

CONSTITUYENTES VOLÁTILES DEL MANGO DE AZÚCAR (*Mangifera indica* L)

Edgar Bautista*, Carmenza Duque** y Rafael Torres**

Recibido Julio 31/98 - Aprobado Noviembre 30/98

Keywords: volátiles, Mango de Azúcar, *Mangifera indica*

RESUMEN

Empleando Extracción de Volátiles por Espacio de Cabeza Dinámico y Extracción Líquido-Líquido, se estudió el aroma del mango de azúcar (*Mangifera indica* L), variedad nativa Colombiana apreciada por su exquisito aroma y sabor. Estos dos métodos complementarios permitieron la identificación, por Cromatografía de Gases de Alta resolución y Cromatografía de Gases de Alta Resolución - Espectrometría de Masas, de 52 componentes, entre los cuales sobresalieron como mayoritarios el 3-careno, el butanoato de etilo, el ácido butanóico y el α -pineno. Aunque la composición porcentual en peso de volátiles varió según el método de extracción, el grupo predominante en ambos sistemas de extracción es el de los terpenos, seguido de los ésteres. El aroma de los extractos obtenidos fue evaluado por Cromatografía de Gases de Alta Resolución-Olfatometría.

ABSTRACT

The aroma of Mango de Azúcar (*Mangifera indica* L), an appreciated Colombian native mango variety, was studied by Dynamic Head Space (Purge and Trap) and Liquid-Liquid Extraction. By these complementary methodologies 52 volatile compounds were identified. The mayor volatile compounds were 3-carene, ethyl butyrate, butyric acid and α -pinene. In spite of the variation of the percentile composition in weight on the extraction method, the terpenes group was the major followed by the esters. The aroma extracts was evaluated by High Resolution Gas Chromatography - Olfatometry.

INTRODUCCIÓN

El mango es una de las frutas tropicales cultivadas de mayor popularidad para su consumo como fruta fresca. En términos de la producción mundial ocupó el segundo lugar después del banano (1,2). Aunque se cultivan cientos de variedades de esta fruta en el mundo, solo unas pocas tienen importancia comercial. Entre las variedades que existen en Colombia llama la atención la del Mango de Azúcar, originalmente cultivada en la Costa

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

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

Atlántica y diseminada en el país, por su amplia aceptación en el mercado nacional debido a su contenido aceptable de fibra, excelente aroma y sabor (3).

Se han publicado varios artículos sobre los componentes volátiles de otras variedades de mango donde se reporta a los monoterpenos y sesquiterpenos como los hidrocarburos mayoritarios entre los componentes volátiles de su aroma (entre 70% y 90%) (4); su abundancia relativa es sin embargo variable y dependiente del sitio de procedencia de las variedades. Las variedades de la India presentan como mayoritarios al (Z)-ocimeno y al β -mirceno, mientras que las provenientes del nuevo mundo presentan al 3-careno como componente mayoritario (5). Sin embargo, hasta nuestro conocimiento no se han hecho trabajos sobre el aroma de la variedad mango de azúcar, cuya importancia comercial en nuestro país es innegable. Por otro lado, los primeros estudios realizados sobre el aroma del mango emplearon los métodos clásicos bien establecidos de destilación al vapor y/o extracción con solventes (6,7), los cuales, a pesar de modificar cualitativa y cuantitativamente el perfil aromático del mango, permiten en algunos casos encontrar componentes que se encuentran en bajas concentraciones y que pueden tener gran importancia en el aroma. Más recientemente, los métodos de extracción por espacio de cabeza se han empleado con éxito (8,9,10,11). Bartley y Schwede (10) han sugerido que un cromatograma obtenido por estos métodos refleja mejor el "verdadero" perfil aromático que el obtenido por destilación y/o extracción con solventes. Sin embargo, es bien conocido que esta metodología está polarizada hacia la detección de los componentes más volátiles, en detri-

mento de componentes menos volátiles que están en bajas concentraciones pero que pueden jugar un papel organoléptico igualmente importante.

Por las razones anteriores, en el presente trabajo se efectúa la caracterización del aroma de la variedad mango de azúcar empleando dos métodos de extracción suave complementarios: extracción por Espacio de Cabeza Dinámico (purge and trap) y extracción Líquido-Líquido a temperatura ambiente. El primer método permite aumentar el umbral de detección de los componentes más volátiles y revela más fielmente el perfil aromático mientras que la extracción Líquido - Líquido aumenta la sensibilidad a los componentes menos volátiles que se encuentran en muy bajas concentraciones en el espacio de cabeza.

PARTE EXPERIMENTAL

Frutas

Las muestras de mango se recolectaron en la localidad de Anolaima, vereda Monte Largo (Cundinamarca). Esta región está a 1500 m sobre el nivel del mar, con una temperatura promedio de 25 °C. Un ejemplar de la plantación fue clasificado por el Herbario Nacional del Instituto de Ciencias Naturales de la Universidad Nacional bajo el número Col 384787. El color de las frutas maduras colectadas fue amarillo-rojizo, su pH varió entre 4.0 y 5.0 y su contenido de azúcares, medido como Grados Brix entre 16 y 20.

Extracción Líquido - Líquido

Un kg de pulpa (sin corteza) licuada en un litro de agua destilada, fue filtrado y luego sometido a centrifugación durante 45 min a 10.000 r.p.m. a una temperatura de 4 °C. El sobrenadante se extrajo con 200 mL de una mezcla pentano-diclorometano 2 :1, en un aparato de extracción Líquido-Líquido durante 36 horas (12, 13). El extracto orgánico fue secado sobre sulfato de sodio anhidro para luego ser concentrado cuidadosamente en una columna Vigreux a 35 °C hasta 0.2 mL para su posterior análisis por Cromatografía de Gases de Alta Resolución (CGAR) y Cromatografía de Gases de Alta Resolución - Espectrometría de Masas (CGAR-EM).

Extracción por Espacio de Cabeza Dinámico (*Purge and Trap*) (14, 15)

Cinco gramos de pulpa (sin corteza) cortados en pequeños trozos se colocaron en un recipiente portamuestras de 200 mL termostatado a 30°C. Un volumen total de 350 mL de Nitrógeno puro a 20 mL/min se pasó por el recipiente con el fin de arrastrar los volátiles hacia un tubo con 120 mg de Tenax TA (60-80 μ m). Después del muestreo, se pasaron 200 mL de Nitrógeno para retirar el agua que se hubiere retenido en el tubo con Tenax. La muestra adsorbida en el Tenax se eluyó térmicamente a 230 °C, 20 ml/min, durante 15 min hacia un tubo de acero de 1/16" recubierto interiormente con vidrio enfriado a -100 °C con ayuda de Nitrógeno líquido.

Los volátiles condensados en el tubo se inyectaron en el Cromatógrafo de Gases ca-

lentándolo bruscamente (a 150 °C) durante un minuto mediante una corriente eléctrica mientras se hacía pasar el gas de arrastre hacia el punto de inyección a través de él.

Análisis por Cromatografía de Gases de Alta Resolución (CGAR) y Cromatografía de Gases de Alta Resolución - Espectrometría de Masas (CGAR-EM)

La Cromatografía de Gases de Alta Resolución se efectuó en un Cromatógrafo Hewlett Packard 5700 equipado con Detector de Llama (FID) y la CG-EM en un CG Hewlett Packard 5890 acoplado a un EM Hewlett Packard 5970. Para el análisis se empleó una columna DB-wax de 30m x 0.25mm y 0.25 μ m. de espesor de película, usando el siguiente programa de temperatura: 25 °C durante 8 min, 4 °C/min hasta 220 °C. Las temperaturas del inyector y el detector se mantuvieron a 220 °C. Como gas de arrastre se empleó He a una velocidad de 30 cm/s. Un μ L de extracto Líquido-Líquido se inyectó en modo de división de flujo (split) 1 : 10. La muestras de Espacio de Cabeza Dinámico se inyectaron sin división de flujo (modo splitless). Los espectros de masa fueron tomados en Impacto Electrónico a 70 eV de m/z 30 a 400.

El análisis cualitativo se hizo con base en los datos cromatográficos y espectrales de la siguiente forma: a) calculando los índices de Kovats experimentales y comparándolos con los índices encontrados en la literatura y b) estudiando los espectros de masas obtenidos y verificando estos resultados con los datos espectrales de sustancias auténticas de referencia y/o otros datos espectrales publicados (Librería de Espectros EPA/NIH). La determinación cuantitativa

se realizó por CGAR utilizando el método de Estándar Interno sin correcciones para los rendimientos de extracción, ni para la respuesta del detector.

Análisis por Cromatografía de Gases de Alta Resolución – Olfatometría

Para obtener las notas de olor correspondientes a los componentes volátiles del mango se empleó un sistema de olfacción acoplado a un Cromatógrafo de Gases de Alta Resolución HP 5700. El efluente de la columna GC se dividió en una proporción 1 : 10 entre el detector de llama y la cámara de olfacción, respectivamente. Antes de llegar a la cámara de olfacción, el efluente se mezcla con una corriente de aire húmedo de 100 mL/min. Las notas olfativas fueron evaluadas por personal entrenado, utilizando las mismas condiciones cromatográficas indicadas en el parágrafo anterior.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla I presenta en forma integrada los volátiles identificados, agrupados por grupos funcionales, según el método de extracción empleado. En ella se indican los índices de retención (índices de Kovats), la cantidad obtenida utilizando métodos de estándar interno (1-octen-3-ol, y metil hexil cetona para Espacio de Cabeza Dinámico, y butanoato de ciclohexilo y 2-undecanol para la extracción Líquido-Líquido) y la nota olfativa obtenida por CGAR - Olfatometría. Se lograron identificar 52 componentes volátiles: 38 de ellos utilizando el doble criterio índices de retención cromatográfica – espectro de masas y 14 solo con base en el espectro de masas.

Utilizando el Espacio de Cabeza Dinámico se obtuvieron 28 componentes volátiles, equivalentes a 5.2 mg/kg. Con este método de extracción se encontró a los terpenos como grupo mayoritario representando el 73 % del total (1.6 mg/kg) seguido de los ésteres. Los componentes mayoritarios, en orden decreciente de concentración fueron: 3-careno, acetato de etilo, etilbenceno, 1,2 propanediol y butanoato de etilo. En la nota olfativa prevaleció el verde y no se encontraron compuestos impacto característicos.

Del extracto Líquido-Líquido se obtuvieron 36 componentes equivalentes a 9.7 mg/kg. La contribución de los terpenos fue ligeramente superior a los ésteres (22.6 % y 22.4 % respectivamente). A estos dos grupos le siguieron los ácidos (17%), lactonas (12%), aldehidos y cetonas (8%), alcoholes y éteres en cantidades inferiores al 5%. En orden decreciente de concentración los constituyentes identificados del aroma de la pulpa del mango de azúcar, extraídos por este método fueron: 3-careno, ácido butanóico, butanoato de etilo, furaneol (2,5-dimetil-4-hidroxi-3 (2H)-furanona) y 3-hidroxibutanoato de etilo. El análisis olfativo global permitió describir a este extracto como muy agradable y duradero en el que prevalecen notas frutales tipo fresa, rojas, dulces y lácteas semejantes a mantequilla fresca, estas últimas probablemente debidas a la presencia del ácido butanóico. El análisis de este conjunto complejo de olores por CGAR-Olfatometría, no permitió detectar la presencia de compuestos impacto en este extracto.

Tabla 1. Componentes volátiles identificados en el aroma del mango de azúcar (*Mangifera indica*)

| Compuesto | Índice de Retención Exprim. | Índice de Retención Literatura | Espacio de Cabeza Dinámico (µg/kg) | Extrac. Líquido (µg/kg) | Nota Olfativa |
|---|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| Terpenos | | | | | |
| α-Pineno | 980 | 980 | ++ | +++ | Verde, frutal, pino |
| β-Pineno | 1088 | 1100 | ++ | ++ | Conífera, alcanforada |
| 3-Careno | 1143 | 1146 | +++ | +++ | Frutal, terrosa |
| β-Mircenó | 1160 | 1150 | ++ | + | Citrica, conífera |
| Limoneno | 1187 | 1198 | ++ | ++ | Citrica, limón, naranjada |
| β-cimeno | 1260 | 1250 | + | ++ | Terrosa, fugaz |
| (E)-β-Ocimeno | 1235 | 1233 | + | | Cocido, dulce, fugaz |
| Terpinoleno | 1273 | 1284 | + | | Conífera, pino, citrica |
| Copaeno | 1478 | 1472 | + | | Floral, verde, eola |
| Ylangeno | 1480 | 1480 | + | | Almendrado, grasoso, floral |
| α-Humuleno | 1661 | 1663 | + | + | Amaderado, fugaz, tostado |
| Cariofileno | 1585 | 1570 | + | | Floral, verde, amaderado |
| δ-Cardineno | 1741 | 1742 | + | | Tomillo, verde |
| Esteres | | | | | |
| Acetato de etilo | 879 | 882 | +++ | +++ | Frutada, verde, plátano |
| Butanoato de etilo | 1034 | 1030 | +++ | +++ | Rancia, frutada, citrica |
| Acerato de butilo | 1062 | 1059 | ++ | + | Dulce, frutal, pera |
| Butanoato de 1-metilpropilo | 1224 | 1220 | ++ | ++ | Verde, pasto, quemado |
| 3-hidroxi-butanato de etilo | 1494 | 1494 | | +++ | Dulce, verde, herbal |
| Benzoato de 2-hidroxi-3-metilbutilo [a] | 1851 | | + | | Verde, seca, levemente dulce |
| Alcoholes | | | | | |
| 1,2-propanodiol [a] | 946 | | +++ | | Dulce, frutal |
| Butanol | 1120 | 1136 | + | | Medicinal, verde |
| 3-metil-1-butanol | 1209 | 1206 | | ++ | Verde, anisada |
| Hexanol | 1352 | 1361 | | + | Medicinal, resinoso |
| (Z)-3-hexen-1-ol | 1380 | 1387 | | ++ | Grasosa, verde, tostado |
| 2-hexen-1-ol | 1397 | 1390 | | + | Verde-hoja |
| Furaneol | 1974 | 1964 | | +++ | Dulce |
| Aldehídos y Cetonas | | | | | |
| Hexanal | 1066 | 1069 | | + | Roja, frutal |
| (E)-2-hexenal | 1205 | 1212 | | + | Grasoso, verde |
| 3-hidroxi-2-butanona | 1274 | 1206 | | +++ | Chocolate, amargo |
| Neral | 1672 | 1667 | + | | Limón, tostado |
| 2,6,6-trimetil-2,4-cicloheptadien-1-ona [a] | 1702 | | | + | Grasoso, comino |
| 4-metil-1-(1-metiletil)-bicyclo(3,1,0)hex-2-ona [a] | 1204 | | ++ | | Verde |
| Ciclooctanona [a] | 1928 | | + | | Dulce |
| 6,10-dimetil-5,9-undecadien-2-ona [a] | 1777 | | + | | Verde |
| Hidrocarburos no terpénicos | | | | | |
| Metilciclohexano | 770 | 778 | | ++ | Verde, cáscara |
| Ciclopentano [a] | 1774 | | | + | Tostada, metálica |
| Etilbenceno | 1113 | 1122 | +++ | | Verde, expansiva, astringente |

| Compuesto | Índice de Retención Experi. | Índice de Retención Literatura | Espacio de Cabeza Dinámico (µg/kg) | Extrac. Líquido-Líquido (µg/kg) | Nota Olfativa |
|---|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 1-metil-4-(1-metiletil)1,4-ciclohexadieno [a] | 1240 | | + | | |
| Hidrocarburos C ₁₅ H ₂₄ | 1712 | | +++ | | |
| Ácidos | | | | | |
| Ácido acético | 1434 | 1427 | | + | Ácida |
| Ácido 2-metilpropanoico | 1545 | 1535 | | + | |
| Ácido butanoico | 1609 | 1598 | + | ++++ | Rancia intensa |
| Ácido 2-metilbutanoico | 1648 | 1643 | | ++ | Roja potente, amaderado |
| Ácido hexanoico | 1832 | 1822 | | ++ | Ácida, sulfurosa, sudor |
| Ácido 3-hexenoico | 1925 | 1907 | | + | Orines de caballo |
| Lactonas | | | | | |
| 5-etilhidro-2(3H)-furanona [a] | 1685 | | | + | Tamarindo |
| γ-octalactona | 1891 | 1881 | | ++ | Coco |
| 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2H)-furanona | 1974 | 1964 | | ++ | Dulce |
| Eteres | | | | | |
| 1,1-dimetoxietano [a] | 750 | | | ++ | |
| 2-metil-1,3-dioxolano [a] | 952 | | ++ | | Verde, manzana |
| 1-etoxi-2-hepteno [a] | 2164 | | | ± | Especiado |
| Azufrados | | | | | |
| 5-metil-isotiazol [a] | 2080 | | | + | Quemado |
| 1,1-tiobis-eteno [a] | 2169 | | | + | Quemado |

Concentración :

+ : < 50 µg/kg ++ : 50 - 200 µg/kg +++ : 200 - 900 µg/kg ++++ : 900 - 1200 µg/kg

[a] Identificación propuesta basándose solo en el Espectro de Masas

El 3-careno fue el componente más abundante obtenido en el aroma del mango de azúcar con ambos métodos de extracción. Este compuesto también fue encontrado como mayoritario en dos cultivos de mango de La Florida (Tommy Atkins y Keit), en el mango venezolano y es el tercero más abundante en el mango Kensington (16). En las variedades cultivadas en Egipto Willard y Parrot DE Sri Lanka, se encontraron cantidades apreciables de 3-careno, en contraste, este no fue detectado en la variedad Jaffna ni en las variedades indias (Alfonso y Baladi) cultivadas en Egipto (7) para las cuales el (Z)-β-ocimeno y el mirceno fueron los ma-

yores componentes. Como se puede observar en la Tabla 1, en el mango de azúcar se detectó (E)-β-ocimeno únicamente por Espacio de Cabeza Dinámico en una cantidad muy pequeña, mientras que β-mirceno se identificó por ambos métodos de extracción observándose en una mayor concentración por Espacio de Cabeza Dinámico. Otros terpenos encontrados solo por el método de Espacio de Cabeza Dinámico fueron el Terpinoleno, Copaeno, Ylangeno, Cariofileno y δ-Cardineno.

En variedades cultivadas en la India, Engel y Tressl (7) identificaron al (Z)-β-ocimeno y posteriormente reportaron al li-

moneno como el más abundante. Este compuesto no fue encontrado en cultivos de la Florida (5) en los cuales se detectaron cantidades importantes de terpinoleno, que se reporta como dominante en las variedades Willard y Parrot (6) y se encuentra en pequeñas cantidades en el mango de azúcar aquí investigado y en otras variedades estudiadas del Viejo Mundo (5,7).

Otro grupo importante de compuestos encontrados en el mango de azúcar fue el de los ésteres (22.5% para el extracto Líquido - Líquido y 30.5% para el Espacio de Cabeza Dinámico). En el mango Kensington, MackLeod et al. han reportado una participación del 33% y en otras variedades como Jaffna y Baladi se ha reportado en un 16% y 13%, respectivamente (16). En este grupo se destaca el butanoato de etilo, que es el segundo componente volátil más abundante después del 3-careno en los dos métodos de extracción empleados, seguido del acetato de etilo. El 3-hidroxibutanoato de etilo es el tercer componente en abundancia en el extracto Líquido - Líquido pero no fue detectado en el Espacio de Cabeza Dinámico.

Los ácidos y lactonas tienen una participación importante en el extracto Líquido-Líquido pero están casi totalmente ausentes en el Espacio de Cabeza Dinámico. Entre los ácidos se destaca el ácido butanóico, con su nota agria y rancia, y entre las lactonas la γ -lactona con su aroma a coco. El furaneol (2,5-dimetil-4-hidroxil-3(2H)-furanona), encontrado en una cantidad de 150 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, puede contribuir al aroma dulce como de piña.

Las diferencias cualitativas y cuantitativas obtenidas con los dos métodos em-

pleados muestran la dificultad en la cuantificación de los volátiles de las frutas así como la necesidad de utilizar diversos métodos de extracción, los cuales con frecuencia son complementarios.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó dentro del programa de Química y Tecnología del Aroma de Frutas Tropicales del Departamento de Química de la Universidad Nacional, gracias a la financiación del IPICS y COLCIENCIAS. Los autores agradecen a LUCTA GRANCOLOMBIANA por la colaboración de su panel olfatométrico.

BIBLIOGRAFÍA

1. Anónimo, *Mangoes*. In FAO Production Yearbook. **1995**, 49, 164-165.
2. Ollé, D.; Baumes, R.L.; Bayovone, C.L.; Lozano, Y.F.; Sznaper, C.; Brillouet J.M. Comparison of Free and Glycosidically Linked Volatile Components from Polyembryonic and Monoembryonic Mango. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, 46, 1094 - 1100.
3. *El Cultivo del Mango*. Federación Nacional de Cafeteros de Colombia. Séptima Edición. Litografía Cafetera Ltda.. Manizales **1992**.
4. Winterhalter, P. *Volatiles Compounds in Foods and Beverages*. Fruits IV. Maarse Decker, Inc, New York, **1991**, 389-409.
5. MackLeod, A.J.; Snyder, C.H. Volatile Components of Mango Pre-

- serveed in Deep Freezing. *J. Agric. Food Chem.* **1985**, 33, 380-384.
6. MackLeod, A.J.; Pieris, N.M. Comparison of the Volatile Components of Some Mango Cultivars. *Phytochemistry*, **1984**, 23, 361-366.
 7. Engel, K.H.; Tressl, R. Studies on the Volatile Components of Two Mango Varieties. *J. Agric. Food Chem.* **1983**, 31, 796-801.
 8. Ackerman, L.G.J.; Torline, P.A. Volatile Components in the headspace of eight mango cultivars. *Lebensm. Wiss. Technol.* **1984**, 17, 339-341.
 9. Sakho, M.; Crouzet, J.; Seck, S. Volatile components of African Mango. *J. Food Sci.* **1985**, 50, 548-550.
 10. Bartley, J.P.; Schwede, A. Volatile flavor components in the headspace of the Australian or Bowen mango. *J. Food Sci.* **1987**, 52, 353-355.
 11. Malundo, T.M.M.; Baldwin, E.A.; Moshonas, M.G.; Baker, R.A.; Shewfelt, R.L. Method for Rapid Headspace Analysis of Mango (*Mangifera indica* L.) Homogenate Volatile constituents and Factors Affecting Quantitative Results. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, 45, 2187-2194.
 12. Drawert, F.; Rapp, A. Gas-chromatographic analysis of plant aromas. The enrichment and identification of volatile aroma substance in grapes musts and wines. *Chromatographia* **1968**, 1, 446.
 13. Morales, A.L.; Albarracín, D.; Rodríguez, J.; Duque, C. Volatile Constituents from Andes Berry (*Rubus Glaucus* Benth) *J. High Resol. Chromatogr.* **1996**, 19, 585-587.
 14. Albarracín, H.; Bautista, E.; Duque, C. Montaje y evaluación de un equipo de Espacio de Cabeza Dinámico para el estudio de Volátiles. Primer Congreso Colombiano de Cromatografía. Resúmenes Sociedad Colombiana de Ciencias Químicas. Santafé de Bogotá, **1996**, 54.
 15. Bonilla, A. *Caracterización Química y Actividad Antimicrobiana de los Volátiles de la Esponja Marina Ircinia felix*. Trabajo de Grado en Farmacia, Universidad Nacional, Santafé de Bogotá, Colombia, **1997**, 21 - 24.
 16. MackLeod, A.J.; MackLeod, G.; Snyder C.H. Volatile Aroma Constituents of Mango (cv Kensington). *Phytochemistry*, **1988**, 27, 2189-2193.