

Rev. Colomb. Quím., 2011, 40(2): 185-200

DETERMINACIÓN DE ALGUNOS METABOLITOS SECUNDARIOS EN TRES MORFOTIPOS DE COCONA (*Solanum sessiliflorum* Dunal)

DETERMINATION OF SOME SECONDARY METABOLITES IN THREE ETHNOVARIETIES OF COCONA (*Solanum sessiliflorum* Dunal)

DETERMINAÇÃO DE ALGUNS METABOLITOS SECUNDÁRIOS EM TRÊS MORFOTIPOS DE CUBIU (*Solanum sessiliflorum* Dunal)

Juliana E. C. Cardona J.^{1,2}, Luis E. Cuca S.^{1,3}, Jaime A. Barrera G.²

Recibido: 03/06/11 – Aceptado: 22/06/11

RESUMEN

Se determinó la presencia y la estructura (mediante el uso de técnicas espectroscópicas y cromatográficas) de algunos metabolitos secundarios en tres morfotipos del fruto de cocona (*Solanum sessiliflorum* Dunal; Solanaceae) cultivados en el departamento del Guaviare. Se destacó la presencia de ácido *p*-cumárico, ácido *p*-hidroxidihidrocumárico, naringenina, salicilato de metilo, hidrocarburos de cadena larga, ácidos grasos y sus ésteres metílicos y etílicos. Algunos de estos compuestos se acumulan únicamente en el epicarpio de la fruta. La comparación de metabolitos volátiles permitió establecer diferencias químicas entre los tres morfotipos de la fruta.

Palabras clave: *Solanum sessiliflorum*, Solanaceae, frutos amazónicos.

ABSTRACT

Presence and structure (by using spectroscopic and chromatographic) of some secondary metabolites in three cocona morphotypes (*Solanum sessiliflorum* Dunal, Solanaceae) grown in the Guaviare department were established. They contain *p*-coumaric acid, *p*-hydroxidihydrocumaric acid, naringenin, methyl salicylate, fatty acids and their methyl and ethyl esters. Some of these compounds are accumulated only in the fruit exocarp. Comparison of volatile metabolites allowed to establish chemical differences between the three fruit morphotypes.

Key words: *Solanum sessiliflorum*, Solanaceae, amazonian fruits.

1 Departamento de Química, Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, carrera 30 45-03, Bogotá D.C., Colombia.

2 Grupo Frutales Promisorios de la Amazonia. Instituto Amazónico de Investigaciones Científicas Sinchi. Cl. 20 5-44 Bogotá.

3 lecucas@unal.edu.co

RESUMO

Determinou-se a presença e a estrutura (usando espectroscópicos e cromatográficos) de alguns metabolitos secundários em três morfotipos de cocona (*Solanum sessiliflorum* Dunal, Solanaceae) cultivados no departamento de Guaviare. Eles contém ácido *p*-cumárico, ácido *p*-hidroxidihidrocumárico, naringenina, salicilato de metila, ácidos graxos e seus ésteres metílicos e etílicos. Alguns desses compostos são acumulados apenas no exocarpo do fruto. Comparação de metabolitos voláteis nos permitiu estabelecer diferenças químicas entre os três morfotipos da fruta.

Palavras-chave: *Solanum sessiliflorum* Dunal, Solanaceae, frutas amazônicas.

INTRODUCCIÓN

La cocona (*Solanum sessiliflorum* Dunal; Solanaceae) es una especie nativa del trapezio amazónico. Sus frutos, al igual que otros del género *Solanum*, exhiben una diversidad morfológica que guarda correspondencia con la variabilidad en los cambios de hábitat y ecología, así como con el proceso de domesticación de la especie (1); sin embargo, poco se conoce sobre su composición química y las implicaciones que sobre esta tiene la morfología del fruto.

El nombre vulgar del la fruta es cocona, topiro o cubiu. Se reconoce como una especie endémica cultivada por nativos y colonos en los arreglos agroforestales y chagras en sus sitios de asentamiento (2-3), lo cual la constituyó en un alimento tradicional de esta zona. Es reconocida por su refrescante sabor y por las propiedades

medicinales que etnobotánicamente se le atribuyen, las cuales van desde su uso tópico para sanar quemaduras y eliminar algunos parásitos hasta su ingestión para el control de los niveles de glucosa, colesterol y ácido úrico en la sangre (3-6).

Los estudios realizados sobre la química de la especie se limitan al reporte de metabolitos volátiles y no diferencian las variaciones en la composición química entre los diferentes morfotipos de la fruta (7), lo cual se convierte en un obstáculo para la adopción de descisiones técnicas en su aprovechamiento integral. Este problema podría resolverse estudiando la complejidad del patrón de metabolitos secundarios en los tres morfotipos de la fruta, ya que estos son considerados caracteres adaptativos que dependen directamente de diversos factores biológicos y se han ido diversificando durante la evolución y la selección natural (8-10).

En este contexto el presente estudio pretendió fundamentalmente diferenciar tres variedades de cocona (*Solanum sessiliflorum* Dunal) cultivadas en el municipio de San José del Guaviare (Guaviare –Colombia), denominadas morfotipos ovalado, redondo pequeño y redondo grande, mediante la determinación de algunos de los metabolitos secundarios presentes en frutos maduros de la especie en cuestión. La finalidad es contribuir al estudio fitoquímico de la especie para promover en fruticultores y procesadores de frutas de la región amazónica colombiana la adopción de estrategias para el aprovechamiento sostenible de las propiedades intrínsecas de la cocona en el sector agroindustrial.

MATERIALES Y MÉTODOS

Instrumentos

Los espectros ultravioleta fueron obtenidos en un espectrofotómetro Beckman® Coulter DU-640. Los análisis de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas fueron realizados en un cromatógrafo de gases (HP 7890A), equipado con un detector de masas selectivo (MSD HP 5975C), inyector split/splitless (relación 1:30) y librería de espectros de masas NIST® 0,8. Los espectros de masas (EI, 70 eV) y los cromatogramas reconstruidos fueron obtenidos por escaneo automático en el rango de masas m/z 40-350 a 3,5 scans s^{-1} . Para el caso de los metabolitos fijos aislados, la separación se llevó a cabo en una columna capilar DB-1 MS (60 m x 250 μm x 0,25 μm), usando como gas de arrastre He con una cabeza de presión de 6,64 psi y una velocidad de flujo lineal de 0,7 mL min^{-1} . La temperatura en el horno del cromatógrafo de gases fue 105 °C (1 min). Las temperaturas de la cámara de ionización y la línea de transferencia fueron 150 y 230 °C respectivamente. Los espectros de infrarrojo de las mezclas y compuestos aislados fueron tomados en película sobre una celda de KBr, usando un espectrómetro Shimadzu® Prestige 21. La comparación de los extractos etanólicos de cada morfotipo y la determinación de la presencia de los metabolitos fijos aislados en cada uno de ellos se realizó en un instrumento CLAE- DAD Merck-Hitachi® D-7000, equipado con detector de arreglo de diodos L-4500, una bomba inteligente L-6200A y una interfase L-6000A.

Reactivos

Se usaron en la separación cromatográfica acetato de etilo (AcOEt), éter de petróleo (EdP), cloroformo ($CHCl_3$), metanol (MeOH), acetona (Me_2CO), ácido acético (CH_3COOH) y ácido fórmico ($CHOOH$) grado analítico. El etanol (EtOH) usado en la extracción por maceración fue grado analítico al 96%. El MeOH usado en cromatografía instrumental fue grado CLAE. Se empleó metanol deuterado (CD_3OD) para la disolución de la muestra para registrar los espectros RMN 1H , RMN ^{13}C .

La cromatografía en capa delgada (CCD) fue llevada a cabo en cromatofolios de gel de sílice 60 F₂₅₄ de 0,3 mm de espesor. La cromatografía líquida al vacío (CLV) se realizó usando como soporte gel de sílice 60 HF₂₅₄ (5-40 μm) para CCD. Las separaciones cromatográficas en columna (CC) se realizaron empleando gel de sílice 60 (70 - 230 mesh), Sephadex® LH-20 y gel de sílice 60 (230 - 400 mesh) para cromatografía en columna flash. El control de pureza se efectuó en CCD, revelando con luz UV, vainillina en ácido fosfórico y vapores de yodo (11-12).

Material vegetal

El estudio se llevó a cabo en frutos provenientes de cultivos ubicados en la vega del río Guaviare en el municipio de San José del Guaviare (Colombia). Un ejemplar reposa en el Herbario Amazónico Colombiano con el número COAH66223. El área se caracteriza por una altitud de 214 m sobre el nivel del mar, una temperatura promedio anual de 26,0 °C, una temperatura mínima de 19,5 °C y una máxima de 33,4 °C. La humedad relativa

del sitio oscila entre 60 y 98% de acuerdo con la época del año, debido a la cercanía del sitio de cultivo al río. La pluviosidad promedio anual oscila de 2600 a 3100 mm. Es importante destacar que la fertilidad de las zonas denominadas vegas de río de la región amazónica y, por tanto, la cantidad de minerales disponibles en el suelo se ven afectadas por el transporte de sedimentos, debido a los cambios en el caudal del río. Fueron colectados aproximadamente 4 kg de frutos maduros de los morfotipos ovalado, redondo pequeño y redondo grande, a los cuales se les separó el epicarpio y el mesocarpio con el fin de establecer una correlación química entre las partes de cada uno de los morfotipos. Antes de la preparación de los extractos, ambos organelos fueron liofilizados y molidos.

Extracción y aislamiento

Aproximadamente 1 kg de cada material vegetal fue sometido a extracción por maceración usando como disolvente etanol al 96%. Se escogió el extracto del epicarpio del morfotipo ovalado como punto de partida para la purificación de metabolitos fijos usando como criterio de selección el perfil cromatográfico en capa fina y el peso de cada uno de los extractos. Mediante CLV, 15 g de extracto etanólico del epicarpio del morfotipo ovalado fueron sometidos a fraccionamiento. La muestra fue eluida con disolventes en orden creciente de polaridad: EdP, CHCl_3 , AcOEt y MeOH. Se obtuvieron 21 fracciones, reunidas en 12 de ellas (F1 a F12) según el control por CCD.

Se continuó con la separación de la fracción F4 (134 mg) mediante CC, usando un sistema de elución de polaridad cre-

ciente, iniciando con una mezcla CHCl_3 :MeOH:CHOOH en relación 9:1:0,03; obteniendo 20 fracciones (F4,1 a F4,20), de las cuales se seleccionaron para purificación las fracciones F4,6 (27 mg) y F4,9 (8 mg) según su perfil en CCD. La fracción F4,6 se separó por CC con gel de sílice 60 usando una mezcla de CHCl_3 :MeOH:CHOOH en relación 8:2:0,03 como sistema de elución; posteriormente, se purificó por CC usando como fase estacionaria Sephadex LH-20® y MeOH como sistema de elución. Así se logró purificar el compuesto C1 (3 mg). La fracción F4,9 se llevó a purificación mediante CC con sílica gel 60 usando como sistema de elución una mezcla CHCl_3 :MeOH:CHOOH en relación 8:2:0,03; así se logró aislar la mezcla C2 (7 mg). Se determinó la estructura de los componentes de C1 y C2 mediante el uso de técnicas espectroscópicas tales como RMN ^1H , RMN ^{13}C , CG-EM, IR, UV-Vis.

Análisis comparativo

Aproximadamente 5 mg de los extractos etanólicos del epicarpio y del mesocarpio de los morfotipos ovalado, redondo pequeño y redondo grande fueron disueltos en 1 mL de MeOH y filtrados a través de una membrana PTFE de 0,45 μm de diámetro de poro, antes de su análisis por CLAE -DAD. La separación se llevó a cabo en una columna BioRad® RPX-318 (4,5 x 250 mm, 5 μm) mediante una modificación del método propuesto por Gómez-Romero *et al.* (10), para lo cual se usó como sistema de elución una mezcla de MeOH (A) y una solución de CH_3COOH al 1% (B) en agua MilliQ, con un gradiente de elución de (B) desde 100% hasta 60% (0 a 70 min) a un flujo de 1 mL min^{-1} . La detección se realizó en

el rango entre 210 y 700 nm. Con el fin de determinar el tiempo de retención, fueron analizados 1 mg de C1 y C2 en las mismas condiciones cromatográficas; de esta manera se logró establecer su presencia en cada uno de los extractos evaluados.

La determinación de la presencia de otros compuestos en los tres morfotipos de cocona se realizó mediante microextracción en fase sólida (MEFS) en modo "headspace" según la metodología propuesta por Fajardo-Oliveros (13). La detección de los compuestos se llevó a cabo en el equipo de CG-EM, usando para caracterizarlos la comparación con bases de datos especializadas (14) del Índice de Kovats y el espectro de masas obtenido. La separación de los compuestos extraídos se produjo en una columna capilar RTX-5MS (60 m x 250 μm x 0,25 μm), usando como gas de arrastre He, con una cabeza de presión de 6,88 psi y una velocidad de flujo lineal de 0,5 mL min^{-1} . La temperatura fue programada desde 50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) hasta 220 $^{\circ}\text{C}$ (0 min) a una velocidad de calentamiento de 4 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, seguido por un calentamiento hasta 280 $^{\circ}\text{C}$ (4 min) a una velocidad de calentamiento de 8 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Para el análisis estadístico de los datos obtenidos se utilizó el software SPSS®, versión 19 de IBM®.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La sustancia C1 fue determinada como 4',5,7-trihidroxi-flavanona, comúnmente conocida como naringenina (Figura 1).

La determinación estructural se hizo por comparación de los datos espectroscópicos obtenidos (RMN ^1H , RMN ^{13}C (Tabla 1), DEPT 135, COSY, HMBC, HMQC, CG-EM, IR, UV-Vis) con los reportados en la literatura (15-16). Este compuesto fenólico ha sido aislado de diversas especies de angiospermas (17), particularmente del epicarpio de diversas frutas, entre estas el tomate (Solanaceae) (18-19) y el tamarindo (Fabaceae) (20).

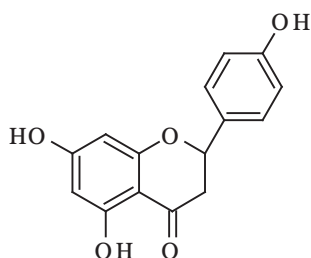


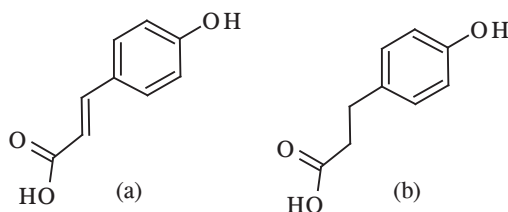
Figura 1. C1 –naringenina (configuración relativa).

Teniendo en cuenta las integraciones obtenidas en RMN ^1H , la duplicidad de señales en el espectro de RMN ^{13}C y el perfil cromatográfico en CG-EM y CLAE-DAD de C2 se determinó que es una mezcla compuesta principalmente por dos derivados del ácido cinámico provenientes de la ruta metabólica del ácido shikímico: ácido *p*-cumárico (a) y ácido *p*-hidroxidihidrocumárico (b) (Figura 2), en una relación 48:52, respectivamente (calculado como la relación entre la integración de las señales δ 7,40 y δ 7,05).

Tabla 1. Datos espectroscópicos de RMN (400 MHz CD₃OD) de C1 aislada del epicarpio del morfotipo ovalado de cocona

C	δ_H	δ_C	DEPT 135	HMBC	δ_H^*	δ_C^*
2	5,34 (dd <i>J</i> 2,8 Hz 12,8 Hz)	79,5	CH	7,32; 3,12	5,42	80,5
3	H _a 3,12 (dd <i>J</i> 12,8 Hz 17,1 Hz)	44,1	CH ₂		3,17	44,0
3	H _b 2,70 (dd <i>J</i> 2,9 Hz 17,1 Hz)	44,1	CH ₂		2,71	44,0
4		197,0	C	2,69;3,12		197,8
5		165,3	C			165,8
6	5,89 (d <i>J</i> 2,0 Hz)	97,1	CH		5,95	97,4
7		168,4	C			167,9
8	5,87 (d <i>J</i> 2,0 Hz)	96,2	CH		5,95	96,4
9		164,9	C			164,9
10		103,3	C	5,89; 5,87		103,7
1'		131,4	C	6,82		131,3
2' y 6'	7,32 (d 2H <i>J</i> 8,5 Hz)	129,1	CH	5,34	7,38	129,6
3' y 5'	6,82 (d 2H <i>J</i> 8,5 Hz)	116,4	CH		6,89	116,7
4'		159,1	C	7,32; 6,82		159,2

*Reportados en la literatura (15)

**Figura 2.** C2 a) ácido *p*-cumárico; b) ácido *p*-hidroxidihidrocumárico.

Su determinación estructural se logró por comparación con la literatura (21, 22) de los datos espectroscópicos obtenidos (Tabla 2) y el análisis de la mezcla por CG-EM, lo que permitió establecer su peso molecular (164 uma para el ácido *p*-cumárico y 166 uma para el ácido *p*-hi-

droxidihidrocumárico). Los ácidos *p*-cumárico y *p*-hidroxidihidrocumárico han sido aislados previamente a partir de diversas especies vegetales no solo en forma libre, sino también esterificados con otros compuestos; por ejemplo, azúcares (glicosidados) (17, 23).

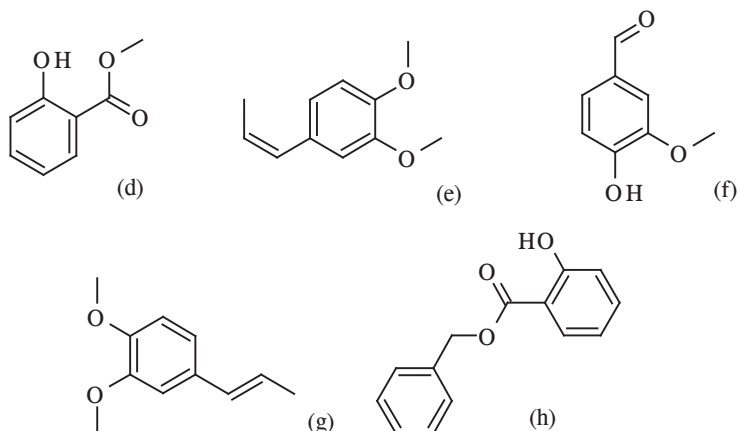


Figura 3. Compuestos fenólicos determinados mediante MEFS: salicilato de metilo d), *cis*-metil isoeugenol e), vainillina f), *trans*-metil isoeugenol g) y 2-hidroxi-benzoato de bencilo h).

Tabla 2. Datos espectroscópicos de RMN (400 MHz CD₃OD) de la mezcla C2 aislada del epicarpio del morfotipo ovalado de cocona

Compuesto	C	δ_H	δ_C	DEPT 135	HMBC	δ_H^*	δ_C^*
C2(a)	1		127,4	C	6,77; 6,38		
	2 y 6	7,40 (d 2H $J=8.5$)	130,6	CH	7,44	7,42	
	3 y 5	6,77 (d 2H $J=8.5$)	116,8	CH	6,77	6,83	
	4		160,3	C	7,40		
	7	7,44 (d 1H. $J=15.8$)	141,8	CH	7,40	7,62	
	8	6,38(d 1H $J=15.7$)	118,4	CH		6,30	
C2(b)	9		169,2	C	6,38; 7,44		
	1		131,2	C	7,05; 6,72; 3,45		133,6
	2 y 6	7,05 (d 2H $J=8,4$)	130,8	CH	2,75; 3,45	7,03	130,1
	3 y 5	6,72 (d 2H $J=8,4$)	116,2	CH	6,72; 7,05	6,70	116,2
	4		157,0	C	7,05		156,1
	7	3,45 (t 2H $J=7,4$)	31,2	CH ₂		2,79	31,7
8	2,75 (t 2H $J=7,4$)	35,9	CH ₂		2,48	38,6	
9		170,1	C	3,45		179,1	

*Reportados en la literatura (21.22)

El estudio fitoquímico comparativo llevado a cabo mediante CLAE-DAD (Figuras 4 y 5), realizado para establecer la presencia o ausencia de los metabolitos aislados en el epicarpio y el mesocarpio de cada uno de los morfotipos evaluados, reveló la existencia de ácido *p*-cumárico ($t_r = 33.8$ min), ácido *p*-hidroxidihidrocumárico ($t_r = 35.4$ min) y naringenina ($t_r = 44.2$ min) en el epicarpio de los tres morfotipos evaluados. El área de pico de cada uno de los compuestos aislados difiere entre los extractos etanólicos del epicarpio de cada uno de tres morfotipos, lo cual se consideraría un indicio de que la concentración de estos compuestos en el fruto puede ser un carácter diferenciador entre los tres morfotipos. Ninguno de los metabolitos aislados se encuentra en los extractos obtenidos del mesocarpio. Diversos estudios han coincidido en que la cantidad de compuestos fenólicos, entre estos los flavonoides, se encuentra en mayor concentración en el epicarpio de la fruta (19).

La comparación química realizada mediante CG-EM permitió concluir que el salicilato de metilo (Figura 6) es el compuesto más abundante en los tres morfotipos al usar como método de extracción MEFS. Su presencia se destaca junto a la de tolueno, benzoato de etilo, octanoato de etilo, butirato de (*E*)-2-hexenilo y butirato de hexilo, reportados previamente en frutos de la familia Solanaceae (7,13, 24-27).

Es de notar que mientras en el perfil cromatográfico obtenido para morfotipo redondo pequeño solo se logró determinar la presencia de salicilato de metilo (Figura 3d) como compuesto fenólico, el morfotipo redondo grande mostró una variedad más amplia de este tipo de compuestos, entre los cuales se cuentan vainillina (Figura 3f), *cis*-metil isoeugenol (Figura 3e), *trans*-metil isoeugenol (Figura 3g) y 2-hidroxi-benzoato de bencilo (Figura 3h). Este último compuesto también fue encontrado en el morfotipo ovalado.

En cuanto a la presencia de hidrocarburos de cadena larga y sus derivados oxigenados es posible destacar que se encuentran principalmente en el morfotipo ovalado, como se puede observar en los perfiles cromatográficos (Figura 6, que exhiben tiempos de retención mayores de 30 min). Su presencia está asociada a la cutina en el fruto, cuya composición está directamente relacionada por factores como la especie, el órgano y el ambiente (28).

Así, la presencia de mayor cantidad de compuestos fenólicos volátiles en el morfotipo redondo grande y de compuestos hidrocarbonados de cadena larga en el morfotipo ovalado (Tabla 3) podrían considerarse indicios de diferenciación química entre ellos, a pesar de que la abundancia relativa de estos compuestos no sea tan relevante como la de otros compuestos volátiles detectados.

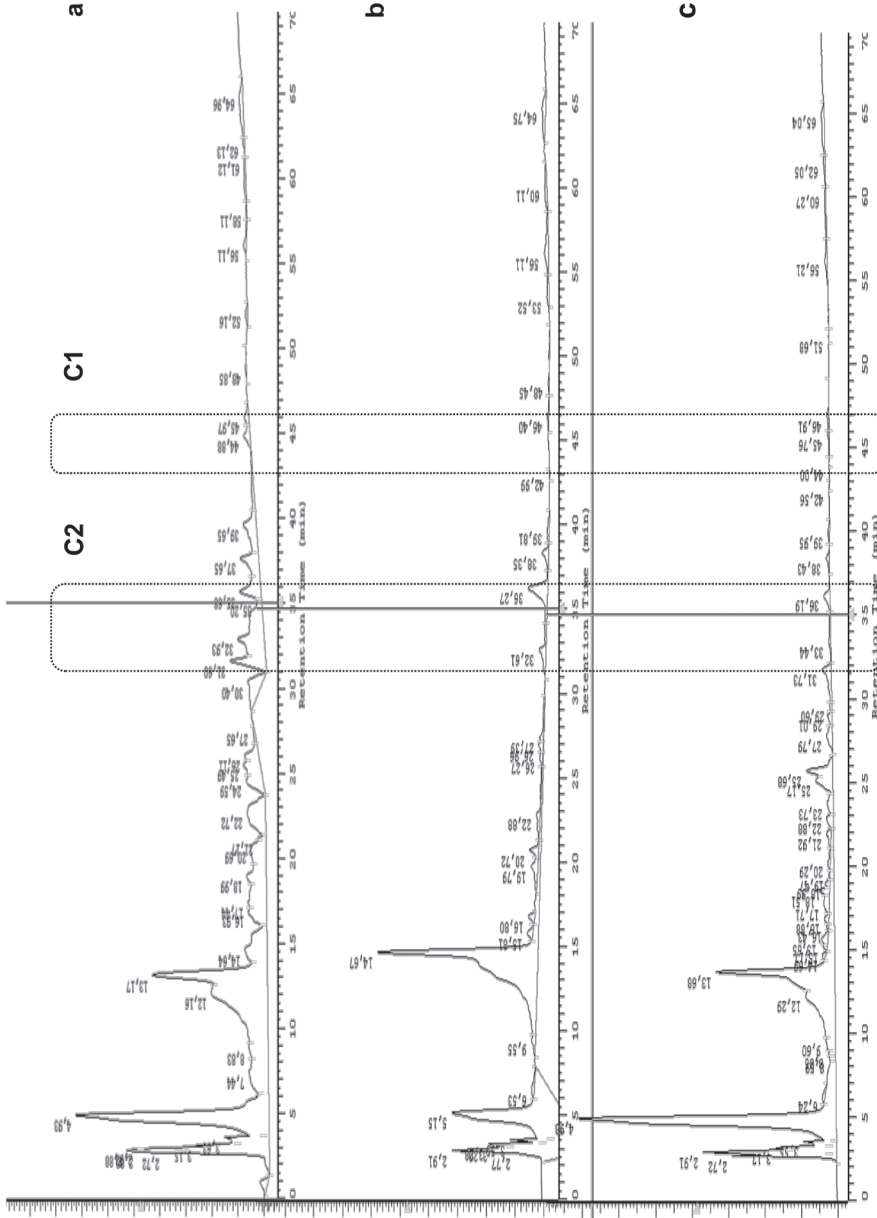


Figura 4. Perfiles cromatográficos de los extractos etanólicos del mesocarpio de los morfitipos ovalado a), redondo pequeño b) y redondo grande c).

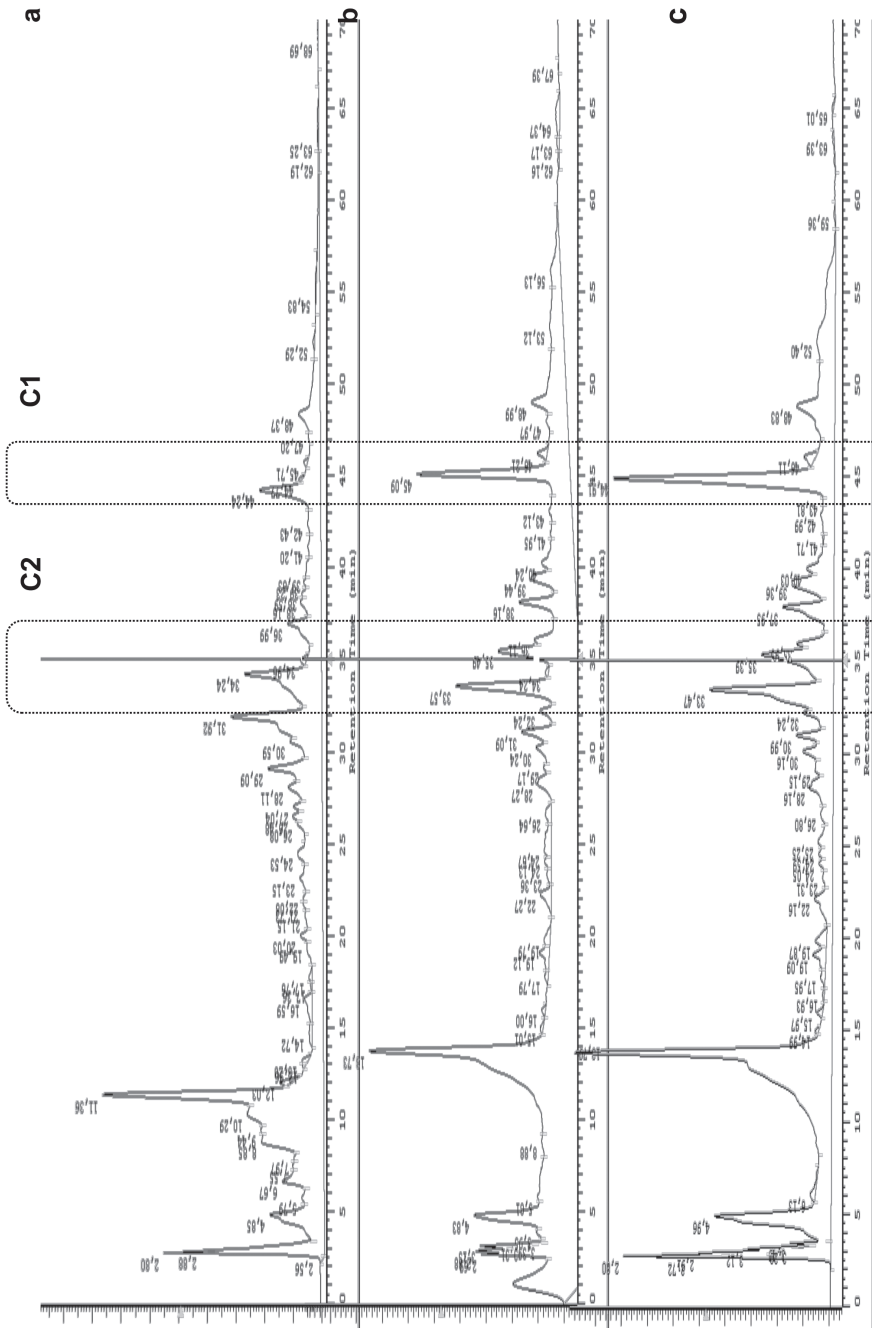


Figura 5. Perfiles cromatográficos de los extractos etanólicos del epicarpio de los morfotipos pequeño a), redondo pequeño b) y redondo grande c).

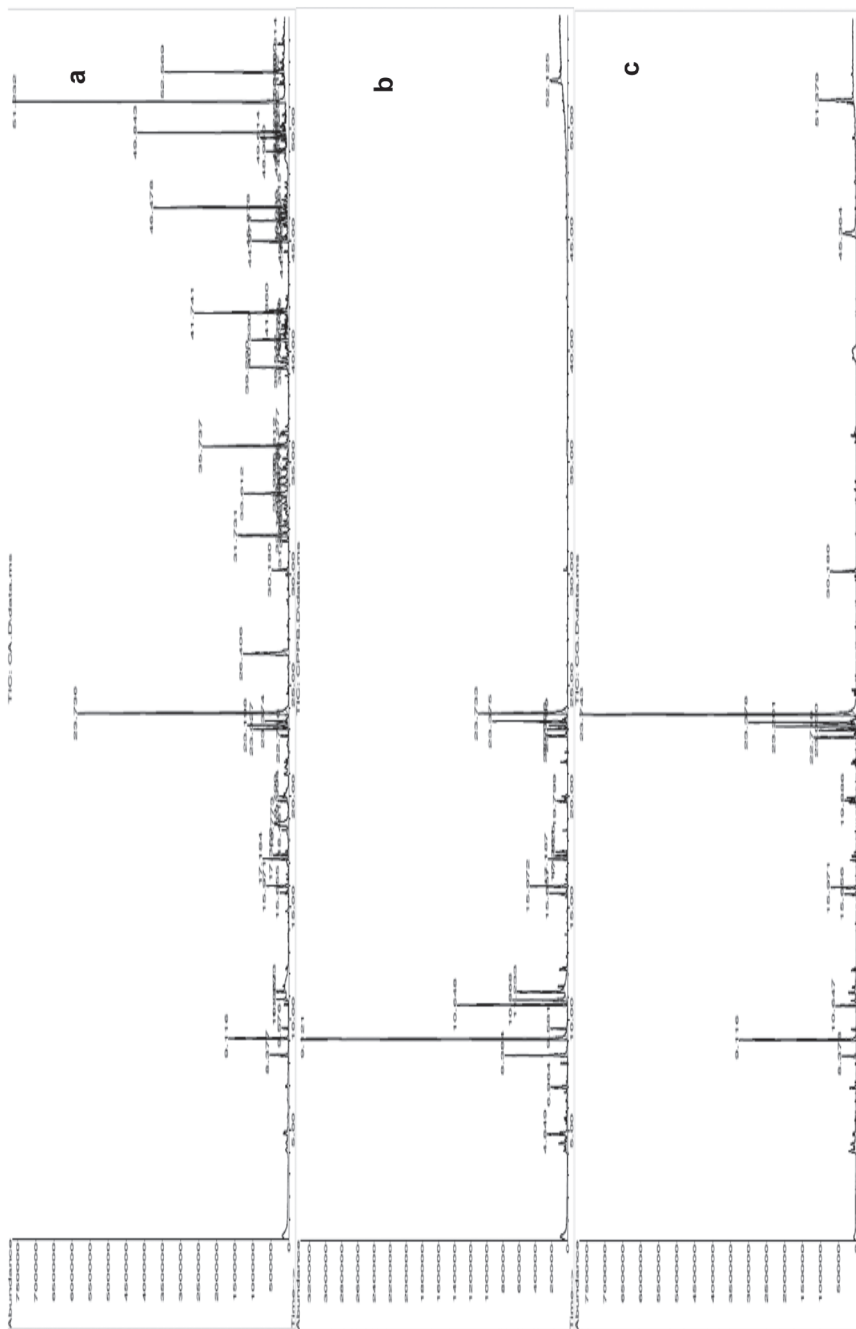


Figura 6. Perfiles cromatográficos CG de MEFS de frutos de los morfotipos ovalado a), redondo pequeño b) y redondo grande c).

Tabla 3. Concentración relativa de los metabolitos secundarios determinados por CG-EM en los morfotipos ovalado, redondo pequeño y redondo grande de cocona.

Asignación probable	IK*	IK LIT**	Concentración relativa (%)		
			Ovalado	Redondo pequeño	Redondo grande
propionato de etilo	717	714		2,8	
tolueno	761	762	1,0	3,3	1,6
p-cimeno	1019	1026	1,2	6,0	
silvestreno	1024	1026	0,7	2,8	
eucaliptol	1029	1030		1,8	
χ terpineno	1058	1059	0,5		
(Z)-3-Hexenil propionato	1095	1100	0,4	1,8	
linalool	1098	1098			1,2
benzoato de etilo	1183	1174	0,4	1,5	5,2
butirato de (E)-2-hexenilo	1191	1193	1,6	3,8	4,0
butirato de hexilo	1196	1194	1,8	3,0	8,3
octanoato de etilo	1201	1202	1,0	2,7	11,0
salicilato de metilo	1212	1206	12,0	10,8	36,7
tridecano	1291	1291	3,3		
decanoato de etilo	1403	1397	1,2		3,3
cis-metil-isoegenol	1418	1420			0,3
vainillina	1421	1420			0,3
3-metil tetradecano	1462	1462	0,7		
2-metil tetradecano	1469	1467	0,4		
pentadecano	1499	1500	0,4		
trans-metil-isoeugenol	1505	1500			0,6
4-metil-pentadecano	1552	1557	0,4		
dodecanoato de etilo	1584	1593	0,1		
3-metil hexadecano	1673	1973	2,1		
8-heptadecano	1681	1679	0,6		
(E)-2-heptadeceno	1710	1708	2,2		
(Z)-2-heptadeceno	1717	1721	0,4		
7-metil heptadecano	1746	1745	4,5		
6-metil heptadecano	1750	1747	1,0		
2-hidroxi benzoato de bencilo	1824	1821	0,3		0,3
3,17-dimetil heptadecano	1827	1829	0,2		
octodecanoato de isopentilo	1842	1846	1,7		
3,4-dimetil heptadecano	1847	1851	0,2		
2-metil octadecano	1869	1864	2,0		
ácido pentadecanoico	1873	1878	0,5		
3-metil octadecano	1878	1873	0,5		
4-metil nonadecano	1961	1964	0,9		
2-metil nonadecano	1964	1966	0,3		
eicosano	1994	2000	0,2		
2-metil eicosano	2067	2064	4,7		
3-metil eicosano	2070	2065	0,4		

* Índice de Kovats calculado. ** Índice de Kovats reportado para DB5 (14)

Finalmente, para correlacionar la presencia/ausencia de los metabolitos volátiles determinados por MEFS con los diferentes morfotipos objeto de estudio, se realizó un análisis estadístico multivariado de los datos obtenidos mediante el método de conglomerados jerárquicos, utilizando como parámetro la distancia euclidiana al cuadrado. El dendograma obtenido (Figura 7) muestra que los vo-

látiles extraídos por la técnica de MEFS de los morfotipos redondo pequeño y redondo grande exhiben gran similitud, mientras que el morfotipo ovalado se diferencia significativamente de los demás grupos. Este comportamiento se debe a que el morfotipo ovalado expresa mayor contenido de metabolitos y, por tanto, mayor complejidad química en comparación con los otros dos morfotipos.



Figura 7. Dendograma obtenido para el análisis de conglomerados jerárquicos. El eje x muestra la distancia euclidiana al cuadrado y el eje y los morfotipos ovalado (1), redondo pequeño (2) y redondo grande (3).

CONCLUSIONES

Se lograron aislar dos ácidos cinámicos (ácido *p*-cumárico y ácido *p*-hidroxidiidrocumárico) y una flavanona (naringenina) del epicarpio del morfotipo ovalado, determinados mediante técnicas espectroscópicas de IR, RMN uni y bidimensional, UV-Vis y EM. Se determinó la presencia de los compuestos aislados en el epicarpio de los morfotipos redondo pequeño y redondo grande mediante comparación por CLAE-DAD, confirmando que la acumulación de flavonoides ocurre principalmente en el epicarpio de la fruta.

Mediante la técnica de MEFS se logró determinar la presencia de salicilato de metilo y tolueno en frutos de los tres morfotipos, los cuales posiblemente son característicos de su aroma. Se encontró mayor diversidad de metabolitos fenólicos volátiles en el morfotipo redondo grande (salicilato de metilo, *cis*-metil isoeugenol, vainillina, *trans*-metil isoeugenol y 2-hidroxi-benzoato de bencilo) y de hidrocarburos alifáticos de cadena larga en el ovalado, lo cual se considera un indicio claro de diferenciación química entre morfotipos. La comparación de los perfiles cromatográficos obtenidos

para los tres morfotipos muestra que el morfotipo ovalado exhibe mayor complejidad química en cuanto a metabolitos fijos y volátiles.

AGRADECIMIENTOS

Al grupo de Productos Naturales Vegetales del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia (sede Bogotá). Al Instituto Amazónico de Investigaciones Científicas Sinchi por la financiación del proyecto. Especialmente a Willman Delgado, M.Sc., Doris Gutiérrez, M.Sc., Mónica Ávila, M.Sc., Marcela Carrillo, M.Sc. y María Soledad Hernández, Ph.D.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Knapp, S. Tobacco to tomatoes: A phylogenetic perspective on fruit diversity in the Solanaceae. *Journal of Experimental Botany*. 2002. **53**: 2001-2022.
2. Pahlen, A.V.D. Cubiu (*Solanum topiro* Humbl. & Bonpl.). Uma fruteira da Amazônia. *Acta Amazónica*. 1977. **7**: 301-307.
3. Silva Filho, D.F.; Andrade, J.S.; Clement, C.R.; Machado, F.M.; Hiroshi, N. Correlações fenotípicas, genéticas e ambientais entre descritores morfológicos e químicos em frutos de cubiu (*Solanum sessiliflorum* Dunal) da amaznia. *Acta Amazónica*. 1999. **29** (4): 503-511.
4. Silva Filho, D. F.; Yuyama, L. K. O.; Aguiar, J. P. L.; Oliveira, M. C.; Martins, L. H.P. Caracterização e avaliação do potencial agrônomico e nutricional de etnovariedades de cubiu (*Solanum sessiliflorum* Dunal) da Amazônia. *Acta Amazónica*. 2005. **35**(4): 399-406.
5. Stefanello, S.; Schuelter, A.R.; Scapim, C.A.; Finger, F.L.; Pereira, G.M.; Bonato, C.M.; Rocha, A.C. d. S.; Silva, J.M. Amadurecimento de frutos de cubiu (*Solanum sessiliflorum* Dunal) tratados com Etefon. *Acta Amazónica*. 2010. **40**(3): 424-434.
6. Yuyama, L.K.O.; Macedo, S.H.M.; Aguiar, J.P.L.; Filho, D.S.; Yuyama, K.; Fávoro, D.I.T.; Vasconcelos, M.B.A. Quantificação de macro e micro nutrientes em algumas etnovariedades de cubiu (*Solanum sessiliflorum* Dunal). *Acta Amazónica*. 2007. **37**(3): 425-430.
7. Marx, F.; Andrade, E.H.A.; Guilherme Maia, J. Chemical composition of the fruit of *Solanum sessiliflorum*. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*. 1998. **206**(5): 364-366.
8. Poiroux-Gonord, F.; Bidel, L.P.R.; Fanciullino, A.L.; Gutire, H.; Lauri-Lopez, F.; Urban, L. Health benefits of vitamins and secondary metabolites of fruits and vegetables and prospects to increase their concentrations by agronomic approaches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010. **58**: 12065-12082.
9. Yahia, E.M., The contribution of fruit and vegetable consumption to human health. En *Fruit and vegetable phytochemicals: Chemistry, nutritional value and stability*. En De la Rosa,

- L.A.; Álvarez-Parrilla, E.; González-Aguilar, G.A., Eds. Wiley-Blackwell: Ames Iowa. 2010. pp. 3-5.
10. Gómez-Romero, M.; Segura-Carretero, A.; Fernández-Gutiérrez, A. Metabolite profiling and quantification of phenolic compounds in methanol extracts of tomato fruit. *Phytochemistry*. 2010. **71**(16): 1848-1864.
 11. Wagner, H.; Bladt, S. *Plant drug analysis: A thin layer chromatography atlas*. Second ed.; Springer. 2009. pp. 384.
 12. Spangenberg, B. Derivatization, detection (quantification) and identification of compounds online. En *Thin layer Chromatography in Phytochemistry*. Waksmundzka-Hajnos, M.; Sherma, J.; Kowalska, T., Eds. CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton. 2008. pp. 175-192.
 13. Fajardo-Oliveros, A.; Morales, A.L.; Duque-Beltran, C. Flavor studies on some amazonian fruits. 1. Free and bound volatiles of cocona (*Solanum sessiliflorum*) pulp fruit En: Grecia. 2004. Evento: 11th international flavor conference. Ponencia: Libro Food and Flavors Chesmistry.
 14. El-Sayed, A.M. The pherobase: Database of insect pheromones and semiochemicals. <http://www.pherobase.com> (accessed 11 de marzo de 2011).
 15. Angulo, A.; Cuca, L. Nuevo esterol y otros constituyentes de *Zanthoxylum setulosum*. *Revista Colombiana Química*. 2002. **31**: 87-92.
 16. Jäger, A.K.; Almqvist, J.P.; Vangsøe, S.A.K.; Stafford, G.I.; Adersen, A.; Van Staden, J. Compounds from *Mentha aquatica* with affinity to the GABA-benzodiazepine receptor. *South African Journal of Botany*. 2007. **73**(4): 518-521.
 17. Andrés-Lacueva, C.; Medina-Remon, A.; Llorach, R.; Urpi-Sarda, M.; Khan, N.; Chiva-Blanch, G.; Zamora-Ros, R.; Rotches-Ribalta, M.; Lamuela-Raventós, R.M. Phenolic compounds: Chemistry and occurrence in fruits and vegetables. En *Fruit and vegetable phytochemicals: Chemistry, nutritional value and stability*. De la Rosa, L.A.; Álvarez-Parrilla, E.; González-Aguilar, G.A., Eds. Wiley-Blackwell: Iowa. 2010. pp 53-80.
 18. Navarro-González, I.; García-Valverde, V.; García-Alonso, J.; Periago, M.J. Chemical profile and functional and antioxidant properties of tomato dietary fiber. *Food Research International*. 2011. **44** (5): 1528-1535.
 19. Benakmoum, A.; Abbeddou, S.; Ammouche, A.; Kefalas, P.; Gerasopoulos, D. Valorisation of low quality edible oil with tomato peel waste. *Food Chemistry*. 2008. **110** (3): 684-690.
 20. Sudjaroen, Y.; Haubner, R.; Würtele, G.; Hull, W. E.; Erben, G.; Spiegelhalter, B.; Changbumrung, S.; Bartsch, H.; Owen, R. W. Isolation and structure elucidation of phenolic antioxidants from Tamarind (*Tamarindus indica* L.) seeds and pericarp. *Food and Chemical Toxicology*. 2005. **43** (11): 1673-1682.

21. Mahmood, U., Kaul, V. K.; Acharya, R.; Jirovetz, L. *p*-Coumaric acid esters from *Tanacetum longifolium*. *Phytochemistry*. 2003. **64** (4): 851-853.
22. Owen, R. W.; Haubner, R.; Mier, W.; Giacosa, A.; Hull, W. E.; Spiegelhalder, B.; Bartsch, H. Isolation, structure elucidation and antioxidant potential of the major phenolic and flavonoid compounds in brined olive drupes. *Food and Chemical Toxicology*. 2003. **41** (5): 703-717.
23. Dewick, P. M. *Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach*. Singapore. Second edition ed.; John Wiley & Sons, Ltd. 2001. pp 486.
24. Fajardo-Oliveros, A. L.; Morales, C.; Duque, C. Flavor studies on some amazonian fruits. 1. Free and bound volatiles of cocona (*Solanum sessiliflorum*) pulp fruit. In *11th International Flavour Conference*, Samos, Greece. 2004.
25. Quijano, C. E.; Pino, J. A. Changes in volatile constituents during the ripening of cocona (*Solanum sessiliflorum* Dunal) fruit. *Revista CENIC Ciencias Químicas*. 2006. **37** (3): 133-136.
26. Tikunov, Y.; Lommen, A.; de Vos, C. H. R.; Verhoeven, H. A.; Bino, R. J.; Hall, R. D.; Bovy, A. G. A novel approach for nontargeted data analysis for metabolomics. Large-scale profiling of tomato fruit volatiles. *Plant Physiology*. 2005. **139** (3): 1125-1137.
27. Suarez, M.; Duque, C. Change in volatile compounds during lulo (*Solanum vestissimum* D.) fruit maturation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1992. **40** (4): 647-649.
28. Szafranek, B. M.; Synak, E. E. Cuticular waxes from potato (*Solanum tuberosum*) leaves. *Phytochemistry*. 2006. **67** (1): 80-90.