peso de la muestra.

Remitiéndonos a las referencias mencionadas en la descripción del procedimiento para la determinación de tioglucósidos, podemos observar que la oxidación con peróxido de sodio es propia para soluciones con bajo contenido de azufre tal como sucedió en el presente experimento; la única duda al respecto es que el peróxido de sodio haya alcanzado a oxidar la totalidad del azufre presente en la molécula de tioglucósido, que como podemos ver por observación de su estructura química, contiene un átomo de azufre en forma de bisulfato que ya no requiere más oxidación y cuya precipitación con cloruro de bario en un medio alcalino es absolutamente cierta, tenemos así la seguridad de que por lo menos hay precipitación de uno de los azufres de la molécula de tioglucósido, la oxidación del otro átomo de azufre queda exclusivamente a nivel de suposición. Sin embargo, después de la oxidación con peróxido de sodio se realizaron pruebas cualitativas para detectar la presencia de sulfitos y se obtuvieron resultados negativos; además, los porcentajes de tioglucósidos obtenidos están bastante próximos a los resultados encontrados en la bibliografía^{1,2,6}, todo esto podría sugerir que realmente la oxidación con peróxido de sodio alcanza a llevar el azufre reducido hasta el estado de sulfato, tal como se supone en este ex-

perimento.

El inconveniente sin embargo, es el desconocimiento del radical R de la molécula de tioglucósido.

Se supone que este radical es el mismo para todas las variedades en estudio; para calcularlo, se toma un promedio de los pesos moleculares de las moléculas de tioglucósido presentes en semilla de colza y cuya estructura química se conoce a través de otros procedimientos analíticos, así mismo se postula la constancia del ion-sodio para todas las variedades en estudio.

A continuación se presentan los nombres de las moléculas de tioglucósido que sirvieron de base para tomar un peso molecular promedio de 403 y se incluyen además los nombres de los correspondientes isotiocianatos así como todas las fórmulas moleculares.

Pesos moleculares de los tioglucósidos presenten en la semilla de colza (Remitirse a las referencias 1,7 y 8).

NOMBRE DE ISOTIOCIANATOS.	FORMULAS DE ISOTIOCIANATOS	NOMBRE DE TIOGLUCOSIDOS	FORMULAS DE TIOGLUCOSIDOS	PESO MOLECULAR DE TIOGLUCOSIDOS
Butil Isotiocianato	C_5H_9NS		$C_{11}H_{20}O_9NS_2Na$	397
Butenil Isotiocianato	C_5H_7NS	Gluconapina	$C_{11}H_{18}O_9NS_2Na$	395
Pentenil Isotiocianato	C_6H_9NS	Glucobrasicanapina	$C_{12}H_{20}O_9NS_2Na$	409
2-OH-3 Butenil isotiocianato	C_5H_7ONS	Progoitrina	$C_{11}H_{18}O_{10}NS_2Na$	411

Desde luego que los resultados podrían haberse reportado como porcentaje de azufre y con esto, tener una medida de la cantidad de azufre proveniente de tioglucósidos sin necesidad de tomar en cuenta las consideraciones anteriores, pero la decisión de tomar una serie de valores para obtener un peso molecular de 403, produce relativamente los mismos resultados, solo que con un valor numérico mayor, puesto que es, como si el contenido de azufre de todas las variedades en estudio se hubiera multiplicado por un mismo número.

En base a las consideraciones anteriores, se utilizó la siguiente fórmula matemática para el cálculo del contenido de tioglucósidos:

$$\% T = \frac{PSB \times PMT}{2 \text{ PMSB} \times PM} \times 100$$

Siendo el significado de los literales, el que a continuación se escribe:

PSB = Peso del sulfato de bario

PM = Peso de la muestra

PMSB = 233.36 = Peso molecular del sulfato de bario

PMT = 403 = Peso molecular del tioglucósido.

Desde luego que hay que multiplicar por el cociente $200/25=8$ ya que se tomó una parte alícuota de 25 después de aforar a 200 mililitros.

Las cantidades $8,2,100$ PMT y PMSB, con constantes; así que introduciéndolas en un mismo factor se obtiene que:

$$\% T = 690.66 \times \frac{PSB}{PM}$$

El procedimiento seleccionado para hacer la extracción del aceite de la semilla de colza, consistió como ya se mencionó con anterioridad, en el molido de la semilla por medio de un mortero y extracción con hexano durante 8 horas.

Se hizo una pequeña prueba consistente en extraer durante 6 y 18 horas la misma cantidad de semilla molida, proveniente de una sola variedad, encontrándose que los resultados obtenidos difieren muy poco entre sí.

PORCENTAJE DE ACEITE OBTENIDO	6 HORAS DE EXTRACCION	18 HORAS DE EXTRACCION
	37.5	35.34
	39.6	37.70
	36.2	38.50
	<u>36.3</u>	<u>36.80</u>
PROMEDIOS	37.4	37.09

Por tal motivo se decidió utilizar 8 horas como tiempo de extracción, pensando en tener un margen de seguridad de dos horas en el procedimiento.

RESULTADOS

Reordenando en orden decreciente los resultados obtenidos y -
adjuntando entre paréntesis el número de cada variedad, tenemos:

	PORCENTAJE PROTEINA		PORCENTAJE DE ACEITE		PORCENTAJE DE TIOGLUCOSIDOS
(1)	44.53	(1)	40.60	(1)	5.26
(3)	41.57	(2)	40.18	(2)	4.70
(2)	41.49	(5)	39.49	(5)	4.12
(4)	41.32	(6)	39.18	(8)	4.09
(7)	41.29	(3)	39.18	(3)	3.68
(8)	41.18	(8)	39.05	(6)	3.51
(5)	40.82	(7)	37.46	(7)	2.99
(9)	38.97	(9)	37.37	(9)	2.53
(6)	36.91	(4)	36.29	(4)	1.40

Se observa que el porcentaje de proteína obtenido para estas variedades (40.9%) es bastante más alto que el que se menciona en el primer párrafo de este escrito (36%). Se ve también que las dos columnas de la derecha se asemanan más entre sí que con respecto a la columna de proteína, es decir que se percibe correlación entre el contenido de aceite y tioglucósidos de las semillas de colza en estudio. Finalmente se observa que el contenido de aceite de las variedades 3 y 6 es el mismo, mientras que las cantidades de tioglucósido son muy próximas entre sí.

Haciendo el análisis de regresión lineal simple del porcentaje de aceite sobre el porcentaje de tioglucósidos, se obtiene la siguiente ecuación representativa de una línea recta:

$$Y = 34.5 + 1.19 X \quad r = 0.97 \quad S = 0.32$$

Siendo:

- Y = Porcentaje de aceite
- X = Porcentaje de tioglucósidos
- r = Coeficiente de correlación
- S = Error típico

Se observa también que la variedad número 4 cuyo contenido de tioglucósidos es mínimo, posee un buen porcentaje de proteína de manera que podría ser considerada una buena variedad. Dividiendo el contenido de tioglucósidos entre el porcentaje de proteína y tabulando los datos, tenemos la siguiente serie de cocientes:

VARIEDAD NUMERO	PORCENTAJE DE PROTEINA	PORCENTAJE DE TIOGLUCOSIDOS	COCIENTES
(1)	44.53	5.26	0.11812
(2)	41.19	4.70	0.11328
(5)	40.82	4.12	0.10093
(8)	41.18	4.09	0.09932
(3)	41.57	3.68	0.08853
(6)	36.91	3.51	0.09510
(7)	41.29	2.99	0.07241
(9)	38.97	2.53	0.06492
(4)	41.32	1.40	(mínimo) 0.03388

Es claro además que los porcentajes de proteína y tioglucósidos no conservan ninguna relación, así que, la progresión ascendente observada en la columna de los cocientes se debe a la introducción de una relación de orden definida en la serie de valores de tioglucósidos; estos cocientes obtenidos producen una falsa correlación con respecto a la columna de tioglucósidos; sin embargo, los cocientes mencionados servirán para definir un criterio de selección entre las diferentes variedades de colza.

CONCLUSIONES.

Respecto a la correlación obtenida entre aceite y tioglucósidos, sería arriesgado proponer alguna explicación del hecho, ya que

se necesitarían estudios más profundos en torno al fenómeno observado.

Se piensa que el azufre de metionina es precursor de la molécula de tioglucósido⁶, sucede también que la oxidación de este aminoácido, conduce al ciclo de los ácidos tricarbóxicos¹⁵, por otra parte los acilglucéridos almacenados en las semillas oleaginosas, pueden originar carbohidratos; todos estos hechos constituyen una información muy vaga respecto a la interacción real entre aceite y tioglucósidos.

Podría decirse mucho en relación al fenómeno anterior, pero todo lo que se diga quedará únicamente como hipótesis; sabemos que el estudio bioquímico de los tioglucósidos en la semilla de colza se encuentra en el inicio de su desarrollo¹², sin embargo, la importancia de las anteriores consideraciones radica en que nos permiten ver la necesidad de realizar investigaciones más profundas para llegar a conclusiones definitivas.

Por otra parte, los resultados obtenidos después de resolver las razones numéricas mencionadas en párrafos anteriores, sugieren la utilización de estos cocientes como un criterio de selección para las diferentes variedades de colza; es decir, el empleo de un tamiz preliminar basado únicamente en el análisis químico pero que evidentemente no invalida la necesidad de buscar un criterio biológico más preciso para la selección definitiva de una semilla ideal.

Se podría entonces pensar que la variedad cuyo cociente fuera mínimo es la de mejor calidad. El significado de la razón numéri

ca en cuestión puede expresarse con las siguientes palabras: "Es la cantidad de tioglucósido que le corresponde a cada unidad de porcentaje de proteína". Evidentemente que el límite mínimo será el número cero; esto significa que la mejor variedad de colza será aquella que no contenga tioglucósidos para un porcentaje de proteína dado.

Podría enfocarse el problema también utilizando los porcentajes con respecto a una ración, definiendo un nivel de proteína o de harina de colza y calculando los porcentajes respecto de la ración.

Las anteriores consideraciones pueden enunciarse de la siguiente manera: "Sean T_1 T_2 T_3 T_n , los porcentajes de tioglucósidos de diferentes variedades de colza, sean además P_1 P_2 P_n , los correspondientes porcentajes de proteína. El número mínimo obtenido por división de los valores de T y los respectivos números P, determina la mejor variedad de colza entre la serie de variedades en estudio".

Es importante recalcar que, algunas determinaciones posteriores no estuvieron de acuerdo con las predicciones, hechas por medio de la ecuación de regresión; por tanto, la utilización de esta ecuación, debe hacerse con las debidas reservas del caso. Sabemos que esta limitación se origina en la complejidad de los fenómenos estudiados por las ciencias naturales y es recomendable en cada oportunidad que se presente, hacer las confirmaciones necesarias.

De todos modos, el trabajo hecho para la incorporación de los resultados obtenidos en una ecuación matemática, es válido desde el punto de vista de ordenación del experimento realizado, pero-

debemos tomar en cuenta que si bien.....

".....gracias a la generalización, cada hecho observado nos permite prever otros en gran número, únicamente no debemos olvidar que solo el primero es cierto y que todos los otros son probables¹⁶".

B I B L I O G R A F I A

1. Appelquist L.A. y Joseffson E.J., Método para determinación cuantitativa de isotiocianatos y exazolidinetionas - en colza, J.Sci.Fd. Agric., 1967, 18, 510.
2. Ballester D. y Colaboradores, Composición química y calidad biológica de la proteína de colza, J.Sci.Fd. Agric., 1970, 21, 140.
3. Ballester D. y colaboradores, Un método para destoxificar harina de colza, J. Sci. Fd. Agric., 1970, 21, 143.
4. Finlayson A. J., Bhatti R. S. y Christ C. M., Diferencias de variedad y especie entre las proteínas de colza, Can. J. Bot., 1969, 47, 679.
5. Hughes M., Determinación de humedad y aceite en la semilla de colza, J.Sci. Fd. Agric., 1969, 20, 741.
6. Joseffson E., Contenido de glucosinolatos y composición de aminoácidos de la colza, J. Sci Fd. Agric., 1969, 21, 98.
7. Mc. Ghee J.E., Kirk L.D. y Mustakas G.C., Métodos para - determinación de tioglucósidos en mostaza, J. Am. Oil Chem. Soc., 1965, 42, 889.
8. Yougs G.C. y Wetter L.R, Microdeterminación de isotionatos y oxazolidinetionas en colza, J. Am. Oil Chem. Soc., - 1967, 44, 551.
9. Palafox de la B.A., Colza, Investigador del Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas, Chapingo, México. 1972.
10. Asociación Canadiense de la Colza, Boletín sobre la Harina de colza Canadiense, No. 16, Canadá Marzo, 1972.
11. Centro de Investigaciones Agrícolas de la Mesa Central, - Circular CIAMEC, No. 35, México, Agosto 1972.
12. Conferencia Internacional de la Ciencia, Tecnología y Mercado de la Colza y sus productos, Quebec, Canadá, Septiembre 1970.

13. Association of Official Agricultural Chemists, Official Methods of Analysis, Washington, (1970), 90.
14. Karlson P., Manual de Bioquímica Ed. Marín, S.A., Barcelona, (1967), 218.
15. Lehninger A. L., Bioquímica Ed. Omega, S.A. Barcelona - (1973), 462.
16. Poincaré H., Filosofía de la Ciencia, México, (1964) 4.

