

COMPONENTES VOLÁTILES DE LOS FRUTOS DE *Vasconcellea pubescens* A. DC. Y *Passiflora tripartita* var. *mollissima* (KUNTH) USANDO LA METODOLOGÍA HS-SPME-GC/MS

VOLATILE COMPOUNDS OF THE *Vasconcellea pubescens* A. DC. AND *Passiflora tripartite* var. *mollissima* (Kunth) FRUITS, USING HS-SPME-GC/MS

METHODOLOGY

Paco Noriega¹, Diana Calero¹, Christian Larenas¹, María Elena Maldonado¹ y
Paola Vita Finzi²

¹ Universidad Politécnica Salesiana, Centro de investigación y Valoración de la Biodiversidad CIVABI, Av. 12 de Octubre N24-22 y Wilson, Quito, Ecuador.

² Universidad de Pavia, Centro Interdipartimentale di Studi e Ricerche sull' Etnobiofarmacia CISTRE, Strada Nuova, 65 Pavia, Italia.

Autor para correspondencia: pnoriega@ups.edu.ec

Manuscrito recibido el 10 de noviembre de 2013. Aceptado, tras revisión, el 26 de noviembre de 2013.

Resumen

El presente trabajo tuvo como resultado el estudio de los componentes volátiles en dos variedades frutales altamente apreciadas como fuente alimenticia en Ecuador. En la especie *Vasconcellea pubescens* A. DC, se logró identificar al 92,65 % de sus componentes destacándose: etil hexanoato con el 44,211 %; etil butanoato con el 12,352 %; 1-octanol 9,142 % y el linalool con el 6,529 %. En *Passiflora tripartite* var. *mollissima* (Kunth), se identificó al 98,233 % de sus moléculas aromáticas destacándose: hexil butanoato 23,472 %; β -ocimeno (Z) 19,435 %; (S)-3,4-dimetil pentanol 17,709 %; y el hexil hexanoato 8,651 %.

Palabras claves: Componentes volátiles, *Vasconcellea pubescens* A. DC, *Passiflora tripartite* var. *mollissima*, HS-SPME, GC/MS.

Abstract

This work studied the volatile compounds in two kinds of fruit varieties in Ecuador, both highly-prized food sources. In the *Vasconcellea pubescens* A. DC species, 92.65 % of its components were identified, to highlight: 44.211 % of ethyl hexanoate; 12.352 % of ethyl butanoate; 9.142 % of 1-octanol; and 6.529 % of linalool. In *Passiflora tripartite* var. *mollissima* (Kunth), 98.233 % of its aromatic molecules were identified, to highlight: 23.472 % of hexyl butanoate; 19.435 % of β -ocimene (Z); 17.709 % of (S)-3,4-dimethyl pentanol; and 8.651 % of hexyl hexanoate.

Keywords: Volatile compounds, *Vasconcellea pubescens* A. DC, *Passiflora tripartite* var. *mollissima*, HS-SPME, GC/MS.

Forma sugerida de citar: Noriega, P., D. Calero, C. Larenas, M. Maldonado y P. Vita. 2014. **Componentes volátiles de los frutos de *Vasconcellea pubescens* A. DC. y *Passiflora tripartita* var. *mollissima* (Kunth) usando la metodología HS-SPME-GC/MS.** La Granja: Revista de Ciencias de la Vida. Vol. 19(1): 5-11. ISSN: 1390-3799.

1. Introducción

Vasconcellea pubescens A. DC. y *Passiflora tripartita var. mollissima* (Kunth), son dos especies frutales nativas del Ecuador (Morales y Duque, 1987; Segura et al., 2003). Sus frutos son usados en la alimentación de los pobladores en los países andinos. En Ecuador a *V. pubescens* se la conoce con el nombre común de chamburo, mientras que a *P. tripartita* se la denomina taxo.

En ambas especies se han realizado diversos estudios para conocer los componentes orgánicos presentes en sus frutos. En *V. pubescens* se han estudiado a los componentes de naturaleza fenólica, destacándose la queracetina, rutina y manghaslina, adicionalmente se ha estudiado su actividad antioxidante (Simirgiotis et al., 2009). Otros estudios se han ejecutado para conocer a los azúcares y ácidos orgánicos presentes, encontrándose sacarosa en mayor cantidad y en pequeñas cantidades inositol y sorbitol; los ácidos orgánicos presentes son málico y cítrico (Silva et al., 1985).

En lo referente a su composición aromática se tienen tres trabajos, el primero que usa la técnica GC/MS, extrayendo del fruto los componentes aromáticos con diclorometano, y que muestra como componentes mayoritarios al etil butirato, butano, etil acetato, metil butirato y butil acetato (Morales y Duque, 1987). El segundo estudio se encuentran sustancias como: etil 3-mercaptopropionato, etil 4-hidroxibutanoato, etil 4-acetoxibutanoato, metil (E)-2-octenoato, metil (E)-3-octenoate, butil, hexil (E)-2-butenoato, butil 2-furoato y el butil nicotinoato (Idstein et al., 1985). Finalmente un tercer ensayo identifica como compuestos mayoritarios a: etil acetato, metil butanoato y butil acetato, como los más abundantes (Balbontín et al., 2007).

En *P. tripartita*, se han ejecutado estudios para identificar a los flavonoides del fruto entre los que se destacan orientina, vitexina, vicenina y schaftosido (Simirgiotis et al., 2013); otro estudio desataca la identificación de un flavonoide derivado de la orientina (Ramos et al., 2010). Las hojas de la planta contienen orientina, isoorientina, vitexina, isovitexina, swertisina, y 2-vicenina Zucolotto et al. (2012). Se tienen varios estudios de composición volátil en una especie emparentada, la *Passiflora edulis* conocida

mundialmente como la fruta de la pasión o maracuyá (Jordan et al., 2002; Heusinger y Mosand, 1984).

Se puede apreciar que en los estudios de componentes volátiles, en ninguna de las frutas se ha experimentado con un proceso de espacio de cabeza y micro extracción en fase sólida (HS-SPME), como metodología de extracción previa al análisis GC/MS.

La Técnica *Headspace solid-phase microextraction-Gas chromatography/mass spectrometry* HS-SPME-GC/MS es ampliamente utilizada para la identificación de los componentes volátiles en diversas matrices procesadas o no entre las que se destacan: frutos (Mota et al., 2012), alimentos diversos (Balasubramanian y Panigrahi, 2011), vinos (De la Calle et al., 1998), aceites esenciales (Hashemi et al., 2009), e inclusive análisis ambientales de compuestos volátiles como VOCs y pesticidas (Rodrígues M. Reyes, 2005; Dermietzel y Strenge, 1999).

La Técnica de micro extracción en fase sólida (SPME) combinada con la generación de vapor en espacio de cabeza (HS) es una innovación analítica que facilita la extracción de componentes volátiles, empleando pequeñas fibras absorbentes que capturan a las moléculas volátiles en fase de vapor dando como resultado tiempos breves de extracción, no interferencia de otro tipo de moléculas y un casi inexistente uso de solventes, facilitando el proceso extractivo (Pawlizyn, 2002). La extracción se hace en caliente provocando la evaporación de los componentes volátiles, luego se pone en contacto al vapor generado con la microfibra por varios minutos. Posteriormente en el inyector del gas cromatógrafo se introduce la microfibra y se deja que se desorben las moléculas por algunos minutos a una elevada temperatura, para finalmente inyectar en la columna cromatográfica (Figura 1).

2. Materiales y métodos

2.1 Material vegetal

Los frutos de *V. pubescens*, fueron recolectados en una propiedad privada del norte de Quito; los de *P. tripartita* se adquirieron en el mercado central de la ciudad de Quito.

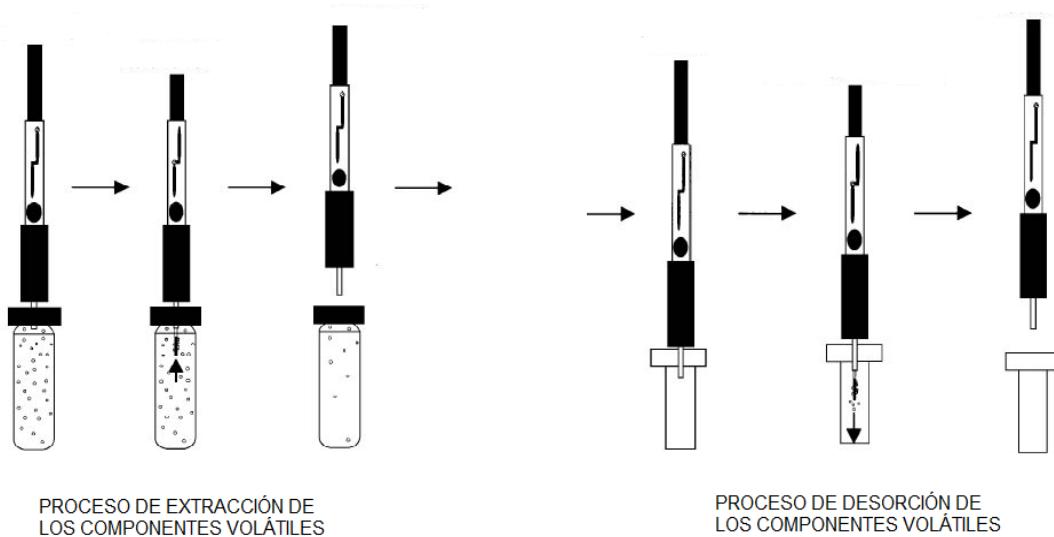


Figura 1. Proceso de Extracción-Desorción de compuestos volátiles.

2.2 Extracción y análisis HS-SPME-GC/MS

Se tomaron 2 gramos del fruto lavado y se colocaron en un vial cerrado junto con 10mL de agua. Para la extracción de los componentes aromáticos se usaron fibras SPME marca Supelco de poly (dimetilsiloxano)/divinilbenceno, el sistema se calentó hasta ebullición y se puso en contacto la fibra y el vapor generado en espacio de cabeza por 20 minutos. Para la desorción de los componentes se colocó la fibra en el inyector del GC por 5 minutos a una temperatura de 220°C, para posteriormente dar la orden al equipo para iniciar el análisis.

Para la separación y análisis de los componentes se empleó un equipo de cromatografía gaseosa marca Varian modelo 3900 acoplado a un espectrómetro de masas Varian modelo Saturn 2000 que opera con ionización electrónica. La columna empleada fue una Varian FactorFour VF-5ms (5% phenyl, 95% dimethylpolysiloxane, 0,25mm, 30m, 0,10µm).

Como gas transportador se utilizó He a un flujo de 1mL/min; se inyectó en modalidad split: 70. Las condiciones en la columna fueron: se inicia a 40°C por un tiempo de 2 minutos, se eleva la temperatura hasta 180°C a una velocidad de 5°C/min, para posteriormente alcanzar los 220°C a una velocidad de 10°C/min, dejando finalmente a esa temperatu-

ra por tres minutos, el tiempo total de análisis fue de 38 minutos.

Los compuestos fueron identificados por comparación con la base de datos NIST/02, y verificación en la mayoría de los compuestos de su índice de retención teórico (Adams, 2009).

3. Resultados

Para *Vasconcellea pubescens* A. DC, fueron detectados un total de 38 compuestos, se identificaron a 20 de ellos, lo que equivale al 92,65 % (Tabla 1). Los compuestos más abundantes identificados son: el hexanoic acid, ethylester; butanoic acid, ethylester; 1-octanol y el linalol (Figura 2).

Para esta variedad frutal se encontró que los componentes mayoritarios son los ésteres en un 69,432 %, seguido de los alcoholes en un 19,186 %, ácidos en un 2,670 %, hidrocarburos en un 0,780 %, cetonas en un 0,319 %, y aldehídos en un 0,144 %.

Para *Passiflora tripartita* var. *mollissima*, fueron detectados 20 compuestos e identificados 17, que equivale al 98,233 % (Tabla 2). Las principales moléculas identificadas fueron: butanoic acid, hexylester; ocimene Z; 1-pentanol 2,3-dimethyl; hexanoic acid, hexylester (Figura 3).

Tabla 1. Compuestos volátiles presentes en *Vasconcellea pubescens* A. DC.

Nº	Tiempo de retención (min)	Nombre del compuesto	Percentaje	Índice de retención	Grupo funcional
1	2,369	2-butanona, 3 hidroxi -	0,319		Cetona
2	4,925	Etil butanoato	12,352	802	éster
3	6,464	Etil 2 butenoato	4,328		éster
4	6,739	NI	0,428		
5	7,374	Etil ciclobutano	0,780		hidrocarburo
6	8,083	NI	0,156		
7	9,726	NI	0,509		
8	10,662	Benzaldehido	0,144	952	aldehído
9	11,508	Acido hexanoico	2,670	967	ácido
10	11,767	Etil hexanoato	44,211	997	éster
11	12,817	NI	0,432		
12	13,294	Etil 2 hexenoato	0,586	1038	éster
13	13,72	NI	0,406		
14	14,19	1-octanol	9,142	1063	alcohol
15	14,699	linalol oxido	0,272	1067	alcohol
16	14,809	p-isopropenil tolueno	0,124		
17	14,876	Etil sorbato	0,462	1092	éster
18	14,978	NI	0,154		
19	15,089	Linalol	6,529	1095	alcohol
20	15,962	3 etil hidroxihexanoato	0,562	1121	éster
21	17,313	Etil benzoato	1,908	1169	éster
22	17,945	Etil octanoato	4,478	1196	éster
23	18,356	NI	0,229		éster
24	18,898	Citronelol	0,460	1223	
25	20,178	NI	0,486		alcohol
26	21,497	metil geranato	0,115	1322	
27	21,622	NI	0,316		éster
28	22,228	NI	0,122		
29	22,921	NI	0,114		
30	23,394	etil decanoato	0,430	1395	
31	23,749	NI	0,348		éster
32	23,9	NI	1,614		
33	24,487	NI	0,455		
34	25,103	NI	0,164		
35	25,421	NI	0,157		
36	25,996	NI	0,128		
37	26,201	hidroxytolueno butilato	2,782	1514	
38	29,491	NI	1,126		alcohol
		ID	92,65 %		

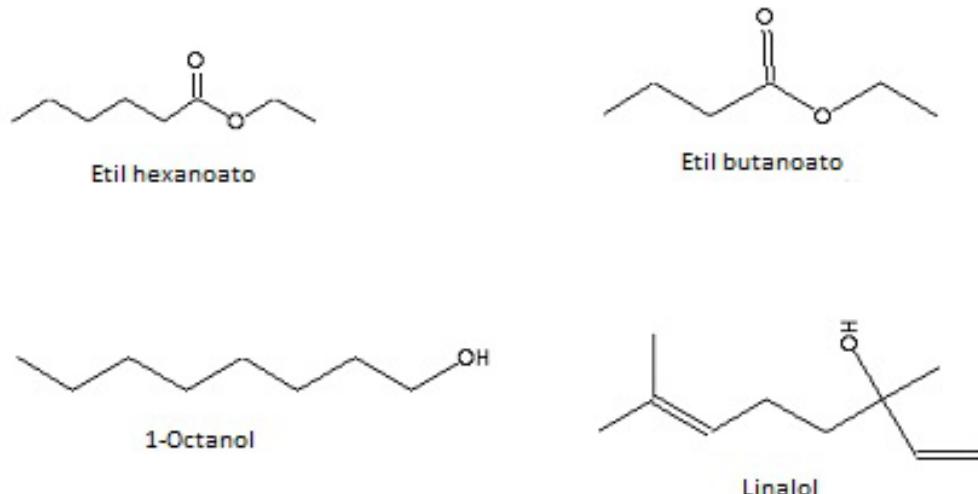


Figura 2. Principales moléculas volátiles de *Vasconcellea pubescens* A. DC.

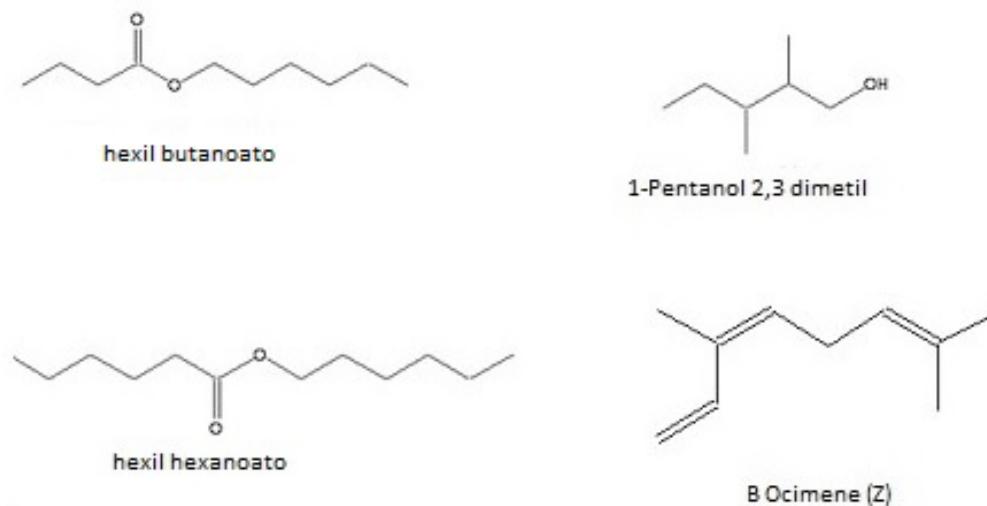


Figura 3. Principales moléculas volátiles de *Passiflora tripartita* var. *Mollissima*.

Tabla 2. Compuestos volátiles presentes en *Passiflora tripartita* var. *Mollissima*.

Nº	Tiempo de retención (min)	Nombre del compuesto	Percentaje	Índice de retención	Grupo funcional
1	4,554	Hexanal	0,809	801	Aldehído
2	4,986	Butil acetato	2,0642	807	Éster
3	6,933	(S)-3,4-dimetil pentanol	17,709		Alcohol
4	11,304	Butil butanoato	0,627	993	Éster
5	11,849	hexil acetato	4,992	1007	Éster
6	12,61	-phellandreno	0,639	1029	Monoterpeno
7	12,947	-ocimeno (Z)	19,435	1032	Monoterpeno
8	13,815	1-octanol	3,718	1063	Alcohol
9	14,042	NI	0,216		
10	14,307	1,3,8 -p-mentatrieno	2,731	1108	Monoterpeno
11	15,375	NI	1,262		
12	15,559	ocimeno neo allo	1,360	1144	monoterpeno
13	15,635	2,6-dimetil-1,3,5,7-octatetraeno E,E	4,533		monoterpeno
14	15,935	alfa-Pironeno	4,270		monoterpeno
15	17,434	hexil butanoato	23,472	1191	éster
16	17,685	-terpineol	0,945	1199	alcohol
17	18,877	hexil-n-valerato	0,349		éster
18	18,947	hexil 2-E-butanoato	1,929	1238	éster
19	21,332	NI	0,288		
20	22,77	hexil hexanoato	8,651	1382	éster
		ID	98,233		

En esta variedad frutal tenemos que los componentes más abundantes son los ésteres en un 42,084 %, los alcoholos en un 18,654 %, los monoterpenos en un 32,968 % y los aldehídos en un 0,809 %.

4. Conclusiones

En el caso de las dos variedades frutales en estudio, ha sido posible tener una elucidación de sus estructuras en porcentajes mayores al 90 %, lo que hace posible interpretar químicamente el aroma y sabor de los mismos. Por otra parte el uso del sistema de micro extracción en fase sólida facilita la extracción de aquellos componentes de interés por su aromaticidad, sin interferencia de otro tipo de compuestos presentes.

Referencias

Adams, R. 2009. **Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry**. AlluredBooks, Carol Stream, Illinois, 4 edición.

Balasubramanian, S. y S. Panigrahi. 2011. **Solid-phase microextraction (spme) techniques for quality characterization of food products: A review**. Food Bioprocess Technology, 4: 1–26.

Balbontín, C., E. Gaete, M. Vergara, R. Herrera y M. Moya. 2007. **Treatment with 1-mcp and the role of ethylene in aroma development of mountain papaya fruit**. Postharvest Biology and Technology, 43: 67–77.

- De la Calle, G., R. Manfred, D. Klaus, H. Christian, B. Christine y F. Karl-Heinz. 1998. Use of solid-phase microextraction-capillary-gaschromatography (spme-cgc) for the varietal characterization of wines by means of chemometrical methods. *Fresenius J Anal Chem*, 360: 784–787.
- Dermietzel, J. y G. Strenge. 1999. Determination of voc contamination in borehole sediments by headspace-spme-gc analysis. *Fresenius J Anal Chem*, 364: 645–647.
- Hashemi, P., M. Shamizadeh, A. Badiei, A. R. Ghiasvand y K. Azizi. 2009. Study of the essential oil composition of cumin seeds by an amino ethyl-functionalized nanoporous spme fiber. *Chromatographia*, 70(7/8): 1147–1151.
- Heusinger, G. y A. Mosand. 1984. Chiral sulphur-containing aromatic substances from the yellow passion fruit (*passiflora edulis f. flavicarpa*). an account of the enantiomers and absolute configuration. *Tetrahedron Letters*, 25(5): 507–510.
- Idstein, H., T. Keller y P. Schreier. 1985. Volatile constituents of mountain papaya (*carica candamarcensis*, syn. *c. pubescens* lenne et koch) fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 33(4): 663–666.
- Jordan, M., K. Goodner y P. Shaw. 2002. Characterization of the aromatic profile in aqueous essence and fruit juice of yellow passion fruit (*passiflora edulis sims f. flavicarpa degner*) by gc-ms and gc/o. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(6): 1523–1528.
- Morales, A. L. y C. Duque. 1987. Aroma constituents of the fruit of the mountain papaya (*Carica pubescens*) from Colombia. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 35(4): 538–540.
- Morales Astudillo, A. R. y M. N. Morales Palacio. 2006. Interspecific cross breeding in *Vasconcellea*. (Special issue: Biodiversity and cultural diversity in the Andes and Amazon 2: forest conservation strategies). *Lyonia*, 10(1): 115–122.
- Mota, L. M., A. Aguiar, I. Ferreira y P. Guedes de Pinho. 2012. Volatile profiling of kiwifruits (*actinidia deliciosa* 'hayward') evaluated by hs-spme and gc-it/ms: Influence of ripening, training system and storage. *Food and Bioprocess Technology*, 8(5): 3115–3128.
- NIST/02. Mass spectral library. United States Government.
- Pawliszyn, J. 2002. Solid phasemicroextraction. En: Issaq (Ed.), *A century of separation science*, págs. 399–419, Marcel Dekker Inc, New York.
- Ramos, F., L. Castellanos, C. López, L. Palacios, C. Duque, R. Pacheco y A. Guzmán. 2010. An orientin derivate isolate from *passiflora tripartita* var. *mollissima*. *Latin American Journal of Pharmacy*, 29(1): 141–143.
- Rodrígues M. Reyes, S. R., V. Rehder. 2005. An spme-gc-ms method for determination of organochlorine pesticide residues in medicinal plant infusions. *Chromatographia*, 61(5/6): 291–297.
- Segura, S., G. C. d'Eeckenbrugge, L. Lopez, M. Grum, Guarino y L. Mapping. 2003. The potential distribution of five species of *passiflora* in andean countries. *Genetic Resources and Crop Evolution*, 50(6): 555–566.
- Silva, C., F. Fuentes, V. Cienfuegos y L. A. Lizana. 1985. Sugars and constituent acids and their changes during ripening of mountain pawpaws (*Carica candamarcensis* Hook f.). *Proceedings of the Tropical Region*. American Society for Horticultural Science, 24: 97–102.
- Simirgiotis, M., S. H. G., J. Borquez y E. Kennelly. 2013. The *passiflora tripartita* (banana passion) fruit: a source of bioactive flavonoid c-glycosides isolated by hsccc and characterized by hplc-dad-esi/ms/ms. *Molecules*, 18(2): 1672–1692.
- Simirgiotis, M., G. Schmeda-Hirschmann, J. Bórquez y E. Kennelly. 2009. Identification of phenolic compounds from the fruits of the mountain papaya *vasconcellea pubescens* a. dc. grown in chile by liquid chromatography-uv detection-mass spectrometry. *Food Chemistry*, 115(2): 775–784.
- Zucolotto, S., s. C. Fagunde, F. Reginatto, F. Ramos, L. Castellanos, C. Duque y E. Schenkel. 2012. Analysis of c-glycosil flavonoids from south american *passiflora* species by hplc-dad and hplc-ms. *Phytochem Analysis*, 23: 239–239.