

COMPONENTES VOLATILES DE LA GULUPA *Passiflora maliformis*

P. RESTREPO y C. DUQUE*

* Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, A.A. 14490, Bogotá, Colombia.

Key words: Volatiles, aromas, gulupa, *Passiflora maliformis*.

RESUMEN

Los componentes volátiles del aroma de la gulupa fueron extraídos mediante el método de destilación-extracción simultánea utilizando diclorometano como solvente orgánico y concentrándolo hasta obtener 0,2 ml. El extracto analizado por CG y CG-EM muestra que el aroma de la gulupa está constituido por 43 componentes 6 mayoritarios y 34 de menor concentración, de los cuales fueron totalmente identificados 32 (el 97,78% del total del aroma) y no se pudieron identificar 8 (el 2,22% del aroma). Los componentes mayoritarios encontrados en el aroma de la gulupa son: el butanoato de etilo, el butanoato de metilo, el 2- butenoato de metilo, los hexanoatos de metilo y etilo, y el 2- hexanol.

ABSTRACTS

The volatile components of Gulupa (*Passiflora maliformis*), were isolated by simultaneous steam microdistillation-extraction using CH_2Cl_2 as solvent and concentrated up to 0,2 ml. Analysis by GC and GC-MS showed at least 40 components 6 of which were in higher concentration and 34 were in lower concentration. Thirty two components were identified (about 97.78% of the total volatiles) but 8 could not be identified (about 2.22% of the total volatiles). The mayor arome compounds were ethyl, butyrate, methyl butyrate, methyl 2-butenate, methyl and ethyl hexanoates and 2-hexanol.

INTRODUCCION

La gulupa es una fruta silvestre que crece en los climas templados y cálidos de los países de la América Tropical, pertenece al orden de las passifloráceas al cual pertenecen también la curuba, la badea y el maracuyá. Morfológicamente es una fruta oblonga muy parecida al maracuyá, con una corteza de color amarillo que aunque delgada es bastante resistente, la pulpa está constituida por un arilo de color amarillo rojizo que rodea las semillas de color negro. Por ser silvestre no se conocía ningún tipo de estudio sobre esta fruta, hasta que en 1984 se normalizaron las condiciones de cultivo y se recomendó como un fruto promisorio para la zona cafetera ya que su cáscara tan dura la hace resistente a los daños por manipulación (1). Además posee un exquisito aroma y sabor característicos lo que la hace muy apetecida

para consumo nacional e internacional (2), razón por la cual el presente trabajo tuvo como objetivo principal extraer, fraccionar e identificar los componentes volátiles del aroma de la gulupa *Passiflora maliformis*.

METODOLOGIA

Materia prima

La fruta se recolectó en uno de los cultivos tecnificados, en la población de Garzón (Huila). En el laboratorio la fruta fue seleccionada por madurez, teniendo como criterios de madurez: el color de la cáscara que varía de verde a amarillo cuando la fruta pasa del estado verde al maduro, el color del arilo que pasa de blanco a amarillo y el color de la pepa que va de blanco a negro. Estos parámetros: el color amarillo de la cáscara, la pepa negra y el arilo color amarillo, fueron correlacionados con los grados Brix y el pH de la fruta madura que varían entre 16 y 17 y 3,4 a 3,5 respectivamente, en frutas en estado óptimo de madurez.

Extracción del Aroma

A la pulpa de las frutas seleccionadas se le hizo la extracción de los aromas por el método de Likens Nickerson modificado a escala micro (3), partiendo de 100 g de fruta, con 2 ml de diclorometano como solvente, durante 1 hora. Este procedimiento se repitió 8 veces.

El extracto obtenido se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró utilizando una columna de vigreux, eliminando el exceso de solvente por calentamiento suave (40°C) hasta obtener 0,2 ml.

Cromatografía de gases

Los extractos concentrados se sometieron a fraccionamiento y análisis preliminar por cromatografía de gases de alta resolución HRGC, utilizando columnas capilares de 25 m. de largo por 0.31 mm de diámetro interno, de sílica fundida entrecruzada con las fases estacionarias: DBwax, CDwax y OV-101. Se utilizó un programa de temperatura de 40-170°C a 2°C por min., una temperatura de detector de ionización de llama de 250 grados centígrados y de inyector de 200°C, como gas de arrastre He a una velocidad de 1 ml por minuto, con una relación de split 30:1 y como gas auxiliar N₂ a 30 ml por minuto.

Cromatografía de gases - Espectrometría de Masas

Posteriormente se analizó el extracto concentrado por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) para realizar la identificación exacta de cada componente. El análisis se llevó a cabo en un equipo Finnigan Mat 44, con una temperatura en la fuente de ionización de 200 grados centígrados, una corriente catiónica de 0,8 mA y una energía de 70ev. Se utilizó la columna de DBwax y las mismas condiciones cromatográficas descritas en el parágrafo anterior.

Análisis Cuantitativo

Después de conocida la identidad de cada uno de los componentes del aroma de la gulupa se realizó el análisis cuantitativo de cada uno de ellos, utilizando los métodos de porcentaje de área relativa y estándar interno (se usaron el butirato de amilo y el undecanol), en las condiciones cromatográficas ya descritas.

RESULTADOS Y DISCUSION

Aplicando el método de destilación-extracción simultánea con solvente orgánico a escala micro (3) se obtuvo un extracto con características organolépticas similares, a las de la fruta fresca. Para la identificación preliminar de los componentes volátiles extraídos se utilizaron como criterios de identificación los índices de retención de Kovats, que son tiempos de retención relativos a las parafinas normales saturadas y que minimizan al máximo los errores instrumentales. Para la identificación preliminar se calculó el índice de Kovats (IK) para cada componente en dos columnas polares: CBwax 20M y DBwax y una apolar de OV-101, con el fin de obtener una identificación preliminar confiable para lo cual se compararon con los IK reportados en la literatura (4) y/o los IK determinados para patrones verdaderos.

Luego de esta caracterización preliminar el extracto se analizó por CG-EM, para lograr la identificación total de cada componente con base en un análisis minucioso de cada una de las señales dadas en su respectivo espectro de masas y en su comparación con los espectros de masas reportados en la literatura (4, 7).

Los resultados se muestran en la tabla 1, en donde aparecen los índices de retención reportados y experimentales para cada componente en la columna polar de CBwax 20M y en la apolar (OV-101), el porcentaje relativo de cada componente en el extracto obtenido, los mg de cada uno de ellos por kilogramo de fruta y en la figura 1 se muestra el perfil cromatográfico del aroma de la gulupa obtenido en la columna de DBwax. (Los números de la tabla son correspondientes a los de la figura).

Como puede verse el aroma de la gulupa está constituido por 43 componentes que en su mayoría son ésteres (70.89%): 12 metílicos y 5 etílicos de ácidos mono y dicarboxílicos saturados e insaturados, 1-propílico, 1-butílico y 1-fenílico de ácidos monocarboxílicos saturados. 5 alcoholes en su mayoría secundarios, que constituyen el 6,17% del aroma y 4 ácidos carboxílicos (2,95%), 2 hidrocarburos y 6 componentes que no se pudieron identificar y que poseen átomos de cloro en su estructura molecular.

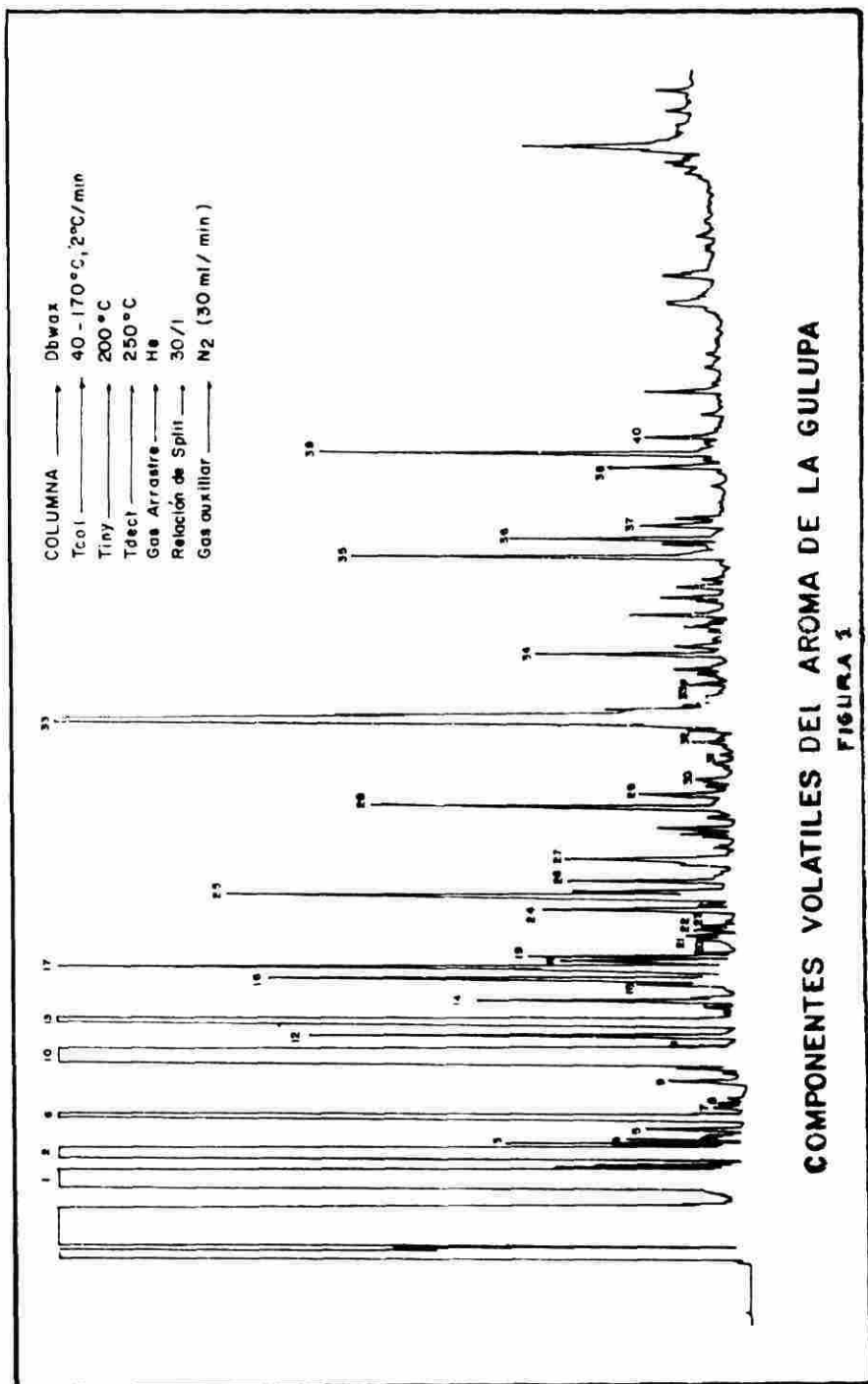
Entre los ésteres encontrados los más importantes son los de la serie metílica, de los cuales se destacan el butanoato y el hexanoato, que son dos de los seis componentes mayoritarios del aroma de la gulupa y que se presentan normalmente en el aroma de frutas tropicales, especialmente en la familia de las passifloráceas. Se encuentran también ésteres metílicos insaturados: el E-2 butenoato, el E-2 hexenoato, el E-2 octenoato y el E-3 nonenoato, también comunes en este tipo de extractos a excepción del 3- nonenoato que es la primera vez que se reporta, pero que se halla en muy baja concentración. Además se detectaron dos ésteres metílicos de ácidos dicarboxílicos el oxalato y el malato, componentes minoritarios de baja volatilidad que se encuentran por primera vez en el aroma de frutas tropicales, al igual que

TABLA 1

Componentes volátiles del Aroma de la Gulupa

Comp.	Nombre	IKexp DBwest	IKlit DBwest	IKexp CBwest	IKlit DBeast	IKexp OV-101	IKlit OV-101	mg/kg de fruta % relativo
1	BUTIRATO DE METILO	1034	961	1004	975	713	705	1.40
2	BUTIRATO DE ETILO	1043	1033	1034	1025	804	784	1.40
3	Senidificaf	1061	nr	1054	nr	841	nr	0.09
4	Acetato de butilo	1075	1059	1071	1059	773	nr	1.30
5	Pentanoato de metilo	1082	1063	1076	1076	805	806	0.06
6	E-2-BUTENOATO DE METILO	1088	1082	1104	1100	849	845	6.44
7	Butanoato de propilo	1100	1110	1116	1110	888	881	0.02
8	E-2-butenoiato de etilo	1135	1135	1136	nr	838	823	0.02
9	3-Cloroheptano	1164	nr	1149	1110	859	860	0.06
10	HEXANOATO DE METILO	1182	1177	1174	1177	895	906	0.70
11	Aceto acetato de etilo	1224	nr	1188	1190	nr	nr	0.04
12	Senidificaf	1227	nr	1213	nr	nr	nr	0.02
13	HEXANOATO DE ETILO	1243	1243	1237	1223	1012	983	0.19
14	Cloroacetato de metilo	1265	nr	1266	nr	nr	nr	0.06
15	2-metil-2-heptanol	1283	1277	1275	nr	nr	nr	0.05
16	E-2-heptanoato de metilo	1290	1285	1288	nr	nr	nr	0.06
17	2-HEXANOL	1305	nr	1319	1316	859	858	6.04
21	1,2-Butanodiol	1353	nr	1365	nr	nr	nr	0.01
22	4-Metil-3-heptanol	1359	nr	1367	nr	nr	nr	0.04
23	2-Propanodiol	1373	nr	1381	1419	1133	1154	0.01
24	Oxalato de dimetilo	1378	1375	1387	nr	nr	nr	0.01
25	Octanoato de metilo	1390	1378	1392	1378	1106	1107	0.15
26	Compuesto Clorado, sin idenf	1406	nr	1415	nr	nr	nr	0.03
27	A. (lit.) Acetico	1432	1415	1413	1417	664	664	1.71
28	3-Hidroxi-butanoiato de metilo	1459	1454	1450	1454	1318	1318	0.40
29	E-2-Octanoato de metilo	1497	1502	1493	nr	nr	nr	0.08
30	Senidificaf	1501	nr	1495	nr	nr	nr	0.01
31	Acido isobutanoico	1511	1512	1514	1517	nr	869	0.01
32	4,4-Dimetil-2-buten-4-ino	1551	1566	1568	nr	nr	nr	0.30
33	Acido butanoico	1606	1598	1596	1606	786	786	0.05
34	4-Isopentanol	1691	nr	1689	nr	nr	nr	0.35
35	Acido Hexanoico	1808	nr	1841	nr	nr	nr	0.04
36	Senidificaf	1854	nr	nr	1842	nr	1140	0.01
37	Acetato de fenilo	1873	nr	nr	nr	nr	nr	0.02
38	4-mecanoato de metilo	1959	nr	nr	nr	nr	nr	0.70
39	Dimetil malato	1981	nr	nr	nr	nr	nr	0.06
40	Diethyl malato	2004	2001	nr	nr	nr	nr	0.01
								0.20
								0.35

Determinado Exp. con patrones exp. experimental
 Lit. Literatura
 nr. no reportado ni no localizado



COMPONENTES VOLATILES DEL AROMA DE LA GULUPA

FIGURA 1

el malato de dietilo y el acetoacetato de etilo, únicos ésteres etílicos de los reportados poco comunes en frutas tropicales, puesto que los demás ésteres etílicos, el butanoato y el hexanoato, que son bastante importantes en cuanto a la concentración en el extracto y el E-2 butenoato, se reportan normalmente en la literatura como constituyentes de dichas frutas, dentro de las passifloráceas se han detectado en el maracuyá, pero no en la curuba (2, 4, 5, 6).

El butanoato de propilo, único éster propílico detectado es un compuesto comúnmente encontrado en el aroma de la familia de las passifloráceas (6).

Aunque los ésteres más comunes en las frutas son los de las series butílica y hexílica, en el aroma de la gulupa solo se encontró el acetato de butilo en mediana proporción.

Se identificaron 5 alcoholes, 3 de ellos secundarios, siendo el 2-hexanol el más importante por ser uno de los constituyentes mayoritarios y encontrado como constituyente volátil de la mayoría de frutas tropicales. Los demás alcoholes: el 2 metil 2 heptanol, el 4-metil-3-pentanol y el 4-tiopentanol se reportan por primera vez en aromas frutales. Aunque en la curuba se reportaron dioles del tipo 1,6 insaturados es la primera vez que se detecta 1,2 butanodiol en passifloráceas.

Los 2 hidrocarburos mostrados en la Tabla 1 (2-clorohexano y 4,4-dimetil 2-buten 1-ino), se encontraron en muy baja concentración y aunque se han encontrado como componentes de algunos aromas, no son comunes en los de frutas.

Se encuentran además dos componentes clorados que pueden ser artefactos producidos simultáneamente por el solvente y la temperatura de calentamiento de la pulpa durante la extracción (92°C), por lo que se recomienda hacer el estudio del aroma utilizando una extracción con fluidos supercríticos (como por ejemplo el dióxido de carbono).

Dejaron de identificarse 8 componentes, pero éstos sólo constituyen el 2,22% del aroma total de la gulupa.

La composición poco común del aroma de la Gulupa, es lo que hace que éste sea exótico y diferente, por lo que la fruta se ha utilizado, en principio, como aromatizante de alimentos inertes (1) y se encuentra entre los renglones actuales de exportación.

AGRADECIMIENTOS

Las autoras agradecen el Proyecto BID-ICFES-Universidad Nacional y al Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia por la financiación de este proyecto.

BIBLIOGRAFIA

1. G. Camacho, *Revista del Campo, Periódico El Espectador*, noviembre 2 de 1984, No. 7, pág. 12.
2. A.L. Morales and C. Duque, *J. Agric Food Chem.*, 35, 538 (1987).
3. M. Godefroot, P. Sandra and M. Verzele, *J. Chromatog*, 325 (1981).
4. W. Jennings and T. Shibamoto, *Qualitative Analysis of Flavor*, Academic Press, 1980.
5. A.J. Macleodo and N.M. Pieris, *J. Agric. Food Chem*, 21, 1339, (1982).
6. A.J. Macleodo and N.M. Pieris, *J. Agric. Food Chem.*, 31, 1005, (1981).
7. "Epa-nih mass spectral data base", National Bureau of standars, U.S. Government printing office, 1978, Vol. I.