

CONTRIBUYENTES DEL AROMA DE LA PIÑA

Jorge A. Pino

Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia. Carretera al Guatao km 3 ½, C.P. 19 200, La Habana, Cuba.

E-mail: jpino@iiaa.edu.cu

Recibido: 21-02-2019 / Revisado: 05-03-2019 / Aceptado: 19-03-2018 / Publicado: 30-04-2019

RESUMEN

Este trabajo presenta una visión general de los aspectos fundamentales relacionados con los compuestos volátiles que influyen en el aroma y sabor de la piña. Utilizando diferentes técnicas analíticas, los compuestos volátiles se han analizado en conjunción principalmente con cromatografía de gases-espectrometría de masas. En la fruta, se han reportado más de 400 compuestos volátiles, pero solo algunos de estos volátiles se consideran contribuyentes importantes al sabor.

Palabras clave: piña, compuestos volátiles, aroma, sabor.

ABSTRACT

Contributors of the aroma of the pineapple

This work presents an overview on fundamental aspects related to the volatile compounds influencing pineapple aroma and flavor. Using different analytical techniques, the volatile compounds have been analyzed in conjunction mainly with gas chromatography-mass spectrometry. In the fruit, over 400 volatile compounds have been reported, but only few of these volatiles are considered important contributors to the flavor.

Keywords: pineapple, volatile compounds, aroma, flavor.

INTRODUCCIÓN

La piña (*Ananas comosus* [L.] Merrill), llamada «la reina de la fruta» por su corona de hojas, es el representante más importante de la familia *Bromeliaceae*. Se cree que la especie se originó en el sur de Brasil y Paraguay, y fue propagada por los amerindios a otras partes de América del Sur y Central (1).

La piña se cultiva en varias regiones tropicales y subtropicales para el consumo local y la exportación internacional. Su importancia económica aumenta continuamente junto con la preservación y el transporte eficiente (2). Según datos estadísticos de la FAO 2016, Costa Rica, Brasil, Filipinas, China, India, Tailandia, Nigeria e Indonesia son los principales países productores de piña (3). La piña es la tercera fruta tropical más importante del mundo después del banano y los cítricos (2), principalmente por sus características únicas e impresionantes, así como por el refrescante balance de azúcar y ácido.

Jorge A. Pino Alea: Licenciado en Química (Universidad de La Habana, 1975). Investigador Titular y miembro de la Academia de Ciencias de Cuba. Doctor en Ciencias Técnicas (Centro Nacional de Investigaciones Científicas, 1980) y Doctor en Ciencias (Instituto de Farmacia y Alimentos, 2011). Desarrolla sus investigaciones principalmente en la química analítica y tecnología de aromas de alimentos y aceites esenciales.

Las variedades de piña son abundantes y aproximadamente 100 variedades son conocidas actualmente en todo el mundo, pero solo unos pocos tipos están disponibles comercialmente (2). Según Morton (5), en el comercio internacional, los cultivares se agrupan en cuatro clases principales: 'Smooth Cayenne' o 'Cayenne', 'Red Spanish', 'Queen' y 'Abacaxi', incluso si hay mucha variación en el tipos dentro de cada clase. Más recientemente, Po y Po (4) informaron cuatro grupos también, pero a saber: 'Cayenne' (cultivares principales Smooth Cayenne, Hilo, Kew, Champaka y Sarawak), 'Queen' (Moris, Mauricio, MacGregor, Ripley Queen y Alexandra), 'Español' (Singapur español, Ruby, español rojo, Masmerah, Gandul, híbrido 36, verde de Selangor, Nangka y Betik), y 'Pernambuco y Mordilona' (Perolela). El grupo 'Cayenne' es el más importante con más del 70 % de la piña cultivada en el mundo para el consumo de fruta fresca y enlatada. La taxonomía de la piña fue recientemente revisada y simplificada para dos especies (*Ananas comosus* [L.] Merrill y *Ananas macrodentes* Morren) y cinco variedades botánicas (1).

Aunque la piña se consume fresca en los países productores, en EE.UU. y Europa, el consumo de productos procesados, como jugos y frutas enlatadas, excede el de las piñas frescas, pero la demanda de la mayoría de los enlatados ha disminuido ya que los consumidores han mostrado una mayor preferencia por productos de frutas como jugos y productos secos.

El consumo de frutas tropicales se debe principalmente a su sabor único y exótico, mientras que su valor nutricional juega un papel menor. Sin embargo, la piña es una fuente importante de potasio, magnesio, vitaminas (C y A) y fibra dietética. La composición nutricional de la fruta fresca comprendió 48 a 62,8 kcal, carbohidratos totales 12,6 a 14,8 %, azúcares totales 1,57 a 10,32 %, proteínas 0,39 a 0,55 %, grasa total 0,11 a 0,17 %, vitamina C 36,2 a 56,4 mg%, vitamina A 56 a 57 UI, potasio 52,5 a 115 mg%, calcio 13,0 a 14,4 mg%, magnesio 12,0 a 20,0 mg%, sodio 1,0 a 6,9 mg% e hierro 0,3 a 0,7 mg% (6).

Las investigaciones sobre el aroma de la piña se han hecho desde hace muchos años en frutas frescas de diferentes cultivares (no siempre especificados) y alimentos procesados. Hasta 2010, se habían identificado más de 400 componentes volátiles en piña, estos resultados han

sido revisados por numerosos autores (7); sin embargo, solo algunos de ellos han sido reconocidos como contribuidores de sabor a piña.

En este trabajo se revisa el estado del arte sobre la composición volátil de la fruta y su influencia en el sabor de la piña. Se ha recopilado la información de todos aquellos trabajos que han determinado, por alguna vía, la influencia de los compuestos volátiles identificados en el aroma y sabor.

Componentes que influyen en el aroma y sabor de la papaya

En los últimos 73 años, se aplicaron muchas técnicas para reconocer los componentes que contribuyen al aroma en la piña. Varios de los estudios anteriores sobre la composición de piña se llevaron a cabo antes de que la técnica de cromatografía de gases (GC por sus siglas en inglés) estuviera disponible. Como resultado, se sabe que el aroma y sabor de piña es una mezcla de muchos componentes volátiles que están presentes en pequeñas cantidades y en mezclas complejas con los compuestos no volátiles. Se han informado varios compuestos de aroma de fruta fresca y productos procesados, pero la comparación entre estos informes es problemática; ya que diferentes variedades y productos han sido investigados. Además, se han utilizado diferentes técnicas de aislamiento e instrumental, por lo que la comparación es muy difícil.

No fue sino hasta la primera mitad del siglo XX que se hicieron los primeros intentos para identificar los principales compuestos de aroma en la piña. Haagen-Smith y col. (8, 9) fueron los primeros en investigar los volátiles de la piña cv. Smooth Cayenne crecido en Hawái. Grandes cantidades de fruta fresca y jugos se sometieron a destilación al vacío y el material volátil se condensó en muchas trampas mantenidas a distintas temperaturas. La pequeña cantidad de aceite así obtenida representó el aroma de la piña. La identificación se basó en las propiedades químicas o físicas de los compuestos originales o sus productos de hidrólisis obtenidos mediante la preparación de derivados apropiados, es decir, dinitrobenzoatos para los alcoholes, ésteres de *p*-fenilfenacilo para los ácidos, 2,4-dinitrofenilhidrazonas para los compuestos de carbonilo y otras reacciones químicas específicas para compuestos de azufre. Se realizaron muchas otras reacciones para identificar el

compuesto de azufre. El segundo estudio fue atribuido a Gawler en 1962 (10) en el análisis del jugo enlatado en Malasia. Mediante la cromatografía en papel, el investigador pudo separar e identificar aminoácidos, ácidos orgánicos, azúcares y compuestos carbonílicos volátiles como derivados de 2,4-dinitrofenilhidrazona.

El primer estudio que utilizó GC fue acreditado a Mori en 1964 con frutas de Hawái, pero estos resultados no se han publicado, aunque Connell (11) proporcionó un resumen de los resultados de Mori más adelante y continuó las nuevas investigaciones con piñas australianas frescas. Dieciséis compuestos, principalmente ésteres y alcoholes, se identificaron por comparación de tiempos de retención de GC contra compuestos de referencia en tres fases estacionarias diferentes.

En 1965, dos estudios importantes sobre la fruta Smooth Cayenne cosechada durante la temporada de invierno de Hawái (12, 13), permitieron identificar a la 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2*H*)-furanona por varios métodos espectroscópicos. Esta furanona tiene un olor descrito como 'piña quemada'. Además, se identificaron *p*-alilfenol y γ -hexalactona, y se confirmó la presencia de 3-metiltiopropanoatos de metilo y etilo. En esos estudios, se usó GC preparativa para aislar compuestos principales.

En 1967 se desarrolló un método rápido para comparar perfiles de aroma de diferentes siropes de piña en conserva mediante GC del espacio de cabeza. La identificación de 17 componentes volátiles se basó en los tiempos de retención en tres columnas y en la muestra de tratamiento con reactivos selectivos (14).

Un año después, se reportó el análisis de un extracto etéreo de piñas Smooth Cayenne recién cosechadas mediante GC analítica, así como GC preparativa para análisis espectroscópicos posteriores (resonancia magnética nuclear y espectroscopía infrarroja) (15). Se identificaron doce compuestos, incluidos tres 3-hidroxiésteres, tres lactonas y dos acetoxiesteres. La γ - y δ -octalactona tuvieron un aroma típico similar al coco. Los autores afirmaron que, aunque los olores de los 3-hidroxiésteres aislados eran bastante repulsivos, sus intensidades sugieren que estos ésteres eran importantes para el aroma de la piña. Los ésteres 3-hidroxiácidos se han detectado en varias frutas tropicales (16), se forman como compuestos intermedios durante la síntesis de novo y la β -oxidación

de ácidos grasos, pero las dos rutas conducen a enantiómeros opuestos. Los ésteres de S-(+)-3-hidroxiacil-CoA resultan de la hidratación estereoespecífica de Δ 2,3-*trans*-enoil-CoA durante la β -oxidación; los derivados de R-(-)-3-hidroxiácido se forman por reducción de 3-cetoacil-S-ACP durante la biosíntesis de grasas. Ambas vías pueden ser operativas en la producción de 3-hidroxiácidos quirales y ésteres de 3-hidroxiácidos en frutas tropicales (17, 18). La composición enantiomérica de varias lactonas, hidroxi- y acetoxiésteres presentes en piñas ha sido reportada (16, 17).

Los compuestos volátiles de la esencia extraída del jugo concentrado de piña Smooth Cayenne de Hawái fueron analizados con el uso de cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS por sus siglas en inglés) tubular abierta (19). La introducción de este procedimiento analítico permitió la separación e identificación de 44 compuestos. Cuatro compuestos previamente identificados: lactato de etilo, 2,5-dimetil-4-hidroxi-3 (2*H*)-furanona, 5-hidroximetilfurfural y *p*-alilfenol, no resistieron a la inyección en las columnas de GC tubulares abiertas de acero inoxidable, por lo que no se detectó, incluso si estaban presentes en el extracto. Desafortunadamente, la importancia para el aroma de piña de los compuestos identificados no se evaluó en este trabajo.

Investigadores alemanes agregaron un número considerable de nuevos constituyentes a la lista previamente identificada. En total, identificaron 59 compuestos de aroma en un concentrado preparado a partir de frutas maduras frescas cultivadas en Costa de Marfil (20).

Durante la investigación para examinar si el hexanoato de alilo era de ocurrencia natural en la piña, se analizaron ~20 kg de frutas frescas de Costa de Marfil y ~6 kg de Kenia (21). Después de la extracción con disolvente, el extracto se fraccionó y enriqueció mediante GC preparativa. El análisis por GC-MS de la fracción correspondiente mostró que estaba presente hexanoato de alilo.

Los componentes aromáticos de la fruta de piña de Costa de Marfil se aislaron bajo inhibición enzimática (22). El análisis de la fracción no polar mediante cromatografía de gases con detector de llama de hidrógeno (GC-FID por sus siglas en inglés) capilar y GC-MS mostró que al menos 20 hidrocarburos sesquiterpénicos estaban presentes.

Siete de ellos: α -copaeno, β -ylangeno, α -patchouleno, γ -gurjuneno, germacreno D, α -muuroleno y δ -cadineno se identificaron mediante comparación con muestras auténticas y datos publicados. Antes de esta investigación, solo se informó γ -eudesmol, un alcohol sesquiterpénico con un esqueleto selinano (20). Uno de los compuestos menores, α -patchouleno, parece contribuir al fuerte olor afrutado-picante de la fracción.

Diecinueve compuestos volátiles adicionales, incluidos cuatro hidrocarburos monoterpénicos y muchos ésteres, fueron aislados de piñas de Costa de Marfil, bajo inhibición enzimática, enriquecidos mediante extracción continua con disolvente, fraccionados en gel de sílice e identificados mediante GC-FID capilar y GC-MS (23). Entre ellos, 1-(*E,Z*)-3,5-undecatrieno y 1-(*E,Z,Z*)-3,5,8-undecatetraeno pueden contribuir al sabor típico de la piña. Estos alquenos conjugados combinan un olor fragante con umbrales de detección de olor extremadamente bajos. Los isómeros *E,E* y *E,E,Z* correspondientes son mucho menos olorosos (factores de 106 y 104, respectivamente). La desintegración del tejido de la fruta sin la inhibición enzimática causa una disminución rápida de todos los undecanos.

Los compuestos volátiles del jugo de piñas de Filipinas se aislaron mediante destilación al vapor a vacío y analizaron por GC-FID y GC-MS. Se informaron al 4-acetoxihexanoato de metilo y diversos ácidos carboxílicos como nuevos constituyentes de la fruta (24).

Los componentes aromáticos de la corona de piña Smooth Cayenne fresca, la pulpa y la fruta intacta de Hawái se analizaron mediante GC capilar y GC-MS (25). La fruta fue muestreada utilizando un muestreo dinámico de espacio de cabeza y destilación al vacío-extracción de vacío. Se identificaron un total de 183 y 160 compuestos por el espacio de cabeza dinámico y la destilación-extracción por vapor al vacío, respectivamente. Los análisis mostraron que la corona contiene aldehídos y alcoholes C6, mientras que la pulpa y la fruta intacta se caracterizan por una variedad diversa de ésteres, hidrocarburos, alcoholes y compuestos de carbonilo. Los valores de actividad de olor (VAO), definidos como la relación de la concentración del compuesto a su umbral de olor, indicaron que los siguientes compuestos son los más importantes contribuyentes al aroma de la piña fresca: 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2*H*)-furanona, 2-metilbutanoato de metilo, 2-metilbutanoato de etilo, acetato de etilo, hexanoato de etilo, butanoato

de etilo, 2-metilpropanoato de etilo, hexanoato de metilo y butanoato de metilo. Un éster azufrado, el acetato de 3-metiltiopropilo, se informó por primera vez en piña. Este compuesto tiene una relación con los ésteres principales, 3-metiltiopropanoato de metilo y 3-metiltiopropanoato de etilo.

En otro estudio se analizó la esencia de la concentración de jugo en Hawái (26). Los compuestos volátiles se aislaron por extracción con disolvente, se fraccionaron en alúmina neutra y se analizaron mediante GC-FID y GC-MS de alta resolución. Veintiséis constituyentes fueron identificados por primera vez en piña, incluyendo los siguientes compuestos azufrados: (*E*)-3-metiltio-2-propenoato de metilo, (*Z*)-3-metiltio-2-propenoato de etilo, (*E*)-3-metiltio-2-propenoato de etilo, (*Z*)-3-metiltio-2-propenoato de etilo, 4-metiltiobutanoato de metilo, 4-metiltiobutanoato de etilo (tentativo) y trisulfuro de dimetilo. Los umbrales de detección de olor de estos compuestos se determinaron en agua. Dado que las concentraciones de los compuestos de azufre recién identificados eran menores que sus umbrales de olor, probablemente tenían poca, o ninguna, contribución al aroma general. Entre los compuestos identificados, se detectó *S*-(+)-2-metilbutanoato de etilo. El enantiómero *S*-(+) es un odorizante potente con un umbral de detección de olor de 6 ng/kg, lo que lo convierte, según los autores, en el segundo mayor contribuyente de olor después del furaneol al aroma de la piña.

Los componentes volátiles de piñas verdes y maduras se aislaron e identificaron mediante GC-FID y GC-MS (27). Como resultado se reportaron 144 y 127 compuestos en piñas verdes y maduras, respectivamente. De un total de 157 componentes identificados, 50 fueron informados por primera vez en la piña. Los ésteres constituyeron más del 80 % de los compuestos volátiles de las piñas verdes y maduras. Los diastereoisómeros del diacetato de butan-2,3-diol se separaron satisfactoriamente mediante una columna quiral GC.

Los compuestos del aroma en piñas frescas de la Polinesia Francesa se aislaron mediante extracción continua con disolvente y se analizaron mediante GC-FID y GC-MS. Se identificaron 118 compuestos según su tiempo de retención en dos columnas capilares y sus espectros de masas. La composición encontrada fue 7 hidrocarburos (3,3 %), 9 compuestos de azufre (10,3 %), 42 ésteres (44,9 %), 10 lactonas (11,5 %), 11 compuestos de carbonilo (4,7 %), 14 ácidos (7,3 %),

11 alcoholes y fenoles (3,8 %) y 14 compuestos diversos (14,3 %). Se encontraron cuatro compuestos a un nivel superior a 1 mg/kg, octanoato de metilo (1,49 mg/kg), 3-metiltiopropanoato de metilo (1,14 mg/kg), hexanoato de metilo (1,1 mg/kg) y 3-metil-2,5-furanodiona (1,07 mg/kg), mientras que otras tres se detectaron a un nivel entre 0,5 mg/kg y 1 mg/kg y 25 a un nivel entre 0,1 mg/kg y 0,5 mg/kg. De estos compuestos, 47 fueron compuestos aromáticos recientemente detectados (28).

En un programa de hibridación iniciado por CIRAD-FLHOR en 1988 para mejorar la calidad general de la piña; un esquema de selección resultó en el aislamiento de un nuevo cultivar (FLHORAN41). El progenitor femenino (es decir, el progenitor de la semilla) fue el cv. Smooth Cayenne (clon «HA 10»), un tipo típico de piña hawaiana, y el progenitor masculino (es decir, el progenitor del polen) fue el cv. Manzana (clon 'CO 24'), una variedad cultivada para consumo local a gran altura, principalmente en Colombia. Dependiendo de las condiciones de almacenamiento, el cultivar FLHORAN41 desarrolló un color de cáscara rojo anaranjado a escarlata en la madurez, lo que hace que este cultivar sea potencialmente atractivo para el consumidor. Además, su pulpa en la madurez aparece como amarillo dorado, mientras que el cv. Smooth Cayenne tiene una pulpa pálida y amarillenta. Las características fisicoquímicas, azúcares, ácidos orgánicos, carotenoides, antocianinas, compuestos volátiles y polisacáridos de la pared celular de un nuevo híbrido de piña se midieron a lo largo de la maduración y se compararon con el cv. Smooth Cayenne (29). En plena madurez, el cv. FLHORAN41 tuvo una mayor acidez valorable y contenido de sólidos solubles que el cv. Smooth Cayenne. La pulpa amarilla dorada y la cáscara roja-naranja a escarlata de las frutas híbridas maduras se deben a los niveles de carotenoides y antocianinas que son, respectivamente, 2,5 y 1,5 veces más altos que los de la carne y la cáscara de los cv. Maduros. Smooth Cayenne, respectivamente. Los componentes del aroma se aislaron mediante extracción con disolvente y se analizaron mediante GC-MS. De los 65 picos detectados, se identificaron 49, y estos fueron principalmente ésteres alifáticos, hidroxilo y acetoxilo (~ 40 a 50 % de la concentración total en frutos maduros) y terpenos. Durante la maduración del cv. FLHORAN41, hubo un aumento en todas las clases de compuestos volátiles (principalmente hidrocarburos terpénicos y ésteres), aunque sus proporciones relativas fueron similares en ambos cultivares en plena madurez.

Los constituyentes libres del aroma de la piña cv. Perolera, cosechada en Colombia, se aislaron mediante extracción continua con disolvente y se analizaron por GC-FID, GC-MS y GC-O (30). Se identificaron 67 constituyentes, entre ellos, como componentes mayoritarios el 2-metilbutanoato de metilo, hexanoato de metilo, 4-acetoxi-hexanoato de metilo, 5-acetoxi-hexanoato de metilo y 3-metiltiopropanoato de metilo. Además, también se identificaron compuestos aromáticos unidos glicosídicamente.

Se estudió el perfil de sabor de jugos elaborados a partir de frutas recién cortadas de ocho regiones en comparación con las fases de aromas de recuperación de la piña, los concentrados de zumo, así como los jugos y mermeladas disponibles en el mercado (31). El aislamiento de compuestos volátiles se realizó por extracción continua con disolvente. El análisis por GC-MS de los jugos elaborados a partir de fruta recién cortada reveló la presencia conocida de ésteres, con el 2-metilbutanoato de metilo, 3-metiltiopropanoato de metilo, butanoato de metilo, hexanoato de metilo, hexanoato de etilo y 3-metiltiopropanoato de etilo, así como 2,5-dimetil-4-metoxi-3(2*H*)-furanona y 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2*H*)-furanona como principales componentes. En la mayoría de los casos, los ésteres metílicos e hidroxilo o acetoxilo-ésteres característicos estaban ausentes o solo en pequeñas cantidades en los productos. Mientras que algunos de los jugos comerciales solo revelaron perfiles de aroma relacionados con la fruta, los jugos producidos a partir de concentrados exhibieron principalmente una composición de aroma cercana a la de los concentrados, es decir, fueron determinados predominantemente por sus contenidos de 2,5-dimetil-4-metoxi-3(2*H*)-furanona y no mostró la distribución del éster relacionada con la fruta. Del mismo modo, las mermeladas en estudio fueron pobres en volátiles típicos de piña.

Mediante la aplicación del análisis de dilución de extracto de aroma (AEDA) a un destilado aromático preparado a partir de cv. Super Sweet (F-2000) con SAFE, se detectaron 29 compuestos con actividad de olor en el rango del factor de dilución del sabor (FD) de 2 a 4 096 (32). Además, el cálculo de los VAO de 12 odorantes seleccionados reveló cinco odorantes clave en la piña fresca: 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2*H*)-furanona (dulce, tipo piña, similar al caramelo), 2-metilpropanoato de etilo (afrutado), 2-metilbutanoato de etilo (afrutado), 2-metilbutanoato de metilo (afrutado, parecido a la

manzana) y 1-(*E,Z*)-3,5-undecatrieno (fresco, similar a la piña). Una mezcla de estos 12 odorantes en cantidades iguales a las de la fruta fresca resultó en un olor similar al de la fruta fresca. Los resultados de las pruebas de omisión usando la mezcla de modelo mostraron que la furanona y el 2-metilbutanoato de etilo son odorantes en la piña.

Los componentes característicos en el aroma del espacio de cabeza de la piña filipina se estudiaron mediante el uso de extracción al vacío (33). Entre los 56 compuestos identificados, 26 eran ésteres metílicos alifáticos que representaban aproximadamente el 93 % de los volátiles totales, incluidos el 2-metilbutanoato de metilo y el hexanoato de metilo como componentes principales. La GC-O condujo a la detección de 2-metilbutanoato de metilo, 2-metilbutanoato de etilo, acetaldehído, 1-(*E,Z*)-3,5-undecatrieno, butanoato de metilo y (*E*)-3-hexenoato de metilo como odorizantes potentes. El 3-metilpropionato de metilo, que se sabe que tiene un sabor característico a piña, no se detectó como un olor potente debido a su cantidad de trazas.

Se investigó la composición volátil de piñas frescas de Brasil y las muestras secadas en condiciones atmosféricas normales y modificadas mediante la adición de 0,5 % v/v de etanol al aire de secado en un secador de túnel a escala de laboratorio (34). Los compuestos volátiles se aislaron mediante HS-SPME y se analizaron mediante GC-MS. Se detectaron compuestos aromáticos importantes del aroma de la piña en muestras frescas y secas. La mayoría de los volátiles identificados fueron ésteres, alcoholes, aldehídos, hidrocarburos (incluidos monoterpenos) y ésteres azufrados.

Un análisis exhaustivo de los componentes volátiles en el cv. Oro, importado de Costa Rica, mediante técnicas HS-SPME y GC-MS fue reportado (35). Se estudiaron los atributos fisicoquímicos, el perfil de aroma y la contribución del olor de la pulpa de piña para las secciones transversales superior, media e inferior, cortadas a lo largo del eje central de la fruta. Las relaciones entre compuestos volátiles y no volátiles también se estudiaron. Veinte volátiles fueron identificados y cuantificados. Entre ellos, los ésteres fueron los principales componentes que representaron el 90% del aroma extraído total. El butanoato de metilo, el 2-metilbutanoato de metilo y el hexanoato de metilo fueron los tres componentes más abundantes (74 % de los volátiles totales). La mayoría de los contribuyentes activos de olor

fueron 2-metilbutanoato de metilo, 2-metilbutanoato de etilo y 2,5-dimetil-4-metoxi-3(2*H*)-furanona. El perfil del aroma no varió a lo largo de la fruta, pero el contenido de compuestos volátiles sí varió significativamente, de 7,56 a 10,91 mg/kg, desde la sección superior a la inferior de la fruta, respectivamente. Además, la concentración de la mayoría de los compuestos con olor aumentó de la parte superior a la inferior de la fruta, simultáneamente con el contenido de sólidos solubles (SS) y la acidez valorable (AV), las diferencias atribuidas a los distintos grados de maduración de los frutos. Los grandes cambios en la relación SS/AV y el contenido de volátiles en la fruta probablemente causen diferencias importantes entre las rodajas de piña recién cortada, lo que compromete la percepción del consumidor y la aceptación del producto. Tal hallazgo destacó la necesidad de incluir el contenido de volátiles y la relación SS/AV y su variabilidad a lo largo de la fruta como criterios de selección para las piñas que se procesarán y la evaluación de la calidad de la fruta recién cortada.

Los compuestos del aroma característicos de diferentes partes de cv. Cayena lisa, cultivadas en la provincia de Yunnan (China), fueron analizadas por HS-SPME y GC-MS (36). Los principales compuestos volátiles fueron ésteres, terpenos, cetonas y aldehídos. El número y el contenido de los compuestos detectados en la pulpa fueron más altos que los encontrados en el núcleo. En la pulpa, los compuestos aromáticos característicos fueron el 2-metilbutanoato de etilo, hexanoato de etilo, 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2*H*)-furanona (DMHF), decanal, 3-metilpropionato de etilo, butanoato de etilo y (*E*)-3-hexenoato de etilo; mientras que en el núcleo, los compuestos principales fueron el 2-metilbutanoato de etilo, hexanoato de etilo y DMHF. Se encontró que los VAO más altos corresponden al 2-metilbutanoato de etilo, seguido por el hexanoato de etilo y el DMHF. Los VAO encontrados para la pulpa fueron más altos que los del núcleo.

Un análisis exhaustivo de los compuestos volátiles del cv. Hawái, cosechado en Brasil, fue informado por investigadores brasileños (37). La combinación de datos cualitativos de la estructura cromatográfica de GC-FID bidimensional (GC x GC-FID) y la de GC-MS debería dar como resultado una asignación más precisa de las identidades de los picos que el análisis simple por GC-MS, donde se produce la coelución de analitos inevitable en muestras altamente complejas (espectros de

representación inadecuados para fines cualitativos) o para compuestos en concentraciones muy bajas. El uso de datos de GC x GC-FID combinado con GC-MS puede revelar coeluciones que no fueron detectadas por el software de deconvolución de espectros de masas. Además, algunos compuestos pueden identificarse de acuerdo con la estructura del cromatograma GC x GC-FID. En este estudio, se evaluaron las fracciones volátiles de pulpa de piña fresca y deshidratada. La extracción de los volátiles se realizó por HS-SPME. Los analitos extraídos se analizaron mediante GC x GC-FID y GC-MS. Los resultados usando ambas técnicas se combinaron para mejorar las identificaciones de los compuestos.

Mediante diferentes enfoques de aislamiento, incluidos HS-SPME, extracción por destilación simultánea y extracción por disolvente junto con GC-FID, GC-MS, AEDA y VAO, se analizaron los compuestos volátiles de la piña cv. Española roja, el cultivar más importante en Cuba, así como se estimaron los compuestos con mayor actividad de olor (38). En total, se identificaron 94 compuestos, 72 de ellos fueron identificados positivamente contra estándares puros. Veinte componentes se consideraron como compuestos con olor activo, de los cuales el 2-metilbutanoato de etilo, 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2*H*)-furanona, 1-(*E,Z,Z*)-3,5,8-undecatetraeno, 3-metiltiopropanoato de etilo, 1-(*E,Z*)-3,5-undecatrieno, hexanoato de etilo y hexanoato de metilo fueron los que más contribuyeron al olor y al aroma típico de la piña, mientras que los otros son responsables de las notas de olor dulce y afrutado.

Wei y colaboradores (39) desarrollaron un método por HS-SPME para compuestos de aroma de piña. Se evaluaron diferentes procedimientos de preparación de muestras con distintas fibras, que incluyeron la adición de cloruro de sodio, el tiempo y la temperatura de extracción, para optimizar el método. Para el método optimizado, se colocaron 6,5 g de pulpa molida de piña en un vial de espacio de cabeza de 20 mL con 1 g de cloruro de sodio; se utilizó una fibra de PDMS/DVB de 65 μm para la extracción a 50 °C durante 40 min con agitación continua. El método fue validado al determinar su repetibilidad y recuperación. Los resultados demuestran que este procedimiento es adecuado como técnica de extracción simple, rápida y libre de solventes para el análisis de volátiles. Usando este método, se identificaron 15 compuestos, la cantidad fue

de 1 019,78 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en piña cv. Shenwan, que incluyeron siete ésteres, un terpeno, dos aldehídos, una cetona, dos lactonas, un alcohol y un hidrocarburo. Un estudio tentativo para estimar la contribución de los compuestos identificados al aroma de este cultivar basado en sus VAO, indicó cuatro compuestos que eran compuestos aromáticos característicos, incluyendo hexanoato de metilo, δ -octalactona, decanal y geranil acetona.

A pesar de la información detallada de la composición cualitativa y cuantitativa de los compuestos de aroma de piña, durante mucho tiempo ha faltado información sólida sobre la importancia de los constituyentes individuales para el aroma y el sabor. Por lo tanto, las investigaciones recientes se han centrado en la determinación de compuestos activos de aroma (25, 32, 38). Sin duda, una herramienta útil para identificar los compuestos con mayor olor-activo entre los volátiles es la combinación de AEDA (40) con el cálculo de VAO, así como estudios sensoriales en la mezcla modelo que contiene los compuestos aromáticos identificados en las mismas concentraciones que se determinan en piña fresca.

En la actualidad, no hay dudas de que la 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2*H*)-furanona, también denominada furaneol, que es una sustancia relativamente hidrófila y no muy estable, es un compuesto aromático de piña esencial. Esta furanona también se ha identificado en muchas frutas, incluidas las fresas y los mangos (41). Los valores umbral de olor y sabor en el agua son 0,1 a 0,2 mg/kg y 0,03 mg/kg, respectivamente (42). En altas concentraciones, su olor es fuertemente parecido al caramelo, mientras que en concentraciones cercanas a su umbral de olor da un agradable aroma a fruta, que recuerda a la fresa y la piña (43).

La contribución al aroma de piña de los ésteres de metilo y de etilo del ácido 3-metiltiopropoico no está clara. Se llevaron a cabo pruebas sensoriales preliminares con ambos tioésteres agregados al jugo despojado de aroma (44). A niveles bajos, se informó que los tioésteres eran aceptables, aunque se encontró cualquier carácter de piña, mientras que en los contenidos superiores se encontró un sabor 'demasiado maduro'. Por otro lado, ambos tioésteres se reportaron como compuestos activos de olor a piña mediante VAO (31) y la combinación de procedimientos VAO y AEDA (33). El 3-metiltiopropoato de etilo se caracterizó

como 'similar a la piña' mediante la técnica de GC-O (33, 41). Además, se incluyen como compuestos de carácter de aroma similar a la piña en bajas concentraciones (45).

Dos hidrocarburos no terpenoides, 1-(*E,Z*)-3,5-undecatrieno y 1-(*E,Z,Z*)-3,5,8-undecatetraeno, son reconocidos como contribuyentes importantes al aroma de piña recién cortada debido a sus bajos valores umbral de detección de olor (23).

Las lactonas se consideran importantes para el aroma de la piña, en particular γ -octalactona, δ -octalactona y γ -nonalactona, que son responsables de la nota de coco en el aroma de la piña completamente madura.

Entre los compuestos volátiles identificados, los ésteres alifáticos también se han considerado importantes para el aroma de la piña, los que a menudo tienen notas afrutadas (45). Se ha planteado que los ésteres tales como 2-metilbutanoatos y hexanoatos dan notas afrutadas a la piña fresca (23). Los estudios informados por Tokitomo y colaboradores (32) y Pino (38) corroboraron los resultados anteriores.

REFERENCIAS

1. Coppens d'Eeckenbrugge G, Sanewski GM, Smith MK, Duval M-F, Leal F. Ananas. En: Kole C, Ed. Wild Crop Relatives: Genomic and Breeding Resources, Tropical and Subtropical Fruits, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2011. pp. 21-41.
2. Rohrbach KG, Leal F, Coppens d'Eeckenbrugge G. History, distribution and world production. En: Bartholomew D, Pauli RE, Rohrbach KG, Eds. The Pineapple: Botany, Production and Uses, Wallingford, UK: CABI; 2003. pp. 1-12.
3. FAO. FAO database 2016. URL <http://faostat.fao.org/>. Acceso 27 abril 2018.
4. Po LO, Po EC. Tropical Fruit I: Banana, Mango, and Pineapple. En: Sinha NK, Sidhu JS, Barta J, Wu JSB, Cano MP, Eds. Handbook of fruits and fruit processing, Oxford, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012. pp. 565-90.
5. Morton J. Pineapple. En: Morton J, Ed. Fruits of warm climates, Miami, FL; 1987. pp. 18-28.
6. USDA Food Composition Databases. URL <http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/search/>. Acceso 20 abril 2018.
7. Steingass CB, Carle R, Schmarr H-G. Ripening-dependent metabolic changes in the volatiles of pineapple (*Ananas comosus* (L.) Merr.) fruit: I. Characterization of pineapple aroma compounds by comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem* 2015, 407:2591-608.
8. Haagen-Smit AJ, Kirchner JG, Prater AN, Deasy CL. Chemical studies of pineapple (*Ananas sativus* Lindl.). I. The volatile flavor and odor constituents of pineapple. *J Amer Chem Soc* 1945; 67:1646-50.
9. Haagen-Smit AJ, Kirchner JG, Prater AN. Chemical studies of pineapple (*Ananas sativus* Lindl.). II. Isolation and identification of sulfur-containing esters in pineapple. *J Amer Chem Soc* 1945; 67:1651-2.
10. Gawler JH. Constituent of canned Malayan pineapple juice. *J Sci Food Agric* 1962; 13:57-61.
11. Connell DW. Volatile flavoring constituents of the pineapple. *Australian J Chem* 1964; 17:130-40.
12. Rodin JO, Himel CM, Silverstein RM, Leeper RW, Gortner WA. Volatile flavor and aroma components of pineapple. I. Isolation and tentative identification of 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone. *J Food Sci* 1965; 30:280-5.
13. Silverstein RM, Rodin JO, Himel CM, Leeper RW. Volatile flavor and aroma components of pineapple. II. Isolation and identification of chavicol and γ -caprolactone. *J Food Sci* 1965; 30:668-72.
14. Howard GE, Hoffman A. A study of the volatile flavoring constituents of canned Malaysian pineapple. *J Sci Food Agric* 1967; 18:106-10.

CONCLUSIONES

El consumo de la piña es generalizado, la fruta se cultiva en varios países tropicales del mundo. Las frutas maduras son mejores para comer frescas, pero se pueden preparar muchos productos procesados. Entre sus notables características nutricionales, es una excelente fuente de carbohidratos, vitamina C y A, minerales y fibra dietética. Se han identificado más de 400 compuestos volátiles en fruta fresca y procesada. Por lo tanto, el aroma y sabor de la piña consiste en una gran variedad de compuestos volátiles. Entre ellos, algunos pocos odorantes se consideraron compuestos activos del olor. Sin embargo, factores como la temporada de maduración, la etapa de madurez de la fruta, las variedades y las condiciones de procesamiento pueden afectar directamente el perfil de sabor. Además, la información es escasa sobre los cambios de los compuestos con olor activo durante la acción de estos factores. Los estudios en este tema aún son muy limitados, y se deben realizar más esfuerzos no solo para determinar la influencia de estos factores en los compuestos activos del olor, sino también para estudiar los cambios durante el procesamiento y almacenamiento, así como las prácticas previas y posteriores a la recolección.

15. Creveling RK, Silverstein RM, Jennings WG. Volatile components of pineapple. *J Food Sci* 1968; 33:284-7.
16. Tressl R, Engel K-H, Albrecht W, Bille-Abdullah H. Analysis of chiral aroma components in trace amounts. En: Bills DD, Mussinan C, Eds. *Characterization and Measurement of Flavor Compounds*. ACS Symp. Ser. 289; Washington, D.C.: American Chemical Society; 1985. pp. 43-60.
17. Tressl R, Heidlas J, Albrecht W, Engel K-H. Biogenesis of chiral hydroxyacid esters. En: Schreier P, Ed. *Bioflavour '87*; Berlin: Walter de Gruyter; 1988. pp. 221-36.
18. Engel KH, Heidlas J, Albrecht W, Tressl R. Biosynthesis of chiral flavor and aroma compounds in plants and microorganisms. *ACS Symp Ser* 1989; No. 388:8-22.
19. Flath RA, Forrey RR. Volatile components of Smooth Cayenne pineapple. *J Agric Food Chem* 1970; 18:306-9.
20. Näf-Muller R, Willhalm B. Über die flüchtigen Anteile der Ananas. [Concerning the volatile fraction of pineapple]. *Helv ChimActa* 1971; 34:1880-90.
21. Nitz S, Drawert F. Vorkommen von Allylhexanoat in Ananasfrüchten. [Occurrence of allyl hexanoate in pineapple fruits]. *Chem Mikrobiol Technol Lebensm* 1982; 7:148-52.
22. Berger RG, Drawert F, Nitz S. Sesquiterpene hydrocarbons in pineapple fruit. *J Agric Food Chem* 1983; 31:1237-9.
23. Berger RG, Drawert F, Kollmannsberger H, Nitz S, Schraufstetter B. Novel volatiles in pineapple fruit and their sensory properties. *J Agric Food Chem* 1985; 33:233-5.
24. Ohta H, Kinjo S, Osajima Y. Glass capillary gas chromatographic analysis of volatile components of canned Philippine pineapple juice. *J Chromatogr* 1987; 409:409-12.
25. Takeoka G, Buttery RG, Flath RA, Teranishi R, Wheeler EL, Wieczorek RL, Güntert M. Volatile constituents in pineapple (*Ananas comosus* [L.] Merr.) En: Teranishi R, Buttery RG, Shahidi F, Eds. *Flavor Chemistry: Trends and Developments*. ACS Ser. 388; Washington DC: American Chemical Society; 1989. pp. 223-37.
26. Takeoka GR, Buttery RG, Teranishi R, Flath RA, Güntert M. Identification of additional pineapple volatiles. *J Agric Food Chem* 1991; 39:1848-51.
27. Umamo K, Hagi Y, Nakahara K, Shoji A, Shibamoto T. Volatile constituents of green and ripened pineapple (*Ananas comosus* [L.] Merr.). *J Agric Food Chem* 1992; 40:599-603.
28. Teai T, Claude-Lafontaine A, Schippa C, Cozzolino F. Volatile compounds in fresh pulp of pineapple (*Ananas comosus* [L.] Merr.) from French Polynesia. *J Essent Oil Res* 2001; 13(5):314-8.
29. Brat P, Thi Hoang LN, Soler A, Reynes M, Brillouet JM. Physicochemical characterization of a new pineapple hybrid (FLHORAN41 cv.). *J Agric Food Chem* 2004; 52:6170-7.
30. Sinuco DC, Morales AL, Duque C. Componentes volátiles libres y glicosídicamente enlazados del aroma de la piña (*Ananas comosus* L.) var. Perolera. [Free and glycosidically bound volatile components from pineapple (*Ananas comosus* L.) var. Perolera]. *Rev Colomb Quím* 2004; 33(1):47-56.
31. Elss S, Preston C, Hertzog C, Heckel F, Richling E, Schreier P. Aroma profiles of pineapple fruit (*Ananas comosus* [L.] Merr.) and pineapple products. *LWT* 2005; 38:263-74.
32. Tokitomo Y, Steinhaus M, Büttner A, Schieberle P. Odor-active constituents in fresh pineapple (*Ananas comosus* [L.] Merr.) by quantitative and sensory evaluation. *Biosci Biotechnol Biochem* 2005; 69:1323-30.
33. Akioka T, Umamo K. Volatile components and characteristic odorants in headspace aroma obtained by vacuum extraction of Philippine pineapple (*Ananas comosus* [L.] Merr.). En: Tamura H, Ebeler SE, Kubota K, Takeoka GR, Eds. *Food Flavors. Chemistry, Sensory Evaluation, and Biological Activity*. ACS Symp. Ser. 988; Washington DC: American Chemical Society; 2008. pp. 57-67.
34. Braga AMP, Pedroso MP, Augusto F, Silva MA. Volatiles identification in pineapple submitted to drying in an ethanolic atmosphere. *Drying Technol* 2009; 27(2):248-57.
35. Montero-Calderón M, Rojas-Graü MA, Martín-Belloso O. Aroma profile and volatiles odor activity along Gold cultivar pineapple flesh. *J Food Sci* 2010; 75:S506-S512.
36. Wei C-B, Liu S-H, Liu Y-G, Lv L-L, Yang W-X, Sun G-M. Characteristic aroma compounds from different pineapple parts. *Molecules* 2011; 16:5104-12.
37. Pedroso MP, Ferreira EC, Hantao LW, Bogusz Jr. S, Augusto F. Identification of volatiles from pineapple (*Ananas comosus* L.) pulp by comprehensive two-dimensional gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry. *J Sep Sci* 2011; 34:1547-54.
38. Pino J. Odour-active compounds in pineapple (*Ananas comosus* [L.] Merrill cv. Red Spanish). *Int J Food Sci Technol* 2013; 48:564-70.
39. Wei C-B, Ding X-D, Liu Y-G, Zhao W-F, Sun G-M. Application of solid-phase microextraction for the analysis of aroma compounds from pineapple fruit. *Adv Mat Res* 2014; 988:397-406.

40. Schieberle P. New developments in methods for analysis of volatile flavor compounds and their precursors. En: Gaonkar AG, Ed. *Characterization of Food: Emerging Methods*; Amsterdam: Elsevier Science BV; 1995. pp. 403-31.
41. Pickenhagen W, Velluz A, Passerat JP, Ohloff G. Estimation of 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2*H*)-furanone (furanol) in cultivated and wild strawberries, pineapples and mangoes. *J Sci Food Agric* 1981; 32:1132-4.
42. Pitet AO, Rittersbacher P, Muralidhara R. Flavor properties of compounds related to maltol and isomaltol. *J Agric Food Chem* 1970; 18:929-33.
43. Re L, Maurer B, Ohloff G. Ein einfacher Zugang zu 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2*H*)-furanone (Furanol) einem Aromastandteil von Ananas und Erdbeere. [An easy access to 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2*H*)-furanone (furanol), a flavoring component of pineapple and strawberry]. *Helv Chim Acta* 1973; 56:1882-4.
44. Rodin JO, Coulson DM, Silverstein RM, Leeper RW. Volatile flavor and aroma components of pineapple. III. The sulfur-containing components. *J Food Sci* 1966; 31:721-5.
45. Burdock GA. *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients*; Boca Raton, FL.: Taylor and Francis Group, LLC; 2010.