



Comunicación

Análisis de los compuestos volátiles de la ciruela amarilla **(*Prunus domestica* L. ssp. *domestica*)**

Analysis of the volatile compounds from yellow plum
(*Prunus domestica* L. ssp. *domestica*)

Yineth **Ruiz**^{1*}, Jorge A. **Pino**², Clara E. **Quijano**³

¹Universidad de La Habana, Facultad de Farmacia y Alimentos. San Lázaro y L.,
Ciudad de La Habana, Cuba, C. P. 10400.

²Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia. Carretera al Guatao, km 3 ½, La Lisa,
Ciudad de La Habana, Cuba, C. P. 19200.

³Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química.
Carrera 1 Este, N° 18A-10, Bogotá, Colombia.

*Autora para correspondencia: yruiz@ifal.uh.cu

Aceptado 05-Mayo-2011

Resumen

El aroma de las frutas se debe a los constituyentes volátiles presentes que, aunque se encuentran en muy bajas concentraciones, contribuyen al aroma global en grados muy diversos. Se hace necesario usar técnicas de aislamiento y concentración que garanticen el análisis de una composición química semejante a la de la fruta. Este trabajo tuvo como objetivo el análisis de los compuestos volátiles de la ciruela amarilla (*Prunus domestica* L. ssp. *domestica*) por el método de evaporación del aroma asistida por disolvente (SAFE). Este método utiliza un equipo de destilación conectado a una bomba de alto vacío que ofrece la posibilidad de aislar rápidamente compuestos volátiles sin daño térmico en diferentes matrices alimentarias. La separación e identificación de los compuestos volátiles se realizó por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS). Se identificaron 47 compuestos (6,55 mg/kg de pulpa de fruta), entre ellos 14 alcoholes, 8 aldehídos, 7 ésteres, 5 cetonas, 4 ácidos carboxíli-

cos, 4 hidrocarburos aromáticos, 3 lactonas, un compuesto azufrado y una hidroxiketona; 16 de ellos se informan por primera vez. El acetato de etilo (2,88 mg/kg), etanol (1 mg/kg) y ácido octanoico (0,78 mg/kg) fueron los constituyentes volátiles mayoritarios de esta variedad de ciruela.

Palabras claves: aroma, ciruela amarilla, compuestos volátiles, GC-MS, *Prunus domestica*, SAFE.

Abstract

Volatile constituents are responsible for the aroma of the fruits, and although they are in very low concentrations, they contribute to the global aroma in very diverse degrees. Isolation and concentration techniques are necessary in order to guarantee the analysis of the chemical composition present in the fruit. The aim of this work was the analysis of the volatile compounds of yellow plum (*Prunus domestica* L. ssp. *domestica*) using solvent assisted flavor evaporation (SAFE). This method uses a distillation equipment connected to a high vacuum pump and offers the possibility of a rapid isolation of volatile compounds without thermic damage in different food matrix. Separation and identification of compounds were made by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Forty-seven components (6.55 mg/kg of fruit pulp), including 14 alcohols, 8 aldehydes, 7 esters, 5 ketones, 4 carboxylic acids, 4 aromatic hydrocarbons, 3 lactones, a sulfur-containing compound and a hydroxyketone were identified, 16 of them were reported for the first time. Ethyl acetate (2.88 mg/kg), ethanol (1 mg/kg) and octanoic acid (0.78 mg/kg) were found as the major constituents.

Key words: flavor, GC-MS, *Prunus domestica*, SAFE, volatile compounds, yellow plum.

INTRODUCCIÓN

La ciruela es una drupa comestible de la especie *Prunus domestica* L. ssp. *domestica*, perteneciente a la familia de las Rosáceas, cuyo cultivo se ha extendido por el mundo. Existen ciruelas de muchas variedades con colores, tamaños y texturas diferentes, con la pulpa de color amarillo, azulado-negruzco o rojo, de olor agradable, sabor dulce y ácido. Las ciruelas se consumen frescas y también se utilizan en la elaboración de jugos, para aromatizar licores y las variedades más ácidas son excelentes para jaleas y mermeladas.

El aroma de las frutas se debe a los constituyentes volátiles presentes que le imparten el carácter particular que las hace populares. En general, los constituyentes volátiles se encuentran en concentraciones muy bajas y contribuyen al aroma global en grados muy diversos, no solo en función de su

naturaleza química, sino también de su concentración (Pino, 1995). De aquí la necesidad de usar técnicas de aislamiento y concentración que garanticen el análisis de una composición química semejante a la de la fruta.

Las técnicas más comúnmente usadas para tales fines pueden agruparse en: destilativas, extractivas, combinación de ambas, por adsorción y por sorción (Stephan *et al.*, 2000). La evaporación del aroma con ayuda de un disolvente (SAFE, 'Solvent Assisted Flavour Evaporation') utiliza un equipo de destilación conectado a una bomba de alto vacío que ofrece la posibilidad de aislar rápidamente compuestos volátiles sin daño térmico en diferentes matrices alimentarias tales como frutas (Engel *et al.*, 1999).

Gómez-Plaza y Ledbetter (2010) realizaron una revisión con relación a los compuestos volátiles de las diferentes especies de ciruelas. Los estudios con relación al aroma

de la ciruela fresca han indicado que los ésteres son cuali- y cuantitativamente el grupo químico más importante (Crouzet *et al.*, 1990). Otros compuestos volátiles señalados como mayoritarios en la ciruela fresca han sido los alcoholes y compuestos carbonílicos, en dependencia de la variedad y el procedimiento usado para el aislamiento. El nonanal, 1-hexanol, (Z)-3-hexenol, linalol, benzaldehído, γ -octalactona y γ -decalactona se han considerado contribuyentes importantes del aroma de la ciruela (Ismail *et al.*, 1981; William y Ismail, 1981; Crouzet *et al.*, 1990). Los componentes volátiles encontrados en la ciruela Mirabelle fueron diferentes a otros tipos de ciruelas (Etiévant *et al.*, 1986). Además, la composición de volátiles del espacio de cabeza de las ciruelas descongeladas presentó un alto contenido de terpenos, aldehídos, alcoholes C₆ y los ésteres de alcoholes C₆ con ácido acético, propanoico y butanoico así como una menor proporción de ésteres etílico, butílico y hexílico que la fruta fresca. Krammer *et al.* (1991) identificaron 31 compuestos enlazados a los azúcares de la *P. domestica* ssp. Syriaca, derivados del metabolismo de los ácidos grasos, fenilpropanoides y terpenos. Horvat *et al.* (1992) encontraron 36 constituyentes volátiles en seis variedades de ciruela por destilación a vacío-extracción con hexano simultáneas, entre los que resultaron mayoritarios el hexanal, acetato de butilo, (E)-2-hexenal, butanoato de butilo, acetato de hexilo, linalol, γ -decalactona y γ -dodecalactona. Gómez *et al.* (1993) aislaron, mediante destilación-extracción simultáneas y en otra variedad de ciruela (*P. salicina* Lindl.) 57 compuestos volátiles. Pino y Quijano (2011) identificaron 148 compuestos en la ciruela roja (*Prunus domestica* L. cv. Horvin) con ayuda de la destilación-extracción simultáneas y la microextracción en fase sólida del espacio de cabeza (HS-SPME, 'Headspace-Solid Phase Microextraction'). Además, determinaron mediante el cálculo de los valores de actividad de olor, los constituyentes que más aportaron al aroma de esta fruta.

El presente trabajo tuvo como objetivo el análisis de los compuestos volátiles de la ciruela amarilla (*Prunus domestica* L. ssp. *domestica*) mediante el método SAFE combinado con la cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS, 'Gas Chromatography-Mass Spectrometry').

MATERIALES Y MÉTODOS

Para el estudio se utilizaron frutas maduras recolectadas en Enero de 2010 en Pacho (Cundinamarca, Colombia) a una altura de 2300 m sobre el nivel del mar y analizadas antes de las 24 h de cosechadas.

El aislamiento y concentración de los compuestos volátiles se realizó mediante la técnica SAFE (Engel *et al.*, 1999). Para la extracción se mezclaron 200 g de pulpa, 100 mL de agua destilada y 50 μ L de una solución etanólica de octanoato de metilo (1 mg/mL) como estándar interno en un homogenizador ULTRA-TURRAX®, T 25 digital (IKA® Works, North Carolina, USA) a 24.000 1/min (correspondiente a un valor de 24 leído en el diodo LED del instrumento) por 10 min. Esta mezcla se procesó en un destilador SAFE (unidad de destilación diseñada similar a la desarrollada por Engel *et al.* (1999)). El destilado recogido en las trampas y el lavado con éter etílico (previamente bidestilado y chequeada su pureza) fueron trasvasados a un embudo separador y extraídos con éter etílico (3 x 50 mL). Los extractos se unieron, secaron con sulfato de sodio anhidro y se concentraron mediante una columna Vigreux (1 x 15 cm) hasta 1 mL aproximadamente. El extracto se concentró hasta 0,2 mL con una corriente suave de nitrógeno gaseoso. Los análisis se hicieron por duplicado.

El análisis por GC-MS se realizó en un cromatógrafo de gases HP 6890 acoplado a un detector de masas HP-5973 (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, USA) y a una columna de cuarzo DB-Wax (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 μ m). El programa de temperatu-

temperatura usado fue: 2 min isotérmico a 50 °C y rampa hasta 250 °C a 4 °C/min. El gas portador utilizado fue helio a 1 mL/min. La temperatura del inyector, interfase y detector fue de 250 °C. Se inyectó 1 µL en modo 'split' con una relación 1:10. Los espectros de masas se midieron a 70 eV en el rango de m/z 35 a 400 u (uma). Se calcularon los índices de retención cromatográficos a partir de una mezcla de n-alcenos de C₈-C₃₂.

Los compuestos fueron identificados por comparación de sus espectros de masas con los registrados en las bases NIST 02 (NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library), Wiley 275 (Wiley RegistryTM of Mass Spectral Data), Palisade 600 (Palisade Complete Mass Spectral Library), la base propia FLAVORLIB (creada con registros de sustancias patrones), los publicados por Adams (2004), y confirmados en muchos casos por comparación de sus índices de retención (IR) con los de sustancias patrones. Las determinaciones cuantitativas se hicieron por el método de estándar interno, en análisis por duplicado a partir de las áreas del cromatograma de la corriente iónica total, medidas electrónicamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El aislamiento de los compuestos volátiles de la ciruela amarilla mediante la técnica SAFE permitió obtener un extracto que, una vez concentrado, mantuvo el aroma característico de la fruta, por lo que puede asumirse que la composición química presente representa su aroma natural.

El análisis de los compuestos volátiles por GC-MS permitió la identificación de 47 compuestos volátiles, 16 de los cuales se informan por primera vez en esta fruta (Cuadro 1). El acetato de etilo (2,88 mg/kg), etanol (1 mg/kg) y ácido octanoico (0,78 mg/kg) aparecen como los constituyentes volátiles mayoritarios de esta variedad de ciruela amarilla. El contenido total de compuestos volátiles aislados fue de 6,55 mg/kg de pulpa de

fruta, valor superior al informado por Gómez *et al.* (1993) para dos cultivares de ciruela (*P. salicina* Lindl.) ($\leq 0,4$ mg/kg de pulpa de fruta) e inferior al indicado por Pino y Quijano (2011) de 25,4 mg/kg de pulpa de ciruela roja (*P. domestica* L. cv. Horvin), aunque en estos dos trabajos fue utilizada la destilación-extracción simultáneas como técnica de aislamiento.

La Fig.1 representa las proporciones de cada familia o grupo químico con respecto a la composición total de volátiles identificados en la ciruela amarilla, donde se aprecia que el 45,6 % del total de la composición volátil fueron ésteres. Los acetatos de alquilos y los ésteres etílicos, que también fueron informados por Ismail *et al.* (1981) aparecen como los principales contribuyentes del aroma de la ciruela fresca. Dentro de las lactonas, se identificaron la γ -hexalactona, γ -octalactona y γ -decalactona, la primera de ellas en mayor proporción. Estos compuestos fueron encontrados por Horvat *et al.* (1992) en esta fruta. Gómez *et al.* (1993) analizaron otra especie de ciruela (*P. salicina*) e identificaron la γ -dodecalactona como mayoritaria, pero no detectaron la γ -octalactona ni la γ -hexalactona. Estas dos lactonas tampoco fueron identificadas en un estudio de la ciruela roja (Pino y Quijano, 2011).

Por otra parte, los alcoholes constituyeron el 25,9 % del total de compuestos aislados; entre ellos aparecieron en mayor proporción el etanol (15,3 %), 1-butanol (4,0 %) y alcohol bencílico (2,3 %), que también fueron encontrados en otra variedad de ciruela (Forrey y Flath, 1974).

En la familia de los ácidos carboxílicos se identificaron al acético (0,5 %), hexanoico (0,2 %), octanoico (11,9 %) y decanoico (2,0 %). El ácido acético y ácido octanoico fueron informados por Krammer *et al.* (1991) en la ciruela amarilla (*P. domestica* L. ssp. Syriaca), mientras que Pino y Quijano (2011) hallaron al ácido hexanoico en la composición volátil de la ciruela roja.

Cuadro 1.- Compuestos volátiles identificados en la ciruela amarilla.

Compuesto	IR	Concentración (mg/kg)
Acetona*	810	0,03 ± 0,0010
Formiato de etilo*	813	0,04 ± 0,0010
Acetato de etilo	867	2,88 ± 0,2000
2-Metilbutanal	897	0,01 ± 0,0006
3-Metilbutanal	900	0,01 ± 0,0005
Etanol	902	1,00 ± 0,0400
2-Propanol*	932	0,06 ± 0,0030
Acetato de butilo	1064	0,01 ± 0,0004
Hexanal	1067	0,04 ± 0,0010
2-Metilpropanol	1083	0,04 ± 0,0020
3-Penten-2-ona	1110	0,04 ± 0,0020
<i>p</i> -Xileno*	1119	0,02 ± 0,0010
<i>m</i> -Xileno	1122	0,09 ± 0,0050
Etilbenceno*	1122	0,14 ± 0,0050
1-Butanol	1136	0,26 ± 0,0100
1-Penten-3-ol	1149	0,01 ± 0,0004
<i>o</i> -Xileno*	1176	< 0,01
(<i>E</i>)-2-Hexenal	1219	0,11 ± 0,0050
1-Pentanol	1241	0,04 ± 0,0050
Acetato de hexilo	1265	< 0,01
3-Hidroxi-2-butanona	1278	0,08 ± 0,0040
(<i>Z</i>)-2-Penten-1-ol*	1310	0,01 ± 0,0004
4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona*	1342	0,01 ± 0,0005
1-Hexanol	1356	0,05 ± 0,0020
(<i>Z</i>)-3-Hexen-1-ol	1387	0,03 ± 0,0010
(<i>E</i>)-2-Hexen-1-ol	1390	0,02 ± 0,0010
Octanoato de etilo	1423	< 0,01
Ácido acético	1427	0,03 ± 0,0010
4-Hidroxi-2-pentanona*	1438	0,01 ± 0,0005
2-Etil-1-hexanol*	1488	0,04 ± 0,0020
Benzaldehído	1502	0,14 ± 0,0050
2-Metilbenzaldehído*	1572	0,12 ± 0,0070
Fenilacetaldehído	1617	< 0,01
γ -Hexalactona	1675	0,01 ± 0,0003
Ácido hexanoico	1840	0,01 ± 0,0002
Dodecanoato de etilo	1849	0,01 ± 0,0006
Alcohol bencílico	1864	0,15 ± 0,0080
γ -Octalactona	1889	< 0,01

Cuadro 1.- Continuación.

Compuesto	IR	Concentración (mg/kg)
2-Feniletanol	1899	0,01 ± 0,0006
Benzotiazol*	1962	0,01 ± 0,0003
Alcohol 2-metilbencílico*	2014	< 0,01
Ácido octanoico	2025	0,78 ± 0,0500
Benzalacetona*	2108	0,03 ± 0,0020
γ-Decalactona	2185	< 0,01
Benzoato de etilhexilo*	2205	0,02 ± 0,0009
Ácido decanoico*	2265	0,13 ± 0,0050
Vainillina	2550	0,02 ± 0,0010

Resultados expresados como promedio ± desviación estándar.

IR: índice de retención.

* Identificado por primera vez en esta fruta.

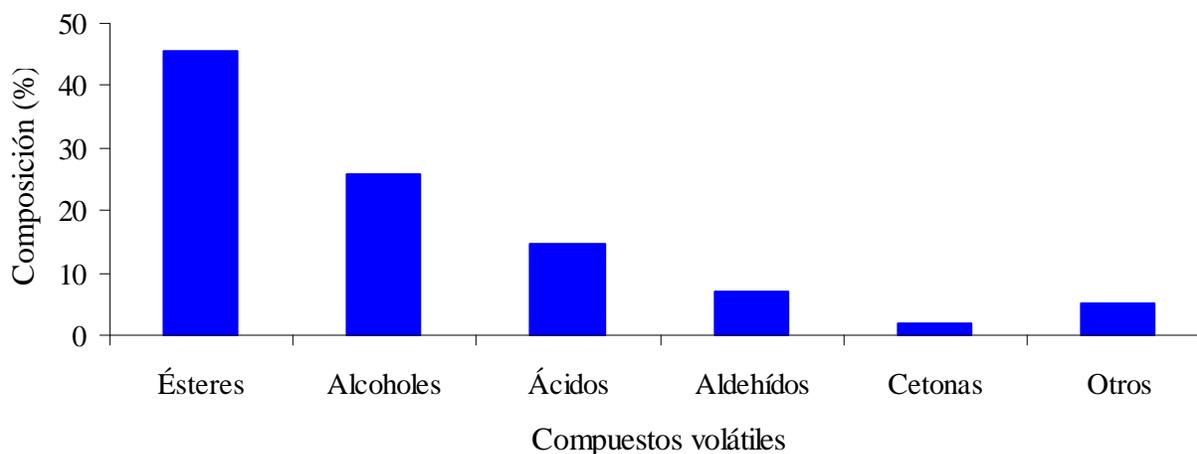


Figura 1.- Proporciones de las distintas familias de compuestos en el extracto de ciruela amarilla.

Los aldehídos y cetonas representaron el 6,9 % y 2,0 %, respectivamente, del total de compuestos volátiles aislados. Sobresalieron dentro del primer grupo, el benzaldehído (2,1 %), 2-metilbenzalaldehído (1,8 %) y (*E*)-2-hexenal (1,7 %); dentro del segundo grupo, en menor concentración, estuvieron la 3-penten-2-

ona (0,6 %), acetona y benzalacetona (ambas con 0,5 %), 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona y 4-hidroxi-2-pentanona (ambas con 0,2 %).

Otros compuestos volátiles identificados en esta fruta fueron cuatro hidrocarburos aromáticos (5,1 % del total de los compuestos aislados): *o*-xileno, *m*-xileno, *p*-xileno y

etilbenceno; de ellos, solamente el *m*-xileno había sido informado anteriormente (Pino y Quijano, 2011). Además se identificó un compuesto azufrado (benzotiazol) y una hidroxicetona (3-hidroxi-2-butanona). El primero no había sido informado como constituyente de la ciruela, mientras que la 3-hidroxi-2-butanona fue identificada en otras investigaciones (Forrey y Flath, 1974; Krammer *et al.* 1991).

CONCLUSIONES

El estudio de los compuestos volátiles de la ciruela amarilla (*Prunus domestica* L. ssp. *domestica*) mediante el método SAFE y GC-MS permitió la identificación de 47 compuestos (6,55 mg/kg de pulpa de fruta), de los cuales 16 se informan por primera vez. El acetato de etilo, etanol y ácido octanoico fueron los constituyentes volátiles mayoritarios.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adams, Robert P. 2004. Identification of essential oil components by gas chromatography/quadrupole mass spectrometry. Carol Stream, Illinois, USA: Allured Publishing Corporation.
- Crouzet, J.; Etiévant, P. and Bayonove, C. 1990. Stone fruit: apricot, plum, peach, cherry. In Food Flavours. (Part C). (pp. 1-41). Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.
- Engel, Wolfgang; Bahr, Wolfgang and Schieberle, Peter. 1999. Solvent assisted flavour evaporation - a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices. *European Food Research and Technology*. 209(3-4):237-241.
- Etiévant, P.X.; Guichard, E.A. and Issanchou, S.N. 1986. The flavour components of Mirabelle plums. Examination of the aroma constituents of fresh fruits: variation of the headspace composition induced by deep-freezing and thawing. *Sciences des Aliments*. 6(3):417-432.
- Forrey, Ralph R. and Flath, Robert A. 1974. Volatile components of *Prunus salicina*, var. Santa Rosa. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 22(3):496-498.
- Gómez, Encarna; Ledbetter, Craig A. and Hartsell, Preston L. 1993. Volatile compounds in apricot, plum, and their interspecific hybrids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 41(10):1669-1676.
- Gómez-Plaza, E. and Ledbetter, C. 2010. The flavor of plums. In *Handbook of fruit and vegetable flavors*. (pp. 415-430). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Horvat, Robert J.; Chapman, Glenn W. Jr.; Senter, Samuel D.; Norton, Joseph D.; Okie, William R. and Robertson, James A. 1992. Comparison of the volatile compounds from several commercial plum cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 60(1):21-23.
- Ismail, Hanaa M.; Williams, Anthony A. and Tucknott, Owen G. 1981. The flavour of plums (*Prunus domestica* L.). An examination of the aroma components of plum juice from the cultivar Victoria. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 32(6):613-619.
- Krammer, Gerhard; Winterhalter, Peter; Schwab, Melanie and Schreier, Peter 1991. Glycosidically bound aroma compounds in the fruits of *Prunus* species: apricot (*P. armeniaca*, L.), peach (*P. persica*, L.), yellow plum (*P. domestica*, L. ssp. *Syriaca*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 39(4):778-781.
- Pino, J. 1995. Principios y métodos para el análisis del aroma de los alimentos. La Habana, Cuba: Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia.
- Pino, J. and Quijano, C. 2011. Study of the volatile compounds from plum (*Prunus*

domestica L. cv. Horvin) and estimation of their contribution to the aroma. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* (Brazil).

Stephan, Andreas, Bücking, Mark and Steinhart, Hans. 2000. Novel analytical tools for food flavours. *Food Research*

International. 33(3-4):199-209.

William, A.A. and Ismail, H.M.M. 1981. The volatile flavour components of plums and their sensory evaluation. In *Criteria of food acceptance*. (pp. 333-354). Zurich, Swiss: Foster Verlag.