COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AROMA DE SEMILLAS DEL CARDAMOMO, Elettaria cardamomum (L.) Maton

Ana Luisa Mendizábal de Montenegro¹, mendiza@uvg.edu.gt Carlos Rolz² carlosrolz@uvg.edu.gt

- ¹ Laboratorio Instrumental de Química Avanzada, Facultad de Ciencias y Humanidades.
- ² Centro de Ingeniería Bioquímica, Instituto de Investigaciones.

RESUMEN

Se presentan y discuten los resultados del análisis de la composición del aroma emanado directamente de las semillas de diez regiones productoras de cardamomo localizadas en los departamentos de Quiché y Alta Verapaz. Se identificaron 18 compuestos volátiles en el aroma, cuya concentración relativa varió entre las diferentes regiones. La variación encontrada estuvo determinada por la estructura química del componente volátil. Los cinco componentes con una mayor concentración relativa fueron: Acetato de terpenilo, 1,8-Cineol (Eugenol), D-Limoneno, Acetato de linalilo y Nerolidol. Se detectaron tres compuestos: (+)-4-Careno, Geranial, y 4-Metil-1,5-heptadieno que no se encuentran generalmente en el aceite de cardamomo extraído de las semillas. El análisis de variables múltiples efectuado logró diferenciar dos grupos de regiones con aroma similar: a) el grupo formado por las regiones III, IV, VI y X, y b) el grupo de las regiones I, II, V, VII, VIII, y IX. Las diferencias fueron leves entre ambos grupos, y los compuestos influyentes en la separación fueron las concentraciones relativas de D-Limoneno, 1,8 Cineol y Nerolidol. Debe indicarse, también, que no hubo una diferencia entre las muestras provenientes de los dos departamentos de origen, el Quiché y Alta Verapaz.

PALABRAS CLAVE: Cardamomo, semilla, aroma, Guatemala.

ABSTRACT

AROMA CHEMICAL COMPOSITION OF CARDAMOM, Elettaria cardamomum (L.) Maton, SEEDS.

In the present work are presented and discussed the experimental results of the aroma composition of cardamom seeds from ten producing regions located in Quiché and Alta Verapaz in Guatemala. Eighteen volatile compounds were identified and the variation in their relative concentration in the aroma was quantified, variation that depended mainly in the compound chemical structure. The five compounds with higher concentration were: Terpenyl acetate, 1,8-Cyneol (Eugenol), D-Limonene, Linalyl acetate, and Nerolidol. Three compounds were detected: (+)-4-Carene, Geranial, and 4-Methyl-1,5-heptadiene, which are usually not found in cardamom oil extracted from the seed. Multiple variable analysis of the data revealed two slightly different seeds groups with similar aroma composition: a) group formed by III, IV, VI and X regions, and b) group formed by I, II, V, VII,VIII, and IX regions. The volatile compounds influencing the difference were: D-Limonene, 1,8-Cyneol and Nerolidol. There was no difference in the aroma composition with respect of the seeds origin, either Quiché or Alta verapaz.

KEY WORDS: Cardamom, seeds, aroma, Guatemala.

INTRODUCCIÓN

La semilla de cardamomo es la segunda especia de mayor importancia comercial, siendo apreciada por su sabor y aroma agradables (Nair, 2006). La producción mundial de la semilla se estima en 122,000 toneladas con un valor de US\$ 295 millones; los países de mayor producción son: India (31.1%) Guatemala (29.0%) e Indonesia (25.4%)1.

Existe en la literatura científica información abundante de la composición del aroma del aceite de la semilla². Sin embargo, no se ha encontrado, de acuerdo con nuestro conocimiento, información similar para la semilla completa.

En este trabajo se presentan y discuten los resultados del análisis de la composición del aroma emanado directamente de las semillas de diez regiones productoras de cardamomo localizadas en los departamentos de Quiché y Alta Verapaz. Al inicio, se describe la metodología empleada para caracterizar el aroma directamente de la semilla molida. Luego, se presentan tabulados los datos obtenidos para las muestras de las diez regiones de los dieciocho componentes auímicos identificados.

Finalmente, se ilustran los resultados de: a) la variación mostrada de la concentración relativa de los componentes en las regiones, y b) la semejanza y diferencias del aroma entre las regiones.

MATERIALES Y MÉTODOS

Semillas de cardamomo

Se recibieron deshidratadas, junto con su cápsula. Se molieron en un molino de cuchillas a temperatura ambiente para proceder a la obtención del aroma.

Obtención del aroma de las semillas

Se colocaron aproximadamente 2 gramos de semilla molida en un vial de 20 mL con una tapadera hermética provista de un septo de PTFE/Silicón. El vial se colocó en un bloque de calentamiento por 15 minutos a temperatura de 50°C para lograr saturar el espacio libre con los compuestos volátiles. Luego se insertó la jeringa de micro extracción en fase solida (SPME Marca Supelco, 50/30 um DVB/CAR/PDMS, Stableflex [2cm] 23Ga) a través del septo. La fibra SPME se acondicionó a 250°C por 30 min previo a su uso. La jeringa se dejo insertada por 10 min. Luego de ese tiempo se llevó al cromatógrafo de gases donde se expuso en el inyector para su desorción por 3 min.

Caracterización de los componentes del aroma

El aroma se caracterizó en un cromatógrafo de gases marca Agilent modelo 6850 acoplado a un detector de masas de la misma marca, modelo 5975 utilizando una columna Agilent, capilar de polietilenglicol, DB-WAX, de 60 metros. Las condiciones cromatograficas utilizadas fueron las siguientes: temperatura de horno de 40°C por 1.5 min, seguida de una rampa de temperatura de 2°C/min hasta alcanzar 100°C. Un flujo constante de 1 ml/min de gas acarreador, la temperatura del inyector 250 °C e interface 280°C. Los espectros de masas obtenidos fueron analizados con ayuda de la biblioteca NIST 05 incorporada al programa de adquisición de datos. Se obtuvieron los valores de los porcentajes relativos analizando los cromatogramas obtenidos por el procesador ChemStation.

Análisis de los resultados

La estadística descriptiva de los datos experimentales se elaboró con Stata versión 9 y Systat versión 11. El análisis de variables múltiples se realizó utilizando Systat versión 11 y MVSP.

https://www.tridge.com/intelligences/cardamom/production

² Ver en esta revista el articulo Composición química del aceite volátil del cardamomo, Elettaria cardamomum (L.) Maton

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los cuadros 1, 2, y 3 listan los dieciocho compuestos identificados para las diez regiones. Las cifras anotadas son concentraciones relativas con referencia al porcentaje del área del cromatograma. Con excepción de (+)-4-Careno,

Geranial, y 4-Metil-1,5-heptadieno, los demás componentes también se han detectado en el aceite extraído de la semilla, de acuerdo con Nair (2006).

Cuadro 1. Compuestos identificados para las regiones I-V.

Número	Tiempo retención min	Compuesto	Región I Playa Grande	Región II Chajul Nebaj	Región III Cobán	Región IV Chicamán Uspantán	Región V Chisec
1	7.8472	Agua	3.4717	6.9248	5.1799	4.3543	3.3614
2	10.7992	β-Pineno	0.6990	0.4280	0.9238	1.1798	0.7375
3	11.8955	D-Limoneno	4.4320	4.5906	8.0079	5.1584	3.8834
4	12.1684	1-8 Cineol	7.8814	3.9765	4.8904	8.6977	8.9230
5	13.1100	γ-Terpinoleno	0.8966	0.5677	1.2989	1.0039	0.9178
6	14.1198	(+)-4-Careno	1.1420	1.2673	2.5457	1.3971	1.0087
7	17.9134	Acido acético	1.2541	1.0144	2.0618	1.2497	1.0263
8	20.6880	Linalool	2.8380	2.0316	3.2915	3.6002	3.1953
9	21.0610	Acetato de linalilo	4.8739	2.8537	5.2753	5.9557	5.8255
10	24.3952	∝-Terpineol	2.7143	3.9328	3.7112	3.6164	2.7955
11	24.6544	Acetato de terpenilo	36.1592	40.7592	41.4426	40.7641	35.0142
12	25.1957	Geranial	0.8867	0.8415	0.8732	0.7732	1.2278
13	25.4686	∝-Selineno	3.2219	3.4424	2.3568	2.2765	2.6460
14	25.7325	Acetato de geranilo	2.4032	1.3612	1.8991	1.4938	2.1509
15	26.3056	γ-Cadineno	1.2705	1.2962	0.9012	0.7938	1.2929
16	27.1108	4-Metil-1,5-heptadieno	0.9402	0.6314	0.5184	0.5263	1.5344
17	27.7113	Geraniol	3.0059	2.5504	1.4379	2.4597	2.9937
18	31.6684	Nerolidol	5.7681	4.5576	2.5650	2.7827	6.9461

Cuadro 2. Compuestos identificados para las regiones VI-VIII.

Número	Tiempo retención min	Compuesto	Región VI Carchá	Región VII Chahal Fray Bartolomé	Región VIII Cahabon Lanquín
1	7.8472	Agua	5.1799	4.3543	3.3614
2	10.7992	β-Pineno	0.9238	1.1798	0.7375
3	11.8955	D-Limoneno	8.0079	5.1584	3.8834
4	12.1684	1-8 Cineol	4.8904	8.6977	8.9230
5	13.1100	γ-Terpinoleno	1.2989	1.0039	0.9178
6	14.1198	(+)-4-Careno	2.5457	1.3971	1.0087
7	17.9134	Acido acético	2.0618	1.2497	1.0263
8	20.6880	Linalool	3.2915	3.6002	3.1953
9	21.0610	Acetato de linalilo	5.2753	5.9557	5.8255
10	24.3952	∝-Terpineol	3.7112	3.6164	2.7955
11	24.6544	Acetato de terpenilo	41.4426	40.7641	35.0142
12	25.1957	Geranial	0.8732	0.7732	1.2278
13	25.4686	∝-Selineno	2.3568	2.2765	2.6460
14	25.7325	Acetato de geranilo	1.8991	1.4938	2.1509
15	26.3056	γ-Cadineno	0.9012	0.7938	1.2929
16	27.1108	4-Metil-1,5-heptadieno	0.5184	0.5263	1.5344
17	27.7113	Geraniol	1.4379	2.4597	2.9937
18	31.6684	Nerolidol	2.5650	2.7827	6.9461

Cuadro 3. Compuestos identificados para las regiones IX-X.

Número	Tiempo retención min	Compuesto	Región IX Senahú Tamahú Tucurú	Región X Panzós Santa Catalina La Tinta
1	7.8472	Agua	6.8358	3.1425
2	10.7992	β-Pineno	0.4964	0.8573
3	11.8955	D-Limoneno	4.9541	4.6992
4	12.1684	1-8 Cineol	5.0423	9.1198
5	13.1100	γ-Terpinoleno	0.7679	1.0567
6	14.1198	(+)-4-Careno	1.3904	1.2551
7	17.9134	Acido acético	0.9791	1.0395
8	20.6880	Linalool	2.3041	3.6052
9	21.0610	Acetato de linalilo	6.8358	3.1425
10	24.3952	∝-Terpineol	0.4964	0.8573
11	24.6544	Acetato de terpenilo	4.9541	4.6992
12	25.1957	Geranial	2.8901	6.5430
13	25.4686	∝-Selineno	4.3818	3.4590
14	25.7325	Acetato de geranilo	45.8513	43.4578
15	26.3056	γ-Cadineno	1.1675	0.9444
16	27.1108	4-Metil-1,5-heptadieno	2.6315	2.5161
17	27.7113	Geraniol	1.0242	1.4947
18	31.6684	Nerolidol	0.9849	0.9551

Estadística descriptiva

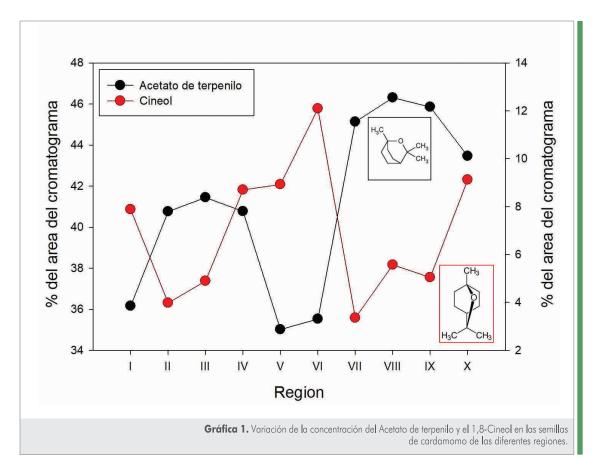
Los parámetros de la descripción estadística de los diferentes componentes están tabulados en el cuadro 4. El valor de los indicadores sugieren que los datos de cada componente son homogéneos, sin embargo se detectaron tres datos atípicos, los valores máximos del Careno y el Ácido acético en la región III Cobán, y el valor máximo del Cadineno en la región VI Carchá.

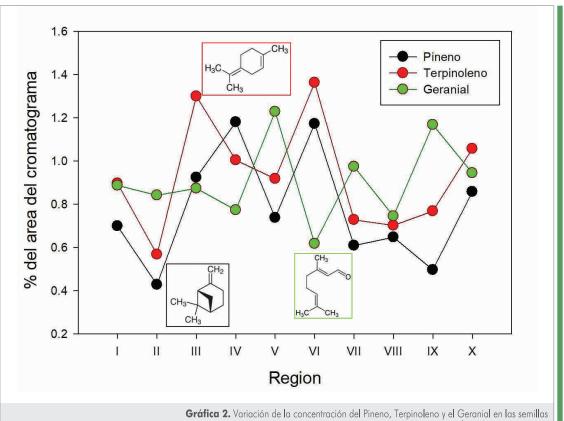
La gráfica 1 muestra la variación de los dos componentes volátiles mayoritarios del cardamomo entre las diferentes zonas de producción. Se observa que la concentración del Acetato de terpenilo es mayor en las regiones VII a la X;

patrón que no se observa en el 1,8-Cineol, de hecho, es pertinente indicar que las concentraciones detectadas de este compuesto fueron menores a las que usualmente se cuantifican en el aceite de la semilla. La gráfica 2 es similar a la anterior, solo que este caso se muestra las variación de dos terpenos (Pineno y Terpinoleno) y un terpenoide (Geranial). Se observa que los dos terpenos mencionados tienen un patrón de variación similar, no así el terpenoide. En la gráfica 3, se observa un patrón de variación diferente para el terpeno D-Limoneno, y dos patrones similares para dos terpenoides, Linalool y Acetato de linalilo. Lo anterior sugiere que la estructura química del componente volátil influye en el patrón de variación del mismo en la semilla y la región de producción.

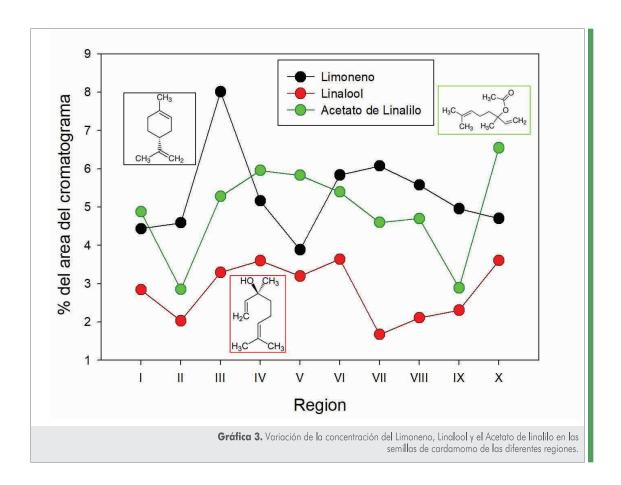
Cuadro 4. Estadística descriptiva de los dieciocho componentes.

Componente	Promedio	Desviación estándar	Mediana	Variancia	Coeficiente de variación
β-Pineno	0.78	0.26	0.72	0.07	0.33
D-Limoneno	5.32	1.16	5.06	1.34	0.22
1-8 Cineol	6.95	2.80	6.72	7.83	0.40
γ-Terpinoleno	0.93	0.26	0.91	0.07	0.28
(+)-4-Careno	1.46	0.43	1.39	0.18	0.29
Acido acético	1.21	0.32	1.09	0.10	0.27
Linalool	2.83	0.74	3.02	0.55	0.26
Acetato de linalilo	4.89	1.22	5.08	1.49	0.25
∝-Terpineol	3.43	0.52	3.51	0.27	0.15
Acetato de terpenilo	41.04	4.27	41.10	18.25	0.10
Geranial	0.91	0.19	0.88	0.03	0.21
∝-Selineno	2.70	0.55	2.57	0.31	0.21
Acetato de geranilo	1.74	0.45	1.62	0.21	0.26
γ-Cadineno	1.23	0.59	1.13	0.35	0.48
-Metil-1,5-heptadieno	0.87	0.36	0.76	0.13	0.42
Geraniol	2.48	0.60	2.51	0.37	0.24
Nerolidol	3.83	1.57	3.54	2.48	0.41





de cardamomo de las diferentes regiones.



Análisis de variables múltiples

• Árbol de grupos por jerarquía

En el cuadro 5 se presenta las cifras normalizadas de los valores experimentales. Debe notarse que los valores normalizados están en la misma dimensión escalar. Además, en cada columna puede observarse la región utilizada como

pivote para la normalización, ya que siendo esta la de menor concentración, tiene el valor de la unidad. El objetivo de la normalización fue el de evitar que la variancia encontrada estuviera influenciada por los componentes con las concentraciones relativas más elevadas.

Los datos normalizados se emplearon en el análisis subsiguiente.

Cuadro 5.	Cuadro 5. Valores normalizados.							
Región	β-Pineno	D-Limoneno	1-8 Cineol	γ-Terpinoleno	(+)-4-Careno	Acido acético	Linalool	
ĺ	1.6332	1.1413	2.3506	1.5794	1.1322	1.2809	1.6942	
	1.0000	1.1821	1.1860	1.0000	1.2564	1.0361	1.2128	
III	2.1584	2.0621	1.4586	2.2880	2.5237	2.1058	1.9650	
IV	2.7565	1.3283	2.5941	1.7684	1.3851	1.2764	2.1492	
٧	1.7231	1.0000	2.6613	1.6167	1.0000	1.0482	1.9075	
VI	2.7379	1.5025	3.6049	2.3999	1.6819	1.2844	2.1720	
VII	1.4220	1.5632	1.0000	1.2822	1.4291	1.1482	1.0000	
VIII	1.5129	1.4356	1.6601	1.2360	1.4123	1.0788	1.2585	
IX	1.1598	1.2757	1.5039	1.3527	1.3784	1.0000	1.3755	
Х	2.0030	1.2101	2.7200	1.8614	1.2443	1.0617	2.1522	

Cuadro 5. V	Cuadro 5. Valores normalizados / continuación.							
Región	Acetato de linalilo	∝-Terpineol	Acetato de terpenilo	Geranial	∝-Selineno			
ı	1.6864	1.0000	1.0327	1.4357	1.5829			
II	0.9874	1.4489	1.1641	1.3625	1.6912			
III	1.8253	1.3673	1.1836	1.4139	1.1578			
IV	2.0607	1.3324	1.1642	1.2519	1.1184			
V	2.0157	1.0299	1.0000	1.9880	1.2999			
VI	1.8662	1.1145	1.0146	1.0000	1.0000			
VII	1.5922	1.1580	1.2888	1.5771	1.8047			
VIII	1.6253	1.3122	1.3224	1.2060	1.1028			
IX	1.0000	1.6143	1.3095	1.8904	1.2928			
Χ	2.2639	1.2744	1.2411	1.5291	1.2361			

Cuadro 5. \	Cuadro 5. Valores normalizados / continuación.							
Región	Acetato de geranilo	γ-Cadineno	4-Metil-1,5-heptadieno	Geraniol	Nerolidol			
I	2.3464	1.7595	1.8137	2.0905	3.1030			
I	1.3290	1.7950	1.2180	1.7737	2.4518			
III	1.8542	1.2480	1.0000	1.0000	1.3798			
IV	1.4585	1.0993	1.0152	1.7106	1.4970			
V	2.1001	1.7905	2.9599	2.0820	3.7367			
VI	1.5901	3.8589	1.2344	1.5255	1.4171			
VII	2.3250	1.7813	2.6310	2.3721	2.2245			
VIII	1.5653	1.0000	1.0947	1.2612	1.9168			
IX	1.0000	1.3639	2.0534	1.4592	1.8899			
Χ	1.4594	1.3227	1.6854	1.9599	1.0000			

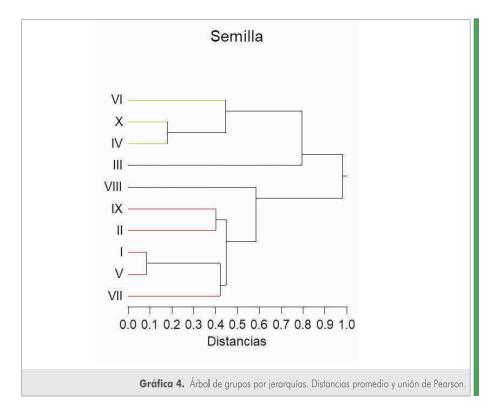
La gráfica 4 muestra el resultado del análisis para los datos normalizados. Se seleccionaron distancias promedio y la unión de Pearson, siguiendo las recomendaciones del programa. Se aprecia en la gráfica una separación significativa de dos grupos de regiones: a) las regiones III, IV, VI, y X, y b) las regiones I, II, V, VII,VIII, y IX. En el primer grupo, las región III es diferentes a las regiones IV, VI y X. En el segundo grupo, la región VIII es diferente a las demás regiones del grupo.

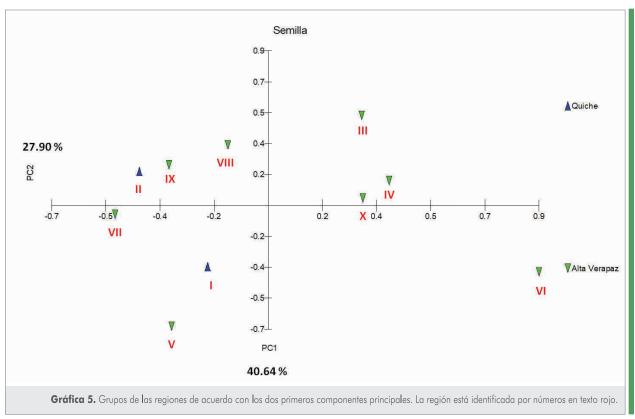
Componentes principales

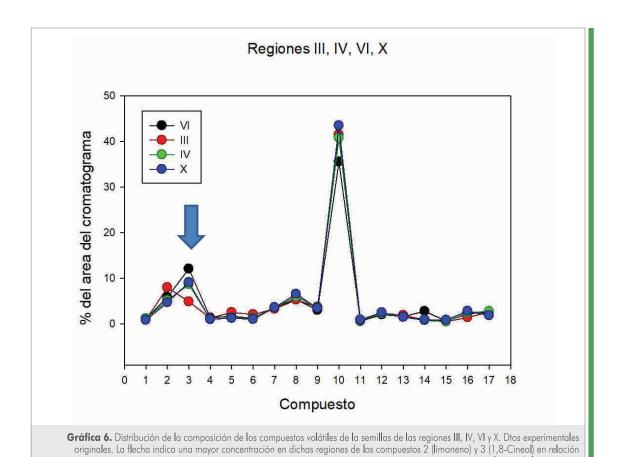
La gráfica 5 muestra la agrupación de las regiones lograda por los dos componentes principales, elaborada con los datos experimentales normalizados como anteriormente se explicó. El primer componente (PC1, eje vertical) agrupa del lado derecho (a vista del lector) las regiones III, IV, VI y X. Del lado izquierdo, las demás regiones. Dicho resultado es similar a los grupos formados con la metodología anterior. El segundo componente (PC2, eje horizontal) del lado derecho, muestra que la región VI es diferente a las regiones III, IV y X. Este resultado difiere en parte del obtenido anteriormente. Del lado izquierdo, las regiones I, V, y VII son diferentes a las demás. De nuevo, el resultado es diferente. Es pertinente resaltar que el primer componente (PC1) representa el 41 % de la variación de los datos experimentales; en cambio, el segundo componente (PC2) únicamente implica el 28 %. Por lo tanto, se concluye únicamente y con una mayor certeza, indicar que la composición del aroma, o compuestos volátiles, de las semillas de las regiones III, IV, VI y X son diferentes de las regiones I, II, V, VII,VIII, y IX. Las diferencias fueron leves

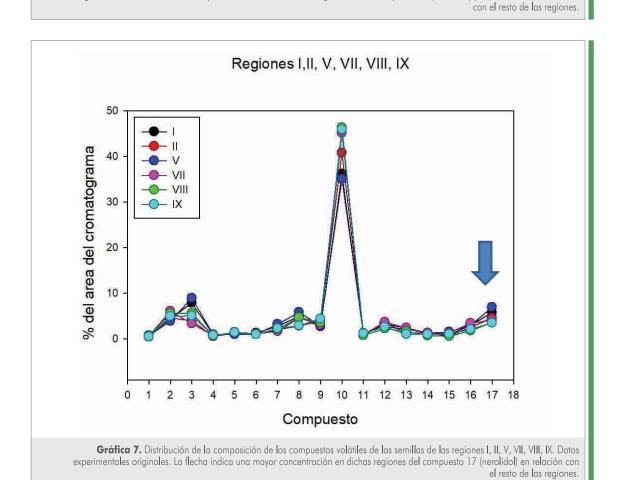
entre ambos grupos, y como se muestra en las graficas 6 y 7, las concentraciones de los compuestos que causaron la formación de dos grupos fueron el D-Limoneno, el 1,8 Cineol y el Nerolidol.

Debe indicarse, también, que no hubo una diferencia entre las muestras provenientes de los dos departamentos de origen, el Quiché y Alta Verapaz.









BIBLIOGRAFÍA

Nair, K.P.P. (2006) The Agronomy and Economy of Cardamom (Elettaria cardamomum M.): The "Queen of Spices", in: Advances in Agronomy Academic Press pp 179-471.