

composición del aceite esencial de limón de pica (*Citrus aurantifolia*) por cromatografía gas líquido*

E. Contreras V., L. Masson S., R. Fuentes T. y M. Abarca A.**

RESUMEN: Se analizó por cromatografía gas-líquido los componentes del aceite esencial de limón de "pica" (*Citrus aurantifolia*) y común (*Citrus limonum*).

Se detectaron 33 componentes en el caso de limón de "pica" y 30 para el limón común. Se realizó una identificación tentativa en base a los datos de la literatura.

Como principal componente de la fracción hidrocarburos en ambos limones aparece el limoneno con valores de 42.85 y 63.20 para el limón de "pica" y común respectivamente, ambos valores expresados como área $^{\circ}/_{o}$.

Dentro de esta misma fracción, cabe destacar que el limón de "pica" acusó un valor superior para beta pineno y bergamoteno.

En cuanto a la fracción oxigenada, el limón de "pica" presentó valores superiores especialmente en el contenido de neral y geranial.

Los datos obtenidos se han comparado con lo que indica la literatura para limón californiano.

INTRODUCCION

Dada la importancia económica de los aceites esenciales a nivel mundial, se ha iniciado una línea de investigación en productos naturales, que tienen como base principal aplicar el análisis por cromatografía gas-líquido a la identificación de los componentes de estos productos, ya que en el país la información es escasa en este aspecto.

En una primera etapa, se han seleccionado los frutos cítricos que se cultivan en Chile.

Con carácter exploratorio, se empezó a trabajar con el llamado limón de "pica" (*Citrus aurantifolia*) dadas sus características de aroma tan especial, diferente a la que presentan las variedades comunes de limones.

La literatura extranjera es abundante en referencias respecto a la composición del aceite esencial de cítricos como limón¹⁻¹¹, lima^{6-8,12}, pomelo^{6-8,11}, naranja.^{6,7,11,13}

En general, en los aceites esenciales de los cítricos se encuentra la fracción hidrocarburos y la fracción oxigenada.

En la primera, son componentes importantes entre otros el alfa y beta pineno, beta bisaboleno, d-limoneno, para cimeno, gama terpineno, terpinoleno, mirceno.^{2,7,11}

La fracción oxigenada es mucho más compleja, se han descrito alcoholes como linalool, geraniol, nerol, terpineno-4-ol, alfa y beta terpineol^{3,8,11}, aldehídos entre los cuales se puede nombrar: geranial, neral, n nonanal, n decanal^{3,4,11}, ésteres como acetato de etilo, de geranilo y nerilo.^{1,2,9,13} Además algunos óxidos y cetonas.¹²

El objetivo de esta primera comunicación es hacer un estudio exploratorio para conocer los principales componentes del aceite esencial del limón de "pica", en relación al del limón común.

PARTE EXPERIMENTAL

Muestras:

Dado que no fue posible obtener las muestras directamente en predios donde se diera información exacta sobre variedad, y considerando el carácter exploratorio de este primer trabajo, se adquirieron en el comercio de Santiago seis muestras de limón de "pica" (*Citrus aurantifolia*) y seis de limón común (*Citrus limonum*) entre los meses de Agosto de 1979 y Abril de 1980.

Características de los frutos

Limón de "pica": frutos de forma redonda, color amarillo pálido, piel delgada y lisa, diámetro promedio 3 cm, peso promedio 40 gr.

Limón común: frutos de forma ovalada, color amarillo fuerte, piel más gruesa y rugosa, diámetro promedio 5 cm, peso promedio 200 gr.

Características organolépticas del aceite esencial

Limón de "pica": color amarillo pálido, olor aromático penetrante, sabor ligeramente amargo y picante.

Limón común: color amarillo intenso, olor aromático suave, sabor ligeramente picante.

Método:

Análisis por cromatografía gas-líquido del aceite esencial extraído por prensado en frío del flavedo de las muestras de limón de "pica" y limón común.

Condiciones de trabajo de la cromatografía gas-líquido:

Columna: acero inoxidable de 6 pies 1/8" D.E.

Empaque: aceite de silicona DC 200 al 50/o en Supelcoport 80/100.

Flujo gas portador: 20 ml/minuto (nitrógeno).

Temperatura de columna: programada entre 60-200°C 40/minuto, luego isoterma.

Detector: ionización de llama.

Instrumento: cromatógrafo H.P. 5750.

Rango: 10³.

Atenuación: se usaron valores entre 1 y 64 de modo que todos los picos cayeran dentro de la carta.

Volumen inyectado: $0.5 \mu\text{l}$

Velocidad del papel: $0.25''/\text{minuto}$.

Determinación del área del pico: altura del pico x ancho del pico a la mitad de la altura.

La columna usada fue preparada en el laboratorio por los autores.

PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

En la Tabla 1 se han colocado los picos correspondientes a los cromatogramas obtenidos para el aceite esencial de limón de "pica", numerándose del 1 al 33 y expresados como área o/o. Esta valor corresponde a un promedio de varias determinaciones realizadas sobre las muestras ya indicadas. Un cromatograma tipo aparece en la figura 1.

TABLA 1

Componentes del aceite esencial de limón de "pica"		
Pico	Identificación Probable	Area o/o
1	α tujeno y α pineno	2.88
2	campeno	
3	sabineno y β pineno	26.15
4	limoneno	42.85
5	γ terpineno	11.91
6	terpinoleno	1.29
7	nonanal y/o linalool	
8	terpineno-4-ol	0.55
9	α terpineol	0.77
10		
11	neral	1.98
12	geranial	2.73
13	no identificado	0.24
14	no identificado	0.13
15	no identificado	0.39
16	no identificado	tr.
17	no identificado	tr.
18	neril acetato	0.92
19	geranil acetato	0.81
20	no identificado	0.21
21	cariofileno	0.49
22	bergamoteno	2.80
23	β bisaboleno	0.70
24	no identificado	0.22
25	no identificado	tr.
26	no identificado	tr.
27	no identificado	tr.
28	no identificado	0.37
29	no identificado	0.46
30	no identificado	0.06
31	no identificado	0.92
32	no identificado	0.07
33	no identificado	0.1

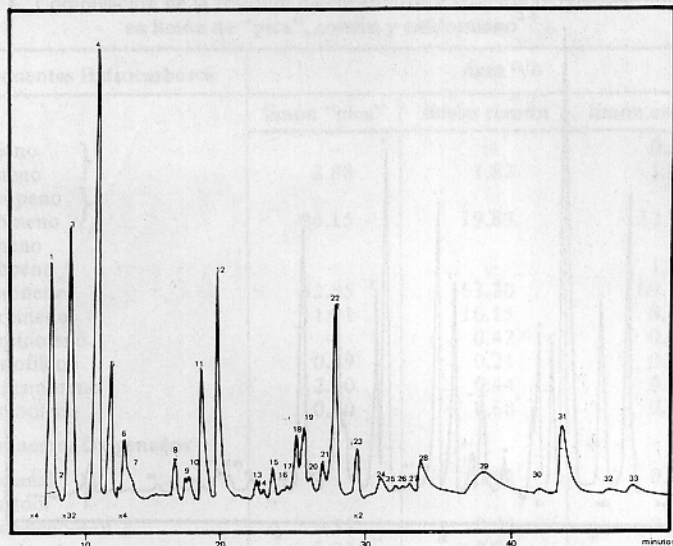


Figura 1. Cromatograma correspondiente a aceite esencial de limón de "pica".

En la Tabla 2, en igual forma se han colocado los picos correspondientes a los cromatogramas obtenidos para el aceite esencial de limón común (no se conoce la variedad) expresados como área $\%$. Este valor corresponde a un promedio de varias determinaciones realizadas sobre las muestras ya indicadas. Un cromatograma tipo se incluye en la figura 2.

TABLA 2

Componentes del aceite esencial de limón común		
Pico	Identificación Probable	Área $\%$
1	α tujeno y α pineno	1.82
2	campeno	
3	sabineno y β pineno	19.83
4	limoneno	63.20
5	γ terpineno	10.15
6	terpinoleno	0.42
7	nonanal y/o linalool	0.21
8	no identificado	0.09
9	no identificado	tr.
10	terpineno-4-ol	0.25
11	α terpineol	0.09
12	neral	0.42
13	geranial	0.67
14	no identificado	0.05
15	neril acetato	0.78
16	geranil acetato	0.45
17	no identificado	0.05
18	cariofileno	0.21
19	bergamoteno	0.44
20	no identificado	tr.
21	no identificado	tr.
22	β bisaboleno	0.68
23	no identificado	0.01
24	no identificado	0.02
25	no identificado	0.02
26	no identificado	0.03
27	no identificado	0.04
28	no identificado	tr.
29	no identificado	0.01
30	no identificado	0.06

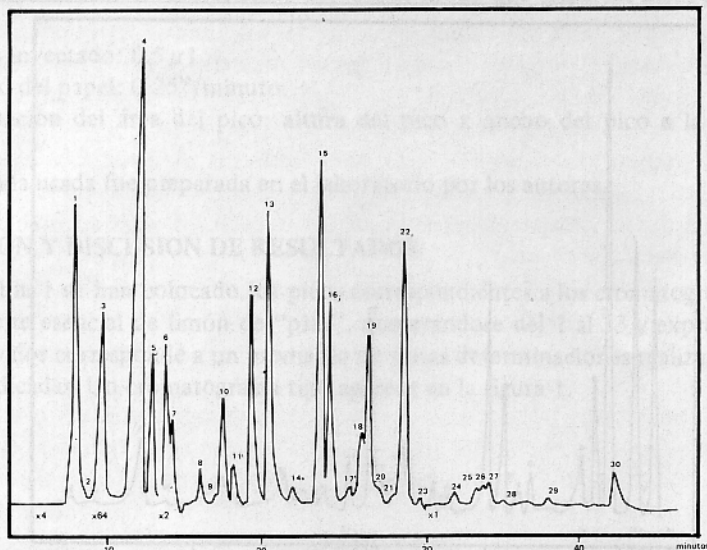


Figura 2. Cromatograma correspondiente a aceite esencial de limón común.

La identificación de los componentes que aparece en estas tablas se ha hecho en forma tentativa, basándose en los datos de volumen de retención relativos que indica la literatura,¹⁻³ ya que no ha sido posible hasta la fecha obtener algunos patrones.

En la Tabla 3 se ha colocado comparativamente la composición del limón de "pica", común y californiano¹¹ en cuanto a la fracción hidrocarburos y fracción oxigenada. Todos los valores se expresan en área 0/o.

De los datos de la Tabla 1 para el aceite esencial extraído de limón de "pica" se puede decir que se obtuvieron 33 picos de los cuales sólo se identificó tentativamente 16.

La columna no resolvió entre alfa tujeno y alfa pineno que estarían representados por el pico 1. Además, como no separó entre los picos 1 y 2, el área informada corresponde probablemente a una mezcla de alfa tujeno, alfa pineno y campeno, siendo eso sí el principal componente el alfa pineno.

Igual situación se presenta para el pico 3 en el cual la mezcla correspondería a sabineno y beta pineno, siendo este último el componente principal.

En el caso del pico 6 y 7 no fue posible resolver entre terpinoleno y nonanal y/o linalool.

Para los picos 9 y 10, uno de los cuales correspondería a alfa terpineol, el área se informó en conjunto.

Desde el pico 13 al 17, el 20 y desde el 24 al 33 no ha sido posible aún efectuar una identificación tentativa.

Como componentes principales en la fracción hidrocarburos se tiene limoneno, beta pineno, gama terpineno, alfa pineno y bergamoteno cuyas áreas suman 86.590/o.

En la fracción oxigenada, sólo sobrepasan el 10/o geranial y neral. El resto de los componentes está en cantidades inferiores.

De los datos de la Tabla 2, correspondientes a aceite esencial de limón común se puede anotar que se obtuvieron 30 picos. Los problemas de resolución son similares a los explicados para el caso de la Tabla 1.

La fracción hidrocarburos del aceite esencial de limón común, tiene como componentes principales el limoneno, beta pineno, gama terpineno y alfa pineno cuyas áreas representan un 950/o.

La fracción oxigenada está formada por componentes cuyas áreas no sobrepasan el

TABLA 3

Composición de la fracción hidrocarburos y fracción oxigenada en limón de "pica", común y californiano ¹			
Componentes Hidrocarburos	Area o/o		
	limón "pica"	limón común	limón californiano ¹¹
α tujeno	—	—	0.33
α pineno	2.88	1.82	1.92
campeno	26.15	19.83	12.19
sabineno			
β pineno	—	—	1.76
mirceneno	42.85	63.20	69.89
α terpineno	11.91	10.15	8.43
terpinoleno	—	0.42	0.34
cariofileno	0.49	0.21	0.27
bergamoteno	2.80	0.44	0.41
β bisaboleno	0.70	0.68	0.67
Componentes Oxigenados			
nonanal	—	0.21	0.19
linalool			
terpineno-4-ol	0.55	0.25	0.11
α terpineol	0.77	0.09	0.18
neral	1.98	0.42	0.69
geranial	2.73	0.67	1.11
neril acetato	0.92	0.78	0.46
geranil acetato	0.81	0.45	0.34

1°/o, sin embargo, se puede destacar a neril acetato, geranial, geranil acetato y neral con valores entre 0.42 y 0.78°/o.

En la Tabla 3 se puede observar que la composición de la fracción hidrocarburos para el aceite esencial de limón común no presenta variaciones considerables respecto a lo que informa la literatura para limón californiano.¹¹ Respecto al limón de "pica" sí se observan variaciones. Las más importantes serían:

- 1° El componente principal, limoneno, se encuentra presente en un porcentaje menor.
- 2° Tanto el bergamoteno como lo mezcla sabineno-beta pineno, están presentes en un porcentaje superior.

Cabe destacar que la variación más considerable corresponde a la del bergamoteno.

En la fracción oxigenada del aceite esencial de limón de "pica" la variación más importante, respecto a limón común y californiano,¹¹ está en el mayor contenido de los aldehídos geranial y neral.

Estas variaciones, entre otras, en la composición del limón de "pica" respecto al común, estarían probablemente determinando su aroma característico.

BIBLIOGRAFIA

1. R.A. BERNHARD, J. Chromatog., 3, 471 (1960).
2. J.R. CLARK y R.A. BERNHARD, Food Res., 25, N° 3, 389 (1960).
3. J.R. CLARK y R.A. BERNHARD, Food Res., 25, N° 6, 731 (1961).
4. W.L. STANLEY, R.M. IKEDA, S.H. VANNIER y L.A. ROLLE, J. Food Sci., 26, N°-1, 43 (1961).
5. C.A. SLATER, J. Sci. Food Agric., 12, N° 3, 257 (1961).
6. R.M. IKEDA, W.L. STANLEY, L.A. ROLLE y S.H. VANNIER, J. Food Sci., 27, 593 (1962).
7. G.L.K. HUNTER y W.B. BROGDEN, Jr., J. Food. Sci., 30, N° 3, 383 (1965).
8. G.L.K. HUNTER y M.G. MOSHONAS, J. Food. Sci., 31, N° 2, 167 (1966).
9. W.M.D. MAC LEOD, Jr., W.H. MC FADDEN y N.M. BUIGUES, J. Food Sci., 31, N° 4, 591 (1966).
10. E.D. LUND y W.L. BRYAN, J. Food Sci., 41, 1194 (1976).
11. SUPELCO INC., SUPELCO PARK, Bellefonte, PA, U.S.A., Boletín 776 (1978).
12. M.A. AZZOUZ y G.A. REINECCIUS, J. Food Sci., 41, 324 (1976).
13. R.A. BERNHARD, J. Food Sci., 26, 401 (1961).