



UNIVERSIDAD DE GRANADA



FACULTAD DE FARMACIA

DEPARTAMENTO DE NUTRICIÓN Y BROMATOLOGÍA

TESIS DOCTORAL

**CARACTERIZACIÓN, CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y PERFIL
FENÓLICO DE FRUTAS SUBTROPICALES PRODUCIDAS Y
COMERCIALIZADAS EN LA COSTA DE GRANADA-MÁLAGA**

PROGRAMA OFICIAL DE POSGRADO EN NUTRICIÓN Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS

MONTSERRAT BAREA ÁLVAREZ

Granada, 2015

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales

Autora: Montserrat Barea Álvarez

ISBN: 978-84-9125-819-3

URI: <http://hdl.handle.net/10481/43567>

Dr. Manuel Olalla Herrera. Profesor Titular de la Universidad de Granada

Dr. José Ángel Rufián Henares. Profesor Titular de la Universidad de Granada

Dr. Rafael Jesús Giménez Martínez. Profesor Titular de la Universidad de Granada

CERTIFICAN:

Que los trabajos de investigación que se presentan en la memoria de Tesis Doctoral: **CARACTERIZACIÓN, CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y PERFIL FENÓLICO DE FRUTAS SUBTROPICALES PRODUCIDAS Y COMERCIALIZADAS EN LA COSTA DE GRANADA-MÁLAGA** han sido realizados por la Licenciada Montserrat Barea Álvarez bajo nuestra dirección y hasta donde nuestro conocimiento alcanza, en la realización del trabajo, se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones, y la encontramos conforme para ser presentada y aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Granada ante el tribunal que le sea asignado para su juicio crítico y calificación.

Y para que conste, en el cumplimiento de las disposiciones vigentes, extendemos el presente en Granada, 11 de noviembre de 2015.

Directores de la Tesis

Doctoranda

Fdo. Manuel Olalla Herrera.

Fdo. Montserrat Barea Álvarez

Fdo. José Ángel Rufián Henares.

Fdo. Rafael Jesús Giménez Martínez.

Dr. MIGUEL NAVARRO ALARCÓN, Catedrático de Universidad y Director del Departamento de Nutrición y Bromatología de la Universidad de Granada

CERTIFICA:

Que el presente trabajo ha sido realizado por **Montserrat Barea Álvarez**, Licenciada en Farmacia, Licenciada en Ciencia y Tecnología de los Alimentos, por la Universidad de Granada y con Diploma de Estudios Avanzados, (Homologable en toda la Universidad Española), por la Universidad de Valladolid, en el Departamento de Nutrición y Bromatología de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Granada.

Granada, 11 de noviembre de 2015.

Fdo. Miguel Navarro Alarcón



Universidad de Granada

La presente memoria de Tesis Doctoral se ha realizado gracias al apoyo del grupo de investigación AGR141 de la Junta de Andalucía.

El trabajo experimental se ha realizado en el departamento de Nutrición y Bromatología de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Granada; en el departamento de Fisiología y Bioquímica de la Nutrición Animal (Estación Experimental del Zaidín) de Armilla, perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y en el departamento de Química de la Universidad de Aveiro (Portugal). Además, se ha llevado a cabo una colaboración con la Unidad de Espectrometría del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada para la optimización de algunas técnicas.

AGRADECIMIENTOS

Quiero mostrar mi agradecimiento haciendo un breve, pero intenso repaso de todas las instituciones y personas, que de alguna manera considero forman parte de esta tesis y que han hecho posible que yo llegara hasta el momento de su defensa.

En primer lugar mi agradecimiento al Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Aveiro (Portugal); al Dr. Manuel Coimbra, Dra. Silvia Rocha, Dra. Elisabete Coelho y muchos otros que me acompañaron en mi estancia allí, por aceptarme sin dudarlo desde un principio y por su ayuda en el laboratorio.

De la Estación experimental del Zaidín, guardo muchos recuerdos y agradezco enormemente a la Dra. Cristina Delgado, Dra. Isabel Seiquer y Dra. Pilar Navarro, su amabilidad por facilitarme las instalaciones y aceptarme como a una más. Gracias a la Dra. Ana Haro y a Rebeca por su ayuda técnica y su buen compañerismo.

También al Departamento de Nutrición y Bromatología de la Facultad de Farmacia de la UGR, desde los profesores, hasta los becarios, pasando por el personal de laboratorio y limpieza. Fueron siempre un equipo que ofreció buen ambiente de trabajo y toda la ayuda que se les pedía. A Lorena Fajardo y a Adelaida Esteban por su buen hacer y su ayuda en el laboratorio. Especial agradecimiento a Dra. Silvia Pastoriza, que supo animarme y hacer divertidos muchos momentos de trabajo en el departamento.

A mis tutores Dr. Manuel Olalla, Dr. José Ángel Rufián-Henares y Dr. Rafael Giménez, sin los cuales nada de esto hubiera sido posible. Además de estupendos profesores e investigadores son de las mejores personas que he tenido la suerte de conocer. Siempre he tenido su apoyo, sus consejos y su buena disposición para hacer el mejor trabajo posible aún en la distancia. Sois sencillamente geniales.

Mônely, Catarina, Miguel, Elena y Gerard, los compañeros de vida que hicieron llevaderos mis días en Portugal fuera y dentro de la Universidad.

A mi familia y amigos que si bien, no han sufrido directamente mis años de tesis han estado ahí y me recuerdan lo afortunada que soy de tenerlos.

A Lucrecia por su constante apoyo, sobretodo en los últimos momentos de trabajo.

Por último, a David, el más cercano en estos años, por animarme siempre a terminar la tesis y soportarme cuando los nervios te hacen parecer débil. Gracias por darme fuerza.

A todos, muchas gracias.

A mi madre, Rosario y a la memoria de mi padre, Natalio.

*“ Trust yourself. Create the kind of self that you will be happy to live with all your life.
Make the most of yourself by fanning the tiny, inner sparks of possibility into flames of
achievement.”*

(Confía en ti mismo. crea el tipo de vida que te gustará vivir a lo largo de tu vida. Aprovecha el máximo de ti mismo atizando las diminutas chispas interiores de posibilidad para que sean llamas de realización.)

Foster C. McClellan

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
Índice de Abreviaturas.....	1
1. RESUMEN/ABSTRACT.....	5
2. INTRODUCCIÓN	
2.1. Frutas subtropicales	
2.1.1. Definición	11
2.1.2. Tipos.....	11
2.1.3. Producción.....	13
2.1.4. Comercio interior y exterior.....	16
2.1.5. Consumo en la población.....	17
2.2. Costa Tropical de Granada y Málaga.....	19
2.3. Características de los frutos a analizar.....	23
2.3.1. Aguacate (<i>Persea americana</i> Mill.).....	24
2.3.2. Caqui (<i>Diospyros kaki</i> L.).....	27
2.3.3. Carambola (<i>Averrhoa carambola</i> L.).....	31
2.3.4. Chirimoya (<i>Annona cherimolla</i> Mill.).....	34
2.3.5. Kiwi (<i>Actinidia chinensis</i>).....	38
2.3.6. Mango (<i>Magnifera indica</i> L.).....	41
2.3.7. Papaya (<i>Carica papaya</i>).....	44
2.4. Indicadores de la calidad.....	49
2.5. Estrés oxidativo y sistema de defensa antioxidante	
2.5.1. Estrés oxidativo.....	51
2.5.2. Sistemas de defensa antioxidante.....	52
2.6. Compuestos fenólicos.....	53
2.6.1. Clasificación.....	54
2.6.1.1. No Flavonoideos.....	56
2.6.1.2. Flavonoideos.....	58
2.6.2. Actividad biológica de compuestos fenólicos.....	62
2.7. Determinación de la capacidad antioxidante	
2.7.1. Métodos	65

2.8. Determinación de polifenoles	
2.8.1. Polifenoles totales.....	69
2.8.2. Especies fenólicas.....	69
3. OBJETIVOS/OBJECTIVES.....	73
4. PARTE EXPERIMENTAL	
4.1. Material	
4.1.1. Muestras.....	79
4.1.2. Preparación	79
4.2. Métodos	
4.2.1. Propiedades físico y físico-químicas	
4.2.1.1. Calibrado	81
4.2.1.2. Sólidos solubles	81
4.2.1.3. Acidez	82
4.2.1.4. Índice de madurez	83
4.2.1.5. Humedad	83
4.2.1.6. Cenizas	84
4.2.1.7. Determinación de minerales.....	86
4.2.1.7.1. Fósforo.....	86
4.2.1.7.2. Calcio, potasio y sodio.....	90
4.2.1.8. Ácidos orgánicos.....	93
4.2.1.9. Análisis complementarios	
4.2.1.9.1. Análisis de azúcares neutros.....	95
4.2.1.9.2. Compuestos volátiles en chirimoya....	98
4.2.2. Compuestos fenólicos.....	101
4.2.2.1. Polifenoles totales.....	101
4.2.2.2. Polifenoles individuales.....	103
4.2.3. Capacidad antioxidante.....	113
4.2.3.1. ABTS.....	115
4.2.3.2. DPPH.....	117
4.2.3.3. FRAP.....	119

4.2.4. Aporte nutricional del consumo de fruta tropicales.....	121
4.2.5. Análisis estadístico.....	121
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
5.1. Propiedades físico y físico-químicas.....	125
5.2. Ácidos orgánicos	137
5.3. Determinación de minerales	141
5.4. Antioxidantes	
5.4.1. Compuestos fenólicos	
5.4.1.1. Polifenoles totales.....	151
5.4.1.2. Polifenoles individuales.....	157
5.4.2. Capacidad antioxidante	
5.4.2.1. ABTS.....	171
5.4.2.2. DPPH.....	175
5.4.2.3. FRAP.....	179
5.5. Compuestos volátiles en <i>Annona cherimolla</i> Mill.....	185
5.6. Evaluación nutricional.....	205
6. CONCLUSIONES/CONCLUTIONS.....	215
7. BIBLIOGRAFÍA	219
Índice de Tablas.....	259
Índice de Figuras.....	261
ANEXO I. Tabla de las distintas muestras incluídas en el estudio	265
ANEXO II. Tabla de polifenoles individuales cuantificados en frutas cultivadas en la Costa Granada-Málaga.....	273
ANEXO III. Tabla de compuestos volátiles en <i>Annona cherimolla</i> Mill.....	275

INDICE DE ABREVIATURAS

- ◇ **AAPH:** 2,2'-Azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride.
- ◇ **ABTS:** 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid)
- ◇ **ABTS^{*}:** Radical del 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid).
- ◇ **ACA:** Aldehído-ácido carboxílico
- ◇ **AICR:** American Institute for Cancer Research.
- ◇ **ANOVA:** Analysis of variance.
- ◇ **AOAC:** Association of Official Analytical Chemists.
- ◇ **APA:** Agricultura, pesca y alimentación.
- ◇ **BHT:** Beta-hidroxi-tolueno.
- ◇ **CAE:** Código Alimentario Español.
- ◇ **CAPDR:** Conserjería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural (Junta Andalucía).
- ◇ **CMAOT:** Conserjería de Medio Ambiente y Organización Territorial (Junta Andalucía).
- ◇ **CSIC:** Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- ◇ **DOP:** Denominación de origen protegida.
- ◇ **DOCE:** Diario oficial de las comunidades europeas.
- ◇ **DPPH:** 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl.
- ◇ **DPPH^{*} :** Radical del 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl.
- ◇ **EAA :** Epectrofotometría de absorción atómica.
- ◇ **FAO:** Food and agriculture organization of the United Nations.
- ◇ **FAOSTAT:** Food and agriculture organization of the United Nations. Statistics division.
- ◇ **FID:** Flame ionization detector.
- ◇ **FOX:** Ferrous oxidation-xylene orange assay.
- ◇ **FLAVORNET**
- ◇ **FRAP:** Ferric reducing antioxidant power.
- ◇ **FTC** Ferricthiocyanate assay.
- ◇ **GA:** Galic acid.
- ◇ **GC:** Gas chromatography.
- ◇ **HPLC:** High-performance liquid chromatography.
- ◇ **HS-SPME:** Microextracción en fase sólida de espacio de cabeza.
- ◇ **HOSC:** Hydroxyl radical scanenging capacity.

- ◊ **ICIA:** Instituto Canario de Investigaciones Agrarias.
- ◊ **IDR:** Ingesta diaria recomendada.
- ◊ **LDL:** Low-density lipoprotein.
- ◊ **MAGRAMA:** Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente.
- ◊ **MERCASA:** Mercados Centrales de Abastecimientos, S.A.
- ◊ **NIST:** National Institute of Standarda and Technology.
- ◊ **ORAC:** Oxygen radical absorbance capacity.
- ◊ **PCA:** Principal components analysis.
- ◊ **PAD:** Photodiode Array Detector.
- ◊ **PREDIMED:** Prevención con Dieta Mediterránea.
- ◊ **RI:** Refractive index.
- ◊ **TA:** Titratable Acidity.
- ◊ **TBA:** Thiobarbituric acid.
- ◊ **TBARS:** Thiobarbituric acid reactive substances.
- ◊ **TEAC:** Trolox equivalent antioxidant capacity.
- ◊ **TOF:** Time of Flight.
- ◊ **TPTZ:** Cloruro de 2,3,5-trifeniltetrazolio.
- ◊ **TROLOX:** Ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametil-cromato-2-carboxílico.
- ◊ **TSS:** Total soluble solids.
- ◊ **USDA:** United States Department of Agriculture.
- ◊ **UHPLC:** Ultra high performance liquid chromatography.
- ◊ **UV/VIS :** Ultravioleta/ Visible

RESUMEN/ABSTRACT

En esta tesis se ha llevado a cabo un estudio en frutas subtropicales de cultivo local de la zona costera de Granada y Málaga, así como en frutas subtropicales importadas, comercializadas en este litoral. La peculiaridad climática de esta zona peninsular, unida a la fuerte demanda de este tipo de frutas por otros países de Europa, podría impulsar aún más el comercio exterior de esta zona.

Mediante una completa serie de técnicas analíticas se han analizado gran cantidad de parámetros físicos y físico-químicos y compuestos bioactivos para caracterizar la calidad de estas frutas. Así, se ha determinado el contenido de minerales mediante espectrofotometría UV/VIS y espectroscopía atómica y la capacidad antioxidante mediante espectrofotometría UV/VIS; se han determinado compuestos volátiles con cromatografía de gases bidimensional asociada a espectrometría de masas de tiempo de vuelo y se ha utilizado cromatografía líquida de ultra resolución asociada a espectrometría de masas de tiempo de vuelo para identificación y cuantificación de polifenoles individuales. En este sentido, se puso a punto una técnica analítica de extracción líquido-líquido de extracción de polifenoles, con la que se identificaron y cuantificaron 14 polifenoles de relevancia nutricional.

La gran cantidad y variedad de datos nos demuestran que si bien todas las frutas de esta zona entran dentro de la categoría comercial Extra y tienen los beneficios saludables propios de las frutas, el caqui, la chirimoya y el kiwi destacan por su alta capacidad antioxidante. Una ración de cualquiera de éstas frutas supone más del 100% de la ingesta diaria española de capacidad antioxidante en un adulto sano. Así, esta elevada capacidad antioxidante está correlacionada con el contenido en polifenoles de las frutas subtropicales analizadas. Dentro de ellas, la carambola presentó un perfil polifenólico muy rico y variado.

Resumen

In this work we have carried out a series of studies in subtropical fruits grown locally in the coastal zone of Granada and Malaga, as well as subtropical fruits marketed in this coast. The climatic peculiarity of this peninsular attached to the strong demand for this type of fruit from other European countries, could further boost foreign trade in this area.

We used a complete set of analytical techniques to determinate many physical and physicochemical parameters, as well as bioactive compounds to characterize these fruits. Minerals have been determined with UV/VIS spectrophotometry and atomic spectroscopy while antioxidant capacity was measured by means of UV/VIS spectrophotometry; volatile compounds were identified by two-dimensional gas chromatography linked to time-of-flight mass spectrometry. Ultra resolution liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry was used for identification and quantification of individual polyphenols. In this sense an analytical technique for liquid-liquid extraction of polyphenols was developed in order to identify and quantify 14 polyphenols nutritional relevance.

The large number and variety of data obtained shows that although all the fruits of this area fall under the Extra trade category and have the inherent health benefits of fruits, persimmon, annona and kiwi were characterized by their high antioxidant capacity. A portion of whatever of these fruits exceeds more than 100% of the daily antioxidant capacity intake in the Spanish diet of a healthy adult person. Thus, such high antioxidant capacity was related to the high polyphenol content of the subtropical fruits studied. Among them, carambola showed a very rich and varied phenolic profile.

Resumen

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Frutas subtropicales

2.1.1. Definición

El Código Alimentario Español otorga la denominación genérica de frutas «al fruto, infrutescencia, la semilla o las partes carnosas de órganos florales que hayan alcanzado un grado adecuado de madurez para el consumo humano» (Deleuze, 2003).

Las **frutas tropicales y subtropicales** se definen como frutas pertenecientes a las zonas climáticas de los trópicos y subtrópicos, respectivamente. Por definición, el clima tropical es un tipo de clima presente en las regiones entre los trópicos (desde las latitudes 15 a 25° Norte y Sur), y el clima subtropical, el presente en las regiones entre los subtrópicos (desde las latitudes 25º a 40º Norte y Sur); pero las frutas tropicales y subtropicales no se limitan a estas áreas. Hay regiones en latitudes más altas, donde las condiciones climáticas son similares a las de los trópicos y subtrópicos. Lo que caracteriza a las frutas de estas zonas, no es el área geográfica donde crecen, sino el clima circundante. Muchas frutas tropicales se cultivan en zonas que no están clasificadas como tropicales o subtropicales, aunque gozan de un ambiente cálido, temperatura constante y una humedad alta (MAGRAMA, 2013). Estas plantas se caracterizan por tener un follaje perenne (en el sentido de que, si bien sus hojas se renuevan, nunca quedan sin ellas) y por el nivel de resistencia a heladas (que aunque variable, según la especie y edad de la planta, es un nivel muy escaso). Tienen en común, por tanto, no soportar el frío y poder ser dañadas o tener trastornos en el desarrollo cuando la temperatura cae por debajo de 4 °C. (Galán-Saúco, 2007).

2.1.2. Tipos

Las especies tropicales son bastantes más exigentes en temperatura y humedad que las especies subtropicales y requieren para su cultivo comercial un clima con temperatura media del mes más frío superior a 10 °C (Watson y Moncour, 1985; Galán-Saúco, 2007), paralizándose su crecimiento por debajo de los 20 °C y siendo especialmente exigentes en humedad ambiental. Ejemplos de estas especies son algunos frutales nativos del Sudeste de Asia como el durian (*Durio zibethinus* J. Murr),

Introducción

mangostán (*Garcinia mangostana* L.) o rambután (*Nephelium lappaceum* L.). Un buen ejemplo de una especie frutal subtropical lo constituye el chirimoyo (*Annona cherimolla* Mill.) que puede cultivarse igualmente bien en los trópicos o subtrópicos. Hay también especies intermedias en su adaptación climática como el aguacate (*Persea americana* Mill.) que puede cultivarse igualmente bien en los trópicos o subtrópicos (Galán-Saúco, 2007; Illescas et al., 2008).

Entre la larga lista de frutos tropicales, existen otros como los siguientes: alquejenje (*Physalis alkekengi*), caqui o kaki (*Diospyros kaki*), carambola (*Averrhoa carambola*) (también llamada tamarindo chino o fruta estrella); coco (*Cocos nucifera*), dátil (*Phoenix dactylifera*), fruta de la pasión o maracuyá (*Passiflora edulis*), guayaba/o (*Psidium guajava*), kiwano (*Cucumis metuliferus*), kumquat o quinoto (*Fortunella margaritus*), lima (*Citrus aurantifolia*), litchi o lichi (*Litchi chinensis*), mango o manga (*Mangifera indica* L.), mangostán (*Garcinia mangostana* L.), nashi (*Pyrus pyrifolia*), papaya (*Carica papaya*), paraguaya (*Prunus persica* var. *platycarpa*), pitahaya (*Stenocereus queretaroensis*), rambután (*Nephelium lappaceum* L.), curuba o granadilla (*Passiflora tarminiana*), tamarillo (*Cyphomandra betacea*), tamarindo (*Tamarindus indica*), jengibre (*Zingiber officinale*), ñame o yame (*Dioscorea* spp) y la yuca o mandioca (*Manihot esculenta*) (Illescas et al, 2007; Illescas et al., 2008; Clerici et al., 2011).

Algunas de estas frutas son clasificadas como frutas tropicales principales como ananás o piña (*Ananas comosus*) o la papaya (*Carica papaya*); otras se consideran frutas tropicales secundarias como el litchi (*Litchi chinensis*) o el rambután (*Nephelium lappaceum* L.) (FAO, 2012).

Además, frutas como plátano (*Musa cavendishii*), naranja (*Citrus aurantium*), mandarina (*Citrus tangerina*), kiwi (*Actinidia* spp.) o piña (*Ananas comosus*), han perdido con el paso del tiempo algo de su exotismo original al convertirse desde hace ya muchos años en productos cotidianos de nuestra cesta de la compra (Illescas et al, 2007).

2.1.3. Producción

Existen miles de frutas tropicales y subtropicales cultivadas en el mundo, de las cuales solamente alrededor de unas 50 son bien conocidas y sólo unas 10 pueden considerarse como comercialmente importantes (Galán-Saúco, 2008).

Aunque las frutas tropicales y subtropicales se originaron en casi todos los continentes, incluyendo las islas del Pacífico, la mayoría son originarias de la zona tropical y subtropical de tierras de América y Asia. Sólo dos frutos son de importancia comercial en Oceanía, la macadamia (en Queensland, Australia) y el coco (en el Pacífico), aunque este último se considera pantropical; mientras que sólo la datilera es originaria de África, y ninguna de Europa (Galán-Saúco, 2008).

Asia, América y África son las zonas del mundo donde se sabe que existe la mayor diversidad de plantas frutales tropicales y subtropicales. Hay más de 3.000 especies de frutas comestibles y frutos en los trópicos, de los cuales, no menos de 300 especies están en Filipinas y 152 son autóctonas (Coronel, 2001), alrededor de 1000 variedades de fruta salvaje y cultivada están en Tailandia (Suranant, 2001), y de acuerdo al Instituto Internacional de Recursos Fitogenéticos (IPGRI), existen al menos 1200 frutas comestibles en el sur de América. En África hay 1167 frutas perennes comestibles (Martin et al., 1987; Bakoumé, 2007).

En relación a cifras de *producción mundial* de frutas tropicales (frescas), en el año 2004, se llegó a 18,7 millones de toneladas (FAOSTAT, 2015).

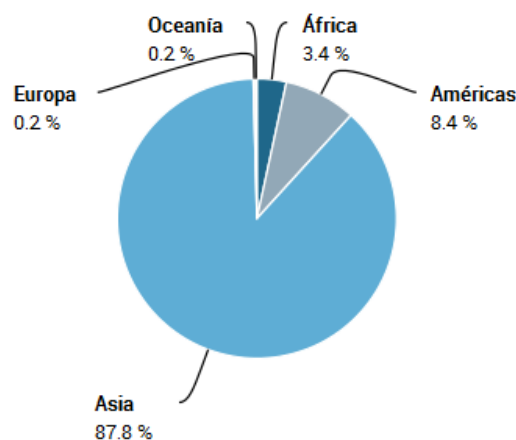


Figura 1. Producción mundial de fruta tropical (fresca) en el año 2004 (FAOSTAT, 2015)

Introducción

La variedad dominante fue el mango con un 36 % de la producción mundial de frutas tropicales. En segundo lugar se situó la piña, que ascendió al 23 % de la producción mundial, seguida de la papaya, con 12,6 % y del aguacate con un 4,8 %. Otras frutas tropicales secundarias, es decir, cuyo volumen comercial suele ser inferior, como lichis, durian, rambután, guayabas y granadillas, tuvieron una producción mundial del 24 % del total de frutas tropicales, lo cual representó un crecimiento del 3 % con respecto al año anterior (FAO, 2012).

Asia abarcó el 87,8 % de la producción mundial como vemos en la **Figura 1.**, siendo la principal región productora de mango, piña y papaya en ese año 2004, representando respectivamente el 72 %, el 52 % y el 46 % de la producción mundial de dichas frutas (FAO, 2012).

En este año 2004, se estimó que la producción mundial de frutas tropicales tendría un incremento anual del 1,7 % con respecto al período base 2002-2004, lo cual significaría que en 2013 la producción mundial de frutas tropicales sería de 21,5 millones de toneladas. Efectivamente, en el 2013, la producción mundial de frutas tropicales (frescas) llegaba a 22,1 millones de toneladas (FAOSTAT, 2015), superando la cifra calculada por la FAO en el 2004.

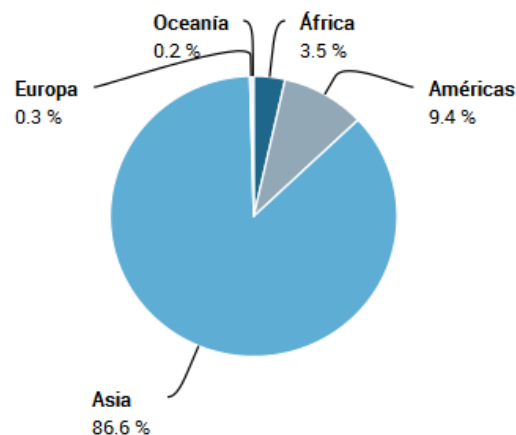


Figura 2. Producción mundial de fruta tropical (fresca) en el año 2013 (FAOSTAT, 2015)

La producción mundial de frutas tropicales (fresca) en el 2013, fue exactamente de 22.149.059 toneladas (FAOSTAT, 2015). Como se observa en la **Figura 2.**, la mayor producción mundial de frutas tropicales se debió a Asia, como en el 2004, pero con un

86,6 %, porcentaje algo menor que en 2004; América y África ocuparon segundo y tercer puesto cuya producción supuso un 9.4 y 3.5 % respectivamente y Europa produjo 60.762 toneladas (0,3 % de la producción mundial) , las cuales fueron producidas íntegramente por España (FAOSTAT, 2015).

En ese año 2013, el mango y la piña siguieron dentro de los 50 principales productos a nivel mundial, con una producción del 43 y 37 %, respectivamente (FAOSTAT, 2015).

En cuanto a la *producción española* de frutas en general, se encuentra en torno a las 24,2 millones de toneladas (media del 2008 al 2012) de las que el 54 % corresponde a hortalizas, el 24 % a cítricos, el 11 % a frutales no cítricos, el 9 % a patata y el 2 % a frutos de cáscara. En su conjunto existe una ligera evolución a la baja aunque la tendencia varía según el grupo de productos y el año de que se trate (MAGRAMA, 2013).

En el grupo de frutas tropicales sí que se aprecia una evolución a la baja a partir del 2011. En éste año se alcanzó el máximo en la producción de frutas tropicales de los últimos 10 años, con una cantidad de 82.756 toneladas como se aprecia en la **Figura 3**. (FAOSTAT, 2015), a partir de ahí y hasta el 2013 ha habido un decrecimiento en la producción de frutas tropicales.

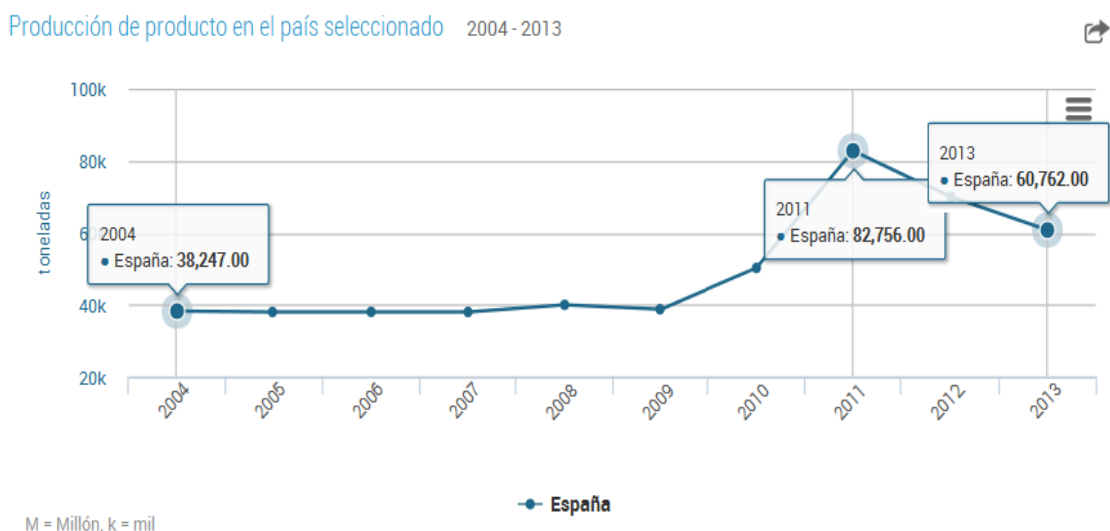


Figura 3. Evolución de la producción de frutas tropicales (frescas) en España del 2004-2013

Introducción

En cuanto al tipo de frutas tropicales más producidas en España, entre los años 2008 y 2012, como se observa en la **Figura 4.**, el aguacate fue el de mayor producción con un 38 % de la producción nacional, seguido de la chirimoya (25 %), el níspero (16 %) y el mango (13 %). La papaya con un 7% y la piña con un 1%, ocupan los últimos lugares en la producción nacional de frutas tropicales (MAGRAMA, 2013).

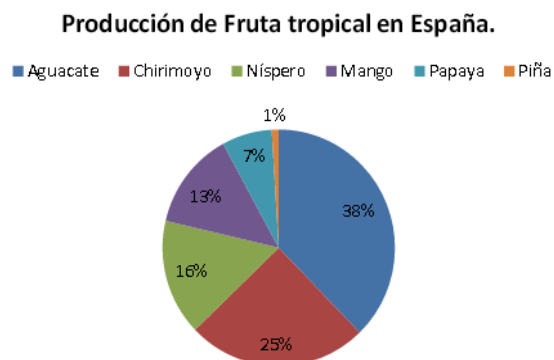


Figura 4. Producción de Fruta tropical en España, (media 2008-2012) (MAGRAMA, 2013)

2.1.4. Comercio interior y exterior

Según las previsiones, el comercio de frutas tropicales frescas aumentará en el próximo decenio. Las frutas tropicales principales corresponden al 75 % de la producción mundial de las frutas tropicales frescas y aunque las secundarias se producen y comercializan en volúmenes más reducidos, su participación en el mercado ha ido aumentando rápidamente en los últimos años (FAO, 2012).

Importaciones:

La importación mundial en el año 2011 supuso un total de 27.677.689 toneladas. En primer lugar, como se ve en la **Figura 5.**, el 52 % de esta cantidad fue importada por Europa seguida por Asia y América del norte con un 26 y 15 %, respectivamente (FAOSTAT, 2015) España importó un total de 194.436 toneladas en el 2012 de frutas tropicales, lo cual correspondió al 6 % del total de frutas y hortalizas (MAGRAMA, 2013).

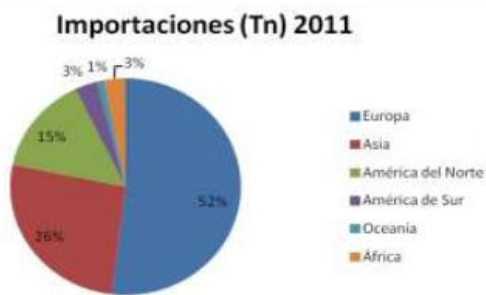


Figura 5. Importaciones en toneladas de los distintos países del mundo (2011)

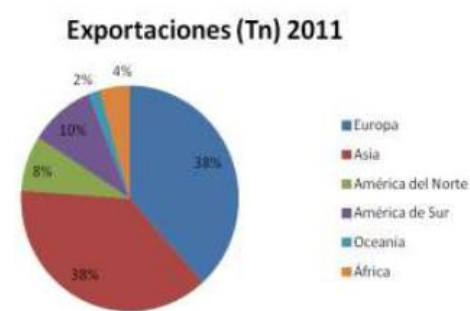


Figura 6. Exportaciones en toneladas de los distintos países del mundo (2011)

Exportaciones:

En el año 2011 las exportaciones mundiales figuraron un total de 29.000.129 toneladas. De las que un 76 % fue exportado por el continente europeo y el continente asiático (**Figura 6.**). América del sur ocupa el tercer puesto en toneladas de frutas exportadas suponiendo el 10 % del total (FAOSTAT, 2015).

España se ha convertido en uno de los principales abastecedores de frutas tropicales de los mercados del viejo continente (Illescas et al, 2007), exportó un total de 115.129 toneladas en el 2012, lo cual correspondió al 0,95 % de las exportaciones de frutas y hortalizas del país (MAGRAMA, 2013).

2.1.5. Consumo en la población

El consumo mundial de alimentos en el año 2011 fue de 24,2 kg por persona y año. Asia tiene el mayor dato de consumo de alimentos con 26,4 kg por persona y año, seguida de Europa con un consumo de 25,8 kg por persona y año. El dato opuesto lo proporciona África con consumo de alimentos de 13,9 kg por persona y año (FAO, 2012).

Según el último informe del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente de 2013, los hogares españoles incrementaron en un 2,7 % el consumo de

Introducción

frutas frescas en 2012; el consumo per cápita del año 2012 se situó en 103,78 kilos por persona y año, frente a los 101,46 kilos por persona y año del 2011 (**Tabla 1**).

El gasto por persona y año, se situó en 134,89 euros, destacando el consumo de estos productos en las comunidades autonómicas de Castilla y León, Navarra y Cantabria. Las naranjas, plátanos, manzanas y melón son las frutas que mayor presencia han tenido en los hogares españoles.

CONSUMO PER CÁPITA (Kg/persona/año)		
FRUTAS	AÑO 2011	AÑO 2012
Manzana	11,94	11,59
Pera	6,99	6,68
Melocotón	4,40	4,44
Albaricoque	0,81	0,92
Cerezas	1,57	1,30
Ciruelas	1,74	1,76
Naranjas	19,96	20,02
Mandarinas	6,68	6,90
Plátanos	11,03	11,41
Melón	8,73	9,16
Sandía	7,60	8,71
Kiwi	3,09	4,13
Total Fruta Fresca	101,46	103,78

Tabla 1. Consumo per cápita de fruta por persona y año

Como vemos, en estos cálculos de consumos la única fruta que aparece de las que entra en nuestro estudio es el kiwi.

2.2. Costa Tropical de Granada y Málaga

La región climática de la costa tropical corresponde a la vertiente mediterránea de los sistemas béticos. En esta zona se combina mucha aridez con lluvias torrenciales (que desaguan a través de ramblas, las cuales están secas la mayor parte del año). Por otra parte, esta vertiente mediterránea corre paralela al abrigo de las sierras litorales, lo cual permite, que se alcancen las temperaturas medias más suaves de la región. Este hecho es el que favorece la adaptación de las plantas subtropicales (CMAOT, 2015).

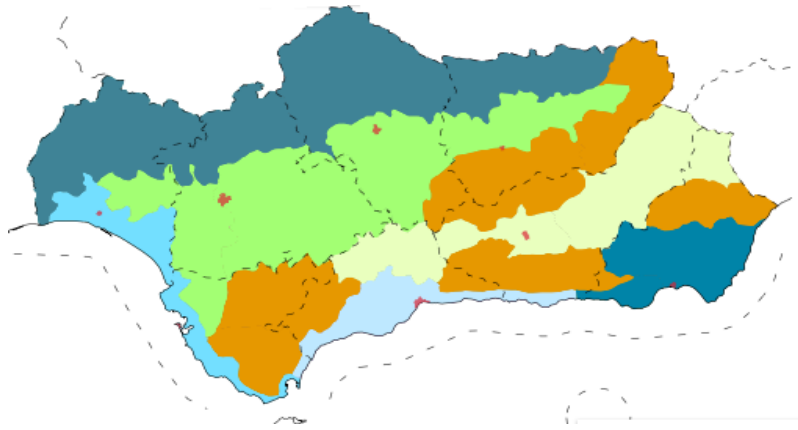


Figura 7. Regiones climáticas de Andalucía (CMAOT, 2015)

Andalucía posee una enorme y variada producción de frutas y hortalizas. El sector hortofrutícola, es el más importante dentro del área agroalimentaria andaluza y uno de los principales pilares de su desarrollo. Con una producción anual de 7,5 millones de toneladas de hortalizas y 2 millones de toneladas de frutas, este sector contribuye con el 49% de lo producido en Andalucía, convirtiéndola en la principal comunidad exportadora nacional; especialmente de tomates, pimientos, fresas y pepinos (CAPDR, 2008).

El litoral mediterráneo y hasta la ciudad de Adra (Almería), presenta unas características medio ambientales propias de un clima *Mediterráneo Subtropical*; éste hace que la zona costera de Granada y Málaga sea el único ambiente adecuado, en Andalucía, para este tipo de cultivos subtropicales. Como vemos en la **Tabla 2.**, su temperatura anual es cálida (17-19 °C), que se puede considerar constante dado que la

Introducción

amplitud térmica anual es de apenas 2 °C y tiene una humedad alta, con elevadas precipitaciones anuales (400-900 mm).

En las vegas de Granada se cultivan hortalizas como el espárrago triguero, la alcachofa, la cebolla, la lechuga y el tomate 'cherry' (CAPDR, 2008). En cambio, entre los valles de los ríos Seco y Verde se extiende una gran cantidad de árboles subtropicales, ya muy habituales en la imágenes de pueblos como Almuñécar, Vélez de Benaudalla, Otívar, Molvízar, Ítrabo, Albondón, Albuñol, Gualchos, etc.

Área geográfica	Litoral Atlántico	Depresión del Guadalquivir	Sierra Morena	Litoral Mediterráneo (hasta Adra)	Litoral mediterráneo y sureste	Surco intrabético
Tipo de clima	Mediterráneo oceánico	Mediterráneo continental	Mediterráneo semiárido	Mediterráneo subtropical	Mediterráneo subdesértico	Continental mediterráneo
Temperatura media anual (°C)	17-19	17-18	16-17	17-19	17-21	13-15
Precipitación media anual (mm)	500-700	500-700	60-800	400-900	<300	300-600
Nº días de lluvia al año	75-85	75-100	75-100	50-75	<50	60-80
Nº meses de periodo seco	4-5	4-5	3-5	4-5	6-8	4-5
Amplitud térmica anual (°C)	10-16	18-20	18-20	13-15	13-16	17-20
Nº de días con heladas al año	Libre	2-20	20-40	Libre	0-10	30-60

Tabla 2. Características de los tipos de climas presentes en Andalucía (CMAOT, 2015).

Los aguacates, nísperos y bananas se sitúan en las zonas más altas (entre los 300 y 500 de altitud); más abajo, en torno a los 200 metros, se hallan los mangos y pomelos; en el escalón más inferior, próximo al mar: la chirimoya (Ávila, 2006).

En la provincia de Málaga la zona conocida como la Axarquía (región histórica de Andalucía que se halla en la parte más oriental de la provincia), es la que se beneficia de este clima subtropical. Su ambiente es cálido pero debido a su latitud, la cercanía al mar y la barrera natural de las serranías que la protegen de los vientos agresivos, se ha constituido como el espacio ideal para garantizar la calidad de los frutos tropicales en la provincia de Málaga: el aguacate, el mango, la chirimoya o el níspero en sus diferentes variedades (Olmedo, 2004; Bayram et al., 2012).

Los cultivos de la Axarquía son variados. En el clima semiárido del interior, se cultivan olivos, vides, almendros y algarrobos, y en las huertas litorales es donde se cultivan las frutas tropicales (Olmedo, 2004). Los frutales ocuparon también un lugar muy destacado, con un puesto preferente para los agrios (naranja y limonero) hasta la década de los setenta. Actualmente el predominio ha pasado a los frutos tropicales, encabezados por el aguacate, que se ha extendido y sigue haciéndolo, por los bancales que invaden las laderas pizarrosas de los Montes de Málaga y del Macizo de Vélez. En 1999 este cultivo ocupaba una superficie de 3.957 has, la mayor parte de ellas, 1.480, en el municipio de Vélez. En ese mismo año, el naranja ocupaba 725 has, el limonero 348 has, el chirimoyo 196 has y el níspero 192 has (Olmedo, 2004).



Figura 8 . Cultivo de aguacates en la Axarquía. Fuente The Society of Planning and Development (SOPDE), S.A.

Introducción

En Vélez-Málaga, municipio de la provincia de Málaga, se producen y comercializan, un total de 16.000 toneladas de frutos subtropicales siendo las especies cultivadas: aguacate, mango, litchi, chirimoya, kumquat y carambola (CAPDR, 2008). La chirimoya variedad 'Fino de Jete', ocupa el 95% de las 3000 ha cultivadas de la Costa Tropical de Granada-Málaga (CAPDR, 2008).

La principal limitación en la expansión de estos cultivos se debe a que los precios del suelo están aumentando debido a la competencia del florecimiento de la industria turística de España, sobretodo en estas zonas más adaptadas a las frutas tropicales (Galán-Saúco et al., 2006a). Sin embargo es una buena alternativa de cultivo dado que la demanda en la Unión Europea de alguna de esta frutas es muy elevada en relación a la producción actual (Vicent, 2013).

2.3. Características de los frutos a analizar

De la gran gama existente de frutos tropicales y subtropicales centraremos nuestro estudio en los siguientes: **aguacate** (*Persea americana* Mill), **caqui** (*Diospyros kaki* L.), **carambola** (*Averrhoa carambola*), **chirimoya** (*Annona cherimolla* Mill), **kiwi** (*Actinidia chinensis*), **mango** (*Mangifera indica* L.) y **papaya** (*Carica papaya*).

La chirimoya, el mango y el aguacate, son frutas tropicales bien establecidas en la zona litoral contemplada (Granada y Málaga) y usuales en las grandes superficies y pequeños mercados. El caqui y la papaya, de menor incidencia en el cultivo en dicha zona, tienen sin embargo, una importante presencia en los mercados y comercios. La carambola en actual investigación, forma parte del mercado emergente de nuevos frutos tropicales. Por último, el kiwi, de altísima relevancia en los comercios, se incluye en este estudio como modelo comparativo por haber pasado a ser una fruta más, perdiendo su exotismo originario.

2.3.1. Aguacate (*Persea americana* Mill.)



AGUACATE (*Persea americana* Mill.)

Taxonomía

Nombre científico: *Persea americana* Mill.

Familia: Lauraceas

Género: *Persea*

Especie: americana

Figura 9. Aguacate *Persea americana* Mill. (Foto elaboración propia)

Origen

Desde los tiempos precolombinos esta fruta era consumida por las poblaciones indígenas, siendo de gran importancia tanto para la civilización Maya como Azteca. Fue introducida por los españoles a las Antillas, luego se extendió a Florida, California y a varios países sudamericanos, donde se generaron mejoras genéticas tanto en factores agronómicos como de calidad; luego se dispersó a varias regiones del mundo donde existían las condiciones ecológicas para su desarrollo (Garbanzo, 2010).

Durante los últimos 75 a 100 años ha surgido desde la casi oscuridad hasta convertirse en el cuarto cultivo tropical no cítrico más importante. Sólo plátanos, piñas y mangos le exceden en superficie o producción para exportación. Las exportaciones de aguacate (consumo no local), figuran en tercer lugaren cuanto a volumen (Galán-Saúco, 1991; FAO, 2012).

Morfología

Es una fruta grande, con forma de pera, de color verde (Illescas et al., 2007); la piel varía de espesor y la textura y carne del fruto son de color amarillo con una consistencia similar a la mantequilla cuando está maduro. Tiene un peso entre 250 y 500 g. (Jackson et al., 1999; Arpaia et al., 2015).

Estacionalidad

Las temperaturas moderadas de las Islas Canarias entre 15 y 28 °C, permite el cultivo durante todo el año. En la península, la superación de los 30 °C en los meses de

julio y agosto limita la cosecha durante estos meses (Galán-Saúco, 2006; Arpaia et al., 2015).

Consumo y distribución geográfica

La mayor parte de los aguacates plantados en España (9300 ha), están en el sur de la península, en las provincias de Málaga y Granada. Aunque 700 ha de ese total se encuentran en las Islas Canarias, donde este cultivo tropical ocupa el segundo lugar después de la papaya. España produce la tercera parte de los aguacates que se consumen en la Unión Europea, siendo Francia el mercado al que más exporta (Galán-Saúco, 2006; MAGRAMA, 2013).

Variedades

Las variedades más conocidas de aguacate son:

Hass: tamaño terciado, piel rugosa, fina, de color verde oscuro, con pulpa dorada y sabor a avellana. En España, el 80% procedente de Málaga y Granada es de esta variedad; el 20% restante de esta variedad de aguacate, está repartido entre México y Perú. Es la variedad más tardía y se produce hasta el mes de julio (CAPDR, 2008; Arpaia et al., 2015).

Bacon: variedad más temprana, de piel lisa y color verde brillante. El productor principal de esta variedad es España. La temporada se inicia en octubre. (Illescas et al., 2008; Bayram, et al., 2012).

En las Islas Canarias las que más se producen son la variedad 'Hass', principalmente, después 'Pinkerton' y por último la variedad 'Fuerte'. En la costa tropical de Granada y Málaga, las principales variedades cultivadas son 'Hass' y 'Bacon' (Galán-Saúco, 2006; MAGRAMA, 2013).

Conservación

Habitualmente se recolectan en estado preclimatérico (antes del aumento de la actividad respiratoria en el fruto) y se almacenan en condiciones controladas, a temperatura ambiente en verano y en cámaras en invierno a 15 °C (Illescas et al., 2008), de forma que la maduración no tenga lugar hasta el momento de su comercialización. Con ello se evitan pérdidas ya que el periodo de conservación de la fruta suele ser relativamente corto (Abellán et al., 2010).

Normas de calidad en el comercio

Las categorías del fruto del aguacate son:

Categoría Extra: son los aguacates de calidad superior y presentan la forma, desarrollo y coloración típica de la variedad (B.O.E. Orden, 5 noviembre 1981).

Categoría I: estos pueden tener ligeras deformaciones, ligeros defectos de desarrollo y coloración (B.O.E. Orden, 5 noviembre 1981).

Categoría Extra y I: son los más comercializados: de 10 a 13 cm y con un peso habitual de unos 250 g. Se comercializa con un formato de cajas de cartón de 4 kg, que contienen unas 14-16 unidades (Illescas et al., 2008).

Categoría II: comprende frutos que no han podido clasificarse en la categoría I, pero responden a las características mínimas de calidad. Se comercializan a granel con un máximo de 15 kg (Illescas et al., 2008) (B.O.E. Orden, 5 noviembre 1981; Reglamento (CE) nº 831/97 de la Comisión, de 7 de mayo de 1997, por el que se establecen normas de comercialización aplicables a los aguacates).

Composición nutricional y beneficios para la salud

La composición química general del aguacate comprende un 73,6% de agua, 1,7% de proteínas, 1,1 % de minerales (hierro, calcio y potasio (Illescas et al., 2008)), 0,8% de azúcares y almidón y de un 14 al 28 % de grasa (Cabrera-Bautista et al., 1991; Jackson et al., 1999; Abellán et al., 2010). Debido a este alto porcentaje de grasa es un fruto de gran valor calórico, por lo que en ocasiones se le ha denominado “mantequilla vegetal”. En este porcentaje de materia grasa caben destacar ácidos grasos tales como oleico, linoleico y palmítico, además de vitaminas A, D y E. (Jackson, et al., 1999; Abellán et al., 2010). También contiene vitaminas hidrosolubles del grupo B (B1, B2, B3) (Illescas et al., 2008). Tiene una cantidad elevada de fenoles totales y taninos (Dembitsky et al., 2011).

Por todo esto, el aguacate se considera un fruto muy nutritivo caracterizado por un alto contenido en grasa, semejante en composición al aceite de oliva y con bajo nivel de sodio (Samson, 1991; Dembitsky et al., 2011) con lo que podría ser un ingrediente en ensaladas, manera habitual de consumo (Illescas et al., 2008), muy propicio para individuos con hipertensión, más aún por su alta capacidad antioxidante.

2.3.2. Caqui (*Diospyros kaki* L.)

CAQUI (*Diospyros kaki* L.)



Taxonomía

Nombre científico: *Diospyros kaki* L.

Familia: Ebenáceas

Género: *Diospyros*

Especie: kaki

Figura 10. Caqui: *Diospyros kaki* (Foto elaboración propia)

Origen

El caqui o persimon es una fruta nativa de China, particularmente apreciada en este país, además de en Japón y Corea. , así como el árbol, por el colorido de sus hojas, especialmente en otoño (Jackson et al., 1999; Pomares, 2014).

El cultivo se inició en China, al igual que en Japón y en Corea, a finales del siglo VIII. Su introducción en los países templados con condiciones climáticas y edafológicas similares a las de su país de origen , es relativamente reciente y hoy día ya se cultiva en otras regiones cálidas del mundo (Plaza et al., 2012).

En Estados Unidos aparece en 1828 y de allí, hacia 1870, se lleva a Italia, Francia y España (Ragazzini, 1985; Plaza et al., 2012).

Morfología

Es un fruto de color amarillo anaranjado y rojo intenso cuando maduran, piel de grosor mediano, pulpa de color naranja-rojizo y rojiza una vez alcanzada su madurez. Existen unas 1000 variedades las cuales se diferencian por su astringencia o no astringencia. Los astringentes poseen taninos lo que da un sabor áspero al fruto, son los más comunes y han de estar bien maduros para su consumo. Los no astringentes están libres de taninos y son los de mayor consumo (Illescas, 2008; Plaza, 2012).

Estacionalidad

La recolección del fruto tiene lugar entre finales de septiembre y primeros de noviembre (Illescas et al., 2008; Pomares, 2014).

Consumo y distribución geográfica

En la actualidad, la producción nacional está muy localizada en la Comunidad Valenciana, en el área amparada por la denominación de origen “Kaki Ribera del Xúquer” que concentra el 50% del total. La superficie dedicada al cultivo dentro de la zona amparada es de unas 2300 hectáreas, estando inscritas cerca de 1800 (Generalitat Valenciana, 2010).

Sin embargo en los últimos años, se ha introducido el cultivo del caqui en zonas de Granada y Málaga como alternativa a otros cultivos, con la esperanza de que dará trabajo a las empresas comercializadoras de la zona. Hasta 90 hectáreas de tierra repartidas entre los municipios de Alhama, Zafarraya, Ventas de Zafarraya, Alfarnate y Loja. La variedad sembrada en esta zona es rojo brillante (Aguilera, 2014).

También hay cultivos de caqui en países como Israel, Brasil, Perú, Japón, China, EEUU, India e Italia (Illescas et al., 2008).

Variedades

Las variedades más conocidas de caqui son:

Astringentes:

Rojo Brillante o Persimón: Es dulce en la madurez y muy astringente antes de ella. De piel fina, traslúcida y pulpa gelatinosa, sin semillas y de color naranja rojizo en la recolección (Rivero, 2007). Para mejorar las características sensoriales de esta variedad, dada su astringencia, se le realiza un tratamiento des-astringente antes de su comercialización. El actual método usado por la industria está basado en aplicar altas concentraciones de CO₂. Bajo condiciones anaerobias los taninos solubles se polimerizan con acetaldehído y forman un compuesto insoluble, no astringente (Plaza et al., 2012).

En España es la variedad con un 80% de producción, la mayor parte de ella en la Ribera del Xuquer (Valencia) siendo denominación de origen de esta zona. (Generalitat Valenciana, 2010).

Tomatero: es la variedad producida en un 5% en España. Su sabor es extraordinariamente dulce cuando alcanza su madurez, de color similar al de un tomate maduro, redondeado, achatado y de pequeño tamaño. Pulpa gelatinosa con textura similar a la mermelada. También llamado “cristalino” por su aspecto en estado

de maduración. Tiene cada vez menos incidencia comercial, con tendencia a desaparecer. Uno de los problemas es que no se puede consumir hasta que ha llegado a alcanzar un gran punto de madurez, por su excesivo sabor amargo. Origen valenciano y otras zonas como Extremadura para autoconsumo (Illescas et al, 2008).

No astringentes:

Sharon o Sharoni: se produce en un 15% en España. El 80% del que llega a nuestros mercados es procedente, principalmente, de Huelva, seguido de otros orígenes como Israel (15%) y Perú, junto con Chile (5%). También llamado “sharonfruit” , “fruta del paraíso” o “albaricoque japonés”, es achatado, con lóbulos marcados, naranja claro, carne compacta y firme como una manzana. Sabor dulce y suave. Consumido con cáscara (Illescas et al., 2007).

Conservación

En general, cuando el fruto está verde se puede dejar a temperatura ambiente hasta que madure. Si se quiere acelerar la maduración se puede meter en una bolsa de papel, de esta manera en el frigorífico puede durar hasta 3 semanas. En el caso del sharoni, además, hay que tener un especial cuidado para no almacenarlo junto a manzanas o plátanos ya que estos precipitan su punto de maduración. Se puede congelar entero o su pulpa (en este caso se puede añadir unas gotas de limón para que no pierda color) (Jackson et al., 1999; Illescas et al, 2007).

Una vez maduro el caquí astringente, se puede almacenar cuatro meses o más entre -1 y 0 °C. El no astringente puede mantenerse 5 meses o más a 7 °C (Jackson et al., 1999; Plaza et al., 2012).

Normas de calidad en el comercio

Los frutos que pertenecen a la DOP de Ribera del Xúquer tienen unas condiciones muy específicas de calidad, que corresponderían con una Categoría Extra de cualquier otra variedad. Estas características son: los frutos no deben presentar daños en la pulpa, pudiendo admitirse ligeros defectos en la epidermis que no afecten al estado general del producto ni a su calidad. En el momento de la expedición los caquis deberán presentarse: enteros, provistos de cáliz y pedúnculo, sanos, limpios,

Introducción

exentos de humedad exterior anormal y exentos de olor y/o saber extraños. Los caquis amparados por la denominación de origen tendrán un calibre mínimo admitido de 61 mm. de diámetro (Generalitat Valenciana, 2010; ORDEN 40/2010, de 17 de noviembre , de la Conselleria de Agricultura, Pesca y Alimentación, por la que se aprueba el Reglamento de la Denominación de Origen Protegida Kaki Ribera del Xúquer y su Consejo Regulador (DOCV núm. 6403, de 23 de noviembre de 2010, pág. 43096).

Composición nutricional y beneficios para la salud

El caqui tiene un elevado contenido de agua y alta cantidad de hidratos de carbono (fructosa y glucosa), que le confieren su alto valor calórico. Las proteínas y grasas son escasas. Contiene vitamina C, betacarotenos y baja cantidad de vitaminas del grupo B. Tiene fibra soluble, lo que le hace tener efectos laxantes y procinéticos. También tiene altos niveles de minerales, entre ellos, potasio, fósforo, calcio, sodio y hierro (Illescas et al., 2007; Plaza et al., 2012).

En China es empleado para aliviar problemas digestivos. Su pedúnculo se aplica en forma de ungüentos para el hipo, enfriamiento y catarros. También en zumo, como remedio para bajar la presión arterial (Illescas et al., 2008).

En general se consume como fruta fresca, desecada, en pasteles o mermeladas, bebidas, batidos y helados. También, en ensaladas o como guarnición. Se puede tomar tanto verde como maduro. En verde, enfocado especialmente para la elaboración de ensaladas. El maduro para tomar al natural (Illescas et al, 2008; Plaza et al., 2012).

2.3.3. Carambola: (*Averrhoa carambola* L.)

CARAMBOLA (*Averrhoa carambola* L.)



Taxonomía

Nombre científico: *Averrhoa carambola* L.

Familia: Oxalidáceas

Género: *Averrhoa*

Especie: carambola

Figura 11. Carambola: *Averrhoa carambola* L. (Foto elaboración propia)

Origen

La carambola, originaria del sudeste de Asia (Indonesia) y América del norte (Florida). Se introdujo en España alrededor del año 1970 y está empezando a ser cultivada a pequeña escala, tanto en las Islas Canarias, como en Andalucía (Galán-Saúco et al., 2006a; Clerici et al., 2011).

Morfología

La fruta es ovalada, con forma estrellada, dividida en 4 ó 5 celdas, con 5 costillas longitudinales marcadas cada una de ellas con una semilla. Estas costillas tienen una longitud de 6 a 15 cm. El peso del fruto oscila entre 90 y 300 g. De piel fina, translúcida y brillante; tiene un color que varía de amarillo blanquecino a intenso color dorado (Illescas et al., 2008; Clerici et al., 2011). Los cambios de color externo se dan en la etapa de madurez, junto con el incremento máximo de longitud y diámetro. La fruta tiene olor aromático y el sabor varía de agrio (en la fruta joven) a ligeramente dulce (en la fruta madura)(Thomas et al., 2008).

Estacionalidad

La época normal de recolección va desde agosto a febrero; pudiéndose desplazar en el tiempo según las zonas de cultivo y el manejo de la poda de fructificación (Hernández et al., 2013).

Consumo y distribución geográfica

Se consume en diferentes países como Malasia, Tailandia, India, Colombia, Brasil y Bolivia. En cada lugar se le conoce con nombre populares, como 'caramboleiro' en Brasil o 'Ma-Feung' en Tailandia (Illescas et al., 2008).

Variedades

Las variedades que se conocen de carambola son:

De estilo largo:

Arkin: de sabor dulce, originaria de Florida.

Miss: de forma achatada, hundida con pliegues gruesos y un peso entre 250-400 g.

Er-Ling: suave con un peso superior a 200 g y delicada lo que puede ocasionar problemas físicos en su transporte.

De estilo corto:

Fwang Tung: de color verdoso, costillas finas, buen sabor y gran tamaño; originaria de Tailandia (Illescas et al., 2008).

Otras variedades son: **Jungle Gold**, **Thai Knight** y **Sri Kembangan** (Hernández et al., 2013).

Sin embargo en los mercados nacionales aún no se especifica correctamente la variedad, simplemente la demoninan por su nombre científico.

Conservación

El fruto tiene una piel delicada por lo que debe manejarse con sumo cuidado y protegerse para evitar roces, presentando una vida comercial corta. Puede secarse y conservarse en lata para hacer un producto más perecedero (Hernández et al., 2013).

Normas de calidad en el comercio

Categoría I: son los más comercializados, tienen entre 125 y 200 g (Illescas et al., 2007; Hernández et al., 2013).

Composición nutricional y beneficios para la salud

La carambola tiene un bajo valor calórico (46 kcal/100 g de fruta fresca), con un 11,5 % en carbohidratos y 0,2 % en grasas. Tiene pocas proteínas (0,9 %) y fibra soluble (2 %), (Clerici et al., 2011). Es rica en oxalato cálcico, vitaminas C, betacaroteno y minerales (potasio, calcio, magnesio y fósforo) (Illescas et al., 2008).

Muestra capacidad antioxidante media. El análisis fitoquímico del fruto, indica la presencia de saponinas, taninos, alcaloides y flavonoides (Thomas et al., 2008).

En el Ayurveda (medicina tradicional India) el fruto maduro de *Averrhoa carambola* L. (comúnmente conocido como "Kamarakh") es considerado como digestivo, tónico y colagogo. Los frutos desecados también se utilizan para la fiebre y poseen propiedades antiescorbúticas (debido al alto contenido en vitamina C). Es considerado como uno de los mejores medicamentos para el resfriado en la India (Thomas et al., 2008).

En Brasil es recomendada como diurético para los dolores de riñones y vejiga. En China se utiliza para calmar la sed, aumentar la secreción salival y en situaciones de fiebre (Thomas et al., 2008).

Se consume principalmente como fruta fresca, siendo una fuente importante de potasio. Además se pueden usar en ensaladas, como adorno y complemento en platos de carne. Procesada se usa en forma de salsas y mermeladas (Hernández et al., 2013).

Sin embargo, varios estudios muestran que los pacientes urémicos pueden sufrir una intoxicación severa y aguda después de comer o beber jugo de carambola. La intoxicación se manifiesta con hipo intratable, la aparición repentina de entumecimiento de las extremidades, debilidad muscular, alteraciones de conciencia y convulsiones. Esta toxicidad es debida a una neurotoxina hidrosoluble, aislada en el fruto (Countinho-Netto et al., 1999; Neto et al., 2003; Vasconcelos et al., 2005).

2.3.4. Chirimoya (*Annona cherimolla* Mill.)

CHIRIMOYA (*Annona cherimolla* Mill.)



Taxonomía

Nombre científico: *Annona cherimolla*

Mill.

Familia: Annonaceae

Género: *Annona*

Especie: cherimola

Figura 12. Chirimoya: *Annona cherimolla* Mill. (Foto elaboración propia)

Origen

Procede de los Andes peruanos, Colombia y Ecuador. Se extendió a las Antillas, Venezuela y Filipinas. Aunque la introducción del árbol chirimoyo parece datarse entre los siglos XVI y XVIII, el cultivo propiamente dicho en las vegas del litoral granadino y malagueño no comienza hasta finales del siglo XIX, principios del XX, en pequeñas explotaciones familiares. No es hasta después de 1940, cuando se inicia la explotación intensiva del cultivo que en la actualidad, entre Granada y Málaga, puede rondar una superficie de 3.500 hectáreas, generalmente en los fondos de valles de clima subtropical a una altitud entre los 25 y 250 m (Avila, 2006; Peláez, 2013).

Morfología

El fruto del chirimoyo, la chirimoya (*Annona cherimola* Mill.) tiene forma cónica o acorazonada, de piel suave y blanda, color verde claro, con huellas pronunciadas en forma de escamas de reptil o huellas de dedos, que oscurecen al madurar. La pulpa es blanca, cremosa, delicada y jugosa de sabor dulce con un ligero toque ácido. Contiene numerosas semillas de color negro (Illescas et al., 2007). Como "La delicia misma" definió Mark Twain a estos exóticos frutos, que se cultivan en los valles costeros al sur de Sierra Nevada (Granada) (CAPDR, 2008).

Estacionalidad

La principal temporada de cosecha es entre octubre y diciembre. Sin embargo, ya en 2006, Galán-Saúco et al., hablaba sobre indicios de que con nuevas variedades y técnicas de poda, la cosecha podría extenderse a enero y hasta el periodo

de febrero a mayo. La Estación Experimental “La Mayora” (Málaga) que cuenta con el mayor banco en el mundo de germoplasma de este árbol (300 tipos de chirimoyo, recogidos de zonas originarias en el sur y centro América), ha conseguido, mediante técnicas de cultivo retrasar la floración con lo que la fruta madura en primavera. De modo que la fruta pasa el invierno en el árbol y madura en primavera, marzo o abril, con lo cual se amplía el rango de estacionalidad del fruto (Peláez, 2013).

Consumo y distribución geográfica

España es actualmente el primer productor mundial de chirimoyas, produciendo alrededor de 30.000 toneladas al año, de las cuales consume alrededor del 90 %. Las plantaciones cubren más de 3.000 hectáreas, casi todas en la zona costera de Granada aunque en las Islas Canarias hay alguna pequeña plantación (Galán-Saúco et al, 2006; MAGRAMA, 2013).

La chirimoya de la Costa Tropical de Granada- Málaga se cultiva en la costa oeste de Granada y en la costa este de Málaga. Los cultivares utilizados proceden de tipos autóctonos. El principal, Fino de Jete, es una selección clonal local, de plantas crecidas espontáneamente a partir de semillas en la zona del Jete (CAPDR, 2008). La variedad Campas, le sigue en importancia, y es también resultado de una selección local (Illescas et al., 2008).

También se produce en climas subtropicales, en países de la costa andina, EEUU, Asia, Sudáfrica o Israel, entre otros. Existe de forma comercial únicamente en Perú, España, Chile, Bolivia, Ecuador, Estados Unidos, Colombia, Sudáfrica e Israel (Illescas et al., 2007; FAO, 2012).

Variedades

Las principales variedades de este fruto son:

Fino de Jete: mayoritaria en España. Es una selección local de la costa de Granada Málaga, con D.O.P y pertenece a la variedad botánica “**Impresa**” (Illescas et al., 2008).

Campas: Otra variedad muy extendida por la Costa Tropical (Illescas et al., 2008).

Introducción

Estas dos son las únicas variedades que contempla el artículo 5 de la Orden APA/3120/2002 que regula la D.O.P. de la "Chirimoya de la Costa Tropical de Granada-Málaga".

Un cruce entre la chirimoya, variedad 'Fino de Jete' y una fruta parecida a ésta, *Thai seedelees*, es el estudio objeto de la Estación Experimental de 'La Mayora' (Málaga) en colaboración con la Universidad Norteamericana de Davis (California), para obtener chirimoyas sin semillas. Según todos los estudios llevados a cabo, todo apunta a que la segunda generación de fruta que se obtenga de este cruce carecerá de pepitas, lo que hará más fácil de comer y por consiguiente mucho más atractiva para el mercado y los consumidores (Peláez, 2013).

Conservación

La chirimoya es un fruto muy delicado y perecedero, cuya piel presenta una gran susceptibilidad a pardeamientos originados por daños mecánicos como roces, golpes, etc. La manipulación del producto debe realizarse con extremo cuidado desde la recolección en campo, hasta el envasado del producto en los almacenes, que debe realizarse dentro en un periodo inferior a 24 horas (Junta de Andalucía, 2007; MAGRAMA, 2013).

Las condiciones óptimas de conservación de la chirimoya, son una temperatura entre 8-12°C; una humedad relativa de 90-95%; una tasa de respiración 10°C: 25-100; tasa de producción de etileno: 100-300 µL/kg·h y una atmósfera controlada con 3-5% O₂ y 5-10% CO₂ (Illescas et al., 2008).

Normas de calidad en el comercio

Las categorías de calidad descritas en el pliego de condiciones de la Junta de Andalucía (2007) de las chirimoyas de la Costa Tropical de Granada-Málaga son:

Categoría Extra (calidad superior) y I (buena calidad), se comercializan en cajas de madera o cartón de entre 3-4 Kg en una sola capa con alveolo. Esto son unas 4-12 unidades protegidas individualmente con malla de poliespán (CAPDR, 2008).

Categoría II (calidad corriente), se comercializa a granel en cajas de madera de unos 10 Kg (Rivero, 2007; ORDEN APA/3120/2002, de 27 de noviembre, por la que se ratifica el Reglamento de la denominación de origen protegida «Chirimoya de la Costa Tropical de Granada-Málaga» y de su Consejo Regulador).

Composición nutricional y beneficios para la salud

Su componente mayoritario es el agua. Es rica en carbohidratos (hasta un 20%) y pobre en grasas y proteínas. Muy aromática y de sabor subácido, evolucionará a dulce en el momento del consumo, con un contenido en azúcares solubles de 15º Brix como mínimo (Junta de Andalucía, 2007). Respecto a otros nutrientes, es buena fuente de potasio y vitamina C, conteniendo también fósforo, hierro y calcio, y vitaminas A y B (Illescas et al., 2008). Su contenido en fibra mejora el estreñimiento, reduce el colesterol y controla la glucemia. El potasio mejora la hipertensión arterial o afecciones de vasos sanguíneos y el corazón. Estimula, también, el sistema nervioso y el funcionamiento muscular, así como elimina líquidos. La vitamina C, contiene alcaloides, flavonoides , glucósidos , saponinas , taninos, compuestos fenólicos , fitoesteroles, con lo que tiene propiedades antioxidantes que refuerzan el sistema inmunitario, interviene en la formación de colágeno, huesos, dientes, glóbulos rojos y favorece la absorción de hierro de los alimentos, así como la resistencia a las infecciones y actividad antiestrés (Arunjyothi, 2011),

2.3.5. Kiwi (*Actinidia deliciosa*)

KIWI (*Actinidia deliciosa*)



Taxonomía

Nombre científico: (*Actinidia deliciosa*)

Familia: Actinidiaceas

Género: Actinidia

Especie: deliciosa

Figura 13. Kiwi: (*Actinidia deliciosa*) (Foto elaboración propia)

Origen

Procedente de China, donde crece espontáneamente en las provincias situadas a ambos lados del río Yang-Tse-Kiang, en los linderos de los bosques a unos 2000 m. de altitud sobre el nivel del mar. Dicha fruta es conocida en China desde hace varios siglos, pero no fue hasta mediados del siglo XX cuando adquirió importancia económica. Esto tuvo lugar en Nueva Zelanda (Pino, 1997) donde a principios de 1900, fue llevada la semilla. En este país se desarrollaron técnicas para producir el kiwi de ahora: un fruto grande y de mejor sabor, que fue rebautizado con este nombre, puesto que tiene cierto parecido con el ave emblemática de este país (conocida con este mismo nombre). A mediados de los 40, el kiwi hizo su entrada en el mercado mundial como una especialidad gourmet. La popularidad de los kiwis entre los agricultores fue creciendo y en 1960 comenzaron a cultivarse en California. En España los primeros cultivos se remontan a finales de los años 60 en la provincia de Pontevedra (MAGRAMA, 2000a).

Morfología

El fruto es una baya color café, cubierta de suaves pelor que no molestan al ser cogida con la mano y pueden ser fácilmente eliminados si se frota con un paño. La pulpa verde, con pequeñas semillas negras, es dulce, semiácida, con agradables aromas (Pino, 1997; MAGRAMA, 2000a).

Estacionalidad

Su temporada de recolección y mejor época de consumo tiene lugar entre los meses de octubre y marzo, a veces también en septiembre y abril (MAGRAMA, 2000b; García et al., 2014).

Consumo y distribución geográfica

España se ha convertido en los últimos años en el primer importador europeo de kiwi, el consumo per cápita oscila en los 2 kg/habitante y año. (MAGRAMA, 2000a).

Actualmente su cultivo se ha extendido a EEUU, Francia, Italia y Chile . Según datos de la FAOSTAT (2015), el principal país productor fue Italia con 431.500 toneladas, seguido de Nueva Zelanda (364.958 toneladas) y Chile (237.104 toneladas).

La producción española de kiwi ha ascendido de casi 17.800 toneladas, según datos extraídos del anuario de estadística agroalimentaria del MAGRAMA en el 2008, hasta 23.327 toneladas según datos de FAOSTAT en el 2015. La mayor producción se concentra en las provincias de Pontevedra (7.750 t aprox.), A Coruña (5.275 t aprox.) y Asturias (1.920 t).

Variedades

Algunas de las variedades son:

En España, la variedad **Hayward** es la más consumida, aunque desde hace algunos años ha aparecido la "gold", un kiwi de pulpa dorada más dulce y de forma un poco más alargada. Sin embargo, su desarrollo en el mercado no está teniendo la importancia del kiwi clásico (MAGRAMA, 2000b; García et al., 2014).

Otras variedades menos importantes por el pequeño tamaño de sus frutos son: **Monty, Abbot, Bruno, Kramer, Blake, Tomuri y Matua** (MAGRAMA, 2000b).

Conservación

En un lugar fresco, el kiwi puede conservarse durante mucho tiempo. Si lo conservamos a temperatura ambiente, aguanta hasta 15 días; si lo refrigeramos, un mes y si lo congelamos, hasta 6 meses. Si se desea que vayan madurando, hay que dejarlos a temperatura ambiente. Como la maduración del kiwi es muy lenta, si se quiere acelerar se pueden introducir en bolsas junto con manzanas o peras, que

Introducción

desprenden etileno. De este modo, se obtienen los kiwis en su punto de maduración en cuestión de 8-10 días (MAGRAMA, 2000b).

Normas de calidad en el comercio

A la hora de comprar esta fruta, hay que elegir ejemplares intactos y sin manchas. Se deben descartar los kiwis muy blandos o dañados porque tienen menos sabor o sabores extraños. El tamaño no influye en la calidad del fruto. Para los kiwis existe la Reglamentación de la Comisión 1673/2004/CE, de 24 de septiembre, por el que se establece la norma de comercialización aplicable a los kiwis (DOCE nº L 300, de 25 de septiembre).

Composición nutricional y beneficios para la salud

El kiwi aporta una cantidad moderada de hidratos de carbono en forma de azúcares. También contiene fibra, fundamentalmente de tipo insoluble que lo convierte en un alimento recomendable en caso de estreñimiento. En cuanto a la composición vitamínica cabe destacar la elevada cantidad de vitamina C. Con el consumo de un kiwi de tamaño medio, se cubre el 85% de las ingestas diarias recomendadas para este nutriente. Además del ácido ascórbico, están presentes otras vitaminas y minerales en este alimento, aunque en proporciones muy inferiores (magnesio, fósforo y calcio) (MAGRAMA, 2000b).

Es posible que los supuestos efectos beneficiosos para la salud de este alimento estén relacionados con sus propiedades antioxidantes, atribuibles no sólo a la vitamina C sino también a la existencia de otras sustancias bioactivas. Así encontramos que en el kiwi hay ácido clorogénico, ácido hidroxibenzoico, ácido cafeico, catequinas, epicatequinas, quercetina, ácido benzoico y derivados (Latocha et al., 2010). El kiwi, contiene además actidina, una enzima similar a la papaína (de la papaya), que favorece la digestión; y miosmina, un alcaloide del tabaco, del que algunos estudios han sugerido que puede tener un papel beneficioso en el adenocarcinoma esofagal. Por último, en la piel del kiwi inmaduro se han aislado fitoalexinas triterpénicas como el ácido actinídico. Las fitoalexinas son sustancias producidas por las plantas como consecuencia del ataque de microorganismos, que exhiben una alta actividad antibiótica contra patógenos de las plantas (MAGRAMA, 2000b).

2.3.6. Mango (*Mangifera indica* L)

MANGO (*Mangifera indica* L.)



Taxonomía

Nombre científico: *Mangifera indica* L.

Familia: Anacardiaceae

Género: *Mangifera*

Especie: *indica*

Figura 14. Mango: *Mangifera indica* L. (Foto elaboración propia)

Origen

Originario del Sudeste asiático, se considera como una de las frutas cultivadas por el hombre desde hace más de cuatro mil años. Favorito de los antiguos pueblos de la India, es probable que sea nativo del sur de India y del archipiélago malayo. De ahí pasó a todas las regiones tropicales y subtropicales. Se cree que fueron los portugueses los que llevaron el mango a América, plantándolo en Bahía (Brasil); de allí pasó a las Antillas, luego a Jamaica, Haití, y a Hawai. También lo llevaron a la costa tropical de África, extendiéndose hacia el sur hasta el Cabo de Buena Esperanza, a Madeira y a las Islas Canarias (Fernández, 1985).

Fue introducido en nuestro país, por tanto, por las Islas Canarias a finales del siglo XVIII (Fernández, 1985), sin embargo, no fue hasta la década de los 70, cuando se inició su cultivo comercial. Diez años más tarde lo haría en el sudeste de la Península (Galán-Saúco, 2001).

Morfología

El fruto es carnoso, sabroso y refrescante. Justo en el centro de la fruta se encuentra el hueso de forma plana y ovalada. La piel del fruto tiene colores vivos: rojos, amarillos y tricolores. Un peso estimado entre 150 g y 2 kg. Se estima una porción comestible de 100 gramos por cada 150 gramos de producto fresco. (Galán-Saúco, 2001; Illescas et al., 2008).

Estacionalidad

Según la variedad, la estacionalidad varía desde agosto hasta diciembre (en la península), en Canarias es entre junio y febrero (Galán-Saúco et al., 2006; Illescas et al., 2008, Junta de Andalucía, 2010).

Consumo y distribución geográfica

España produce unas 19.256 toneladas de mango, de las cuales exporta unas 12.120 a Francia (Galán-Saúco et al., 2006; Peralta, 2011), Portugal, Alemania y Reino Unido (Peralta, 2011), e importa 18.229 toneladas, cantidad aproximada a la que produce (Peralta, 2011). Es el único país que es, al mismo tiempo, productor, importador, exportador y consumidor de mango, todo ello con una fuerte dinámica creciente, sobretodo en producción e importación. Ha sido, además, el país del mundo con mayor tasa de crecimiento de las importaciones de mango en esta década (Peralta, 2011).

En 2008 se consumieron 25.365 toneladas. La media nacional de consumo se sitúa alrededor de 600 gramos por habitante y año, muy por encima de la media de la Unión Europea, de la que es el quinto país con mayor consumo por detrás de Holanda, Portugal, Gran Bretaña y Bélgica. La región más consumidora dentro de nuestro país es Cataluña (Peralta, 2011).

La producción de mango en el mundo se da mayoritariamente en regiones de climas tropicales y subtropicales, libres de heladas. En la Costa Tropical está experimentando un crecimiento de su producción año a año debido a la entrada en producción de la superficie plantada en los últimos tiempos, y se espera que esta tendencia continúe (Junta de Andalucía, 2010). Según las estadísticas de la FAO, en 2015, el país productor mayoritario es la India, seguido de China. Los siguientes países son Pakistán, Méjico, Tailandia, Indonesia, Brasil, Filipinas y Nigeria.

Variedades

La principal variedades de mango es:

Osteen: entre el 70 y el 75% del mango producido en la Costa Mediterránea es de esta variedad, que con frecuencia, se identifica como “el mango español” en los mercados europeos (Peralta, 2011).

Es es cultivar más comúnmente empleado (sobre todo en la península) y 'Lippens' (en su mayoría en las islas Canarias), pero otras variedades como 'Tommy Atkins', 'Keitt', 'Kent', 'Irwin', 'Valencia Pride', 'Torbet' y 'Sensation' todavía se plantan a pequeña escala (Galán-Saúco et al., 2006; Illescas et al., 2008).

Conservación

Se recomienda mantenerlos frescos pero no fríos (entre 10-13°C) y empaquetados en capas delgadas, en cajas ventiladas de cartón corrugado o de madera cuyo fondo tenga un material esponjoso (Illescas et al., 2008).

Normas de calidad en el comercio

Los más comercializados: aprox. 300-500 g/pieza (categoría extra). Según su calidad se clasifican en: Categoría Extra, I, II y III.

Composición nutricional y beneficios para la salud

El mango tiene un elevado contenido en agua (más del 85%) y una importante aportación en provitamina A y C; poca cantidad del grupo B y E. Contiene minerales como hierro, potasio y magnesio. Es una rica fuente de fibra soluble (pectinas). Contiene ácidos orgánicos (cítrico y málico) y polifenoles (taninos y mangiferina). Su valor calórico es elevado, por la alta cantidad de hidratos de carbono (Illescas et al., 2008).

Su consumo estimula el funcionamiento del sistema inmunológico y su contenido en fibra le confiere propiedades laxantes, además de reducir el colesterol y controlar la glucemia. (CAPDR, 2008). Las vitaminas A y C y polifenoles tiene propiedades antioxidantes, con lo que reducen el riesgo de enfermedades cardiovasculares, degenerativas y el cáncer. También se le atribuye acciones beneficiosas frente a bronquitis, fatiga, insomnio, la acidez estomacal y propiedades diuréticas y, en general, se le considera un excelente depurativo del organismo (Illescas et al., 2008).

2.3.7. Papaya (*Carica papaya*)

PAPAYA (*Carica papaya*)



Taxonomía

Nombre científico: *Carica papaya*

Familia: Caricaceae

Género: *Carica*

Especie: papaya

Figura 15. Papaya: *Carica papaya*. (Foto elaboración propia)

Origen

Su origen se ubica en las tierras bajas de la América Tropical, específicamente en Mesoamérica o la región que incluye el sureste de Méjico hasta Costa Rica. Fue descrita por primera vez en 1526 por el historiador Fernández de Oviedo y en su descripción mencionó que los colonizadores españoles la llamaban “higos de mastuerzo” y “papaya de los pájaros”. A través del intercambio natural entre los primeros pobladores de América y el Caribe, la fruta logró diseminarse por muchas regiones de esas áreas. También se ha observado una gran concentración de especies de *Carica* en la región oriental de los Andes, comprendida entre Brasil, Bolivia, Colombia y Venezuela. Actualmente esta fruta existe en todas las áreas tropicales del mundo. Los mayores productores son Brasil, México, Indonesia y Filipinas (Jiménez, 2002).

Morfología

Son frutos de cáscara lisa y su tamaño varía según la variedad y tipo de planta. Es una baya ovoide oblonga, grande, carnosa, jugosa, ranurada longitudinalmente. De color verde amarillento, de color anaranjado o rojizo por dentro con numerosas semillas parietales (Jiménez, 2002).

Estacionalidad

La fructificación de la papaya se produce a los 10-12 meses después del trasplante. Los rendimientos anuales son altos del rango de 60 t / ha, el momento

adecuado de recolección es cuando los frutos empiezan a ablandarse y a perder el color verde del ápice (Galán-Saúco et al., 2006; Belandría et al., 2010).

Consumo y distribución geográfica

Sólo en España, la papaya, se cultivan en más de 150 hectáreas de las Islas Canarias donde están mayormente plantadas (90 %) en invernaderos , o bien malla o película de polietileno, para beneficiarse de las condiciones climáticas controladas necesaria para una buena calidad de la fruta (Galán-Saúco et al., 2006).

Los principales países productores son: Centro y Suramérica (Colombia, Brasil, etc.) e Islas Canarias en España. Otros: EE.UU., África Oriental, Sudáfrica, Sri Lanka, India, Malasia, Australia, e Israel (Illescas et al., 2007).

Variedades

Las variedades más comercializadas de papaya son:

La variedad de carne más rojiza y un peso entre los 300-500 g, del grupo **Solo**: forma de pera, sabor dulce y cáscara dura, ocupa el primer lugar a nivel mundial en cuanto a exportaciones.

Sunrise: también del grupo Solo, más ovalada y ligeramente alargada, de excelente calidad y buena resistencia al transporte y manipulación, procede principalmente de los cultivares de Brasil y las islas Canarias.

Golden, de color dorado y sabor algo más insípido.

Formosa, brasileña, también denominada “papaya gigante” o “papayón”, de gran tamaño que puede llegar a pesar entre los 2-3 kg/unidad, con carne más sonrosada, jugosa y dulce (Illescas et al., 2007; Belandria et al., 2010).

Conservación

La papaya en la etapa de cambio de color puede ser almacenada a temperaturas tan bajas como 7 °C por no más de 14 días y madurará normalmente cuando se transfiere a temperatura ambiente. Pueden ocurrir síntomas de daño por frío después de 14 días a 7 °C en fruta verde madura y después de 21 días en fruta con un 60 % de maduración. El daño por frío se manifiesta como escaldado de la cáscara, partes internas duras alrededor de los haces vasculares, apariencia mojada de la cáscara y una mayor susceptibilidad a la pudrición. Se ha observado que la pudrición

Introducción

de la fruta es menor cuando esta se mantiene a 7 °C por 14 días que cuando se mantiene a 12 °C o 13 °C (Jiménez, 2002).

Es recomendable envolver individualmente y empaquetarla con acojinado por todos los lados para su transporte y comercialización. Para las pequeñas, caja de cartón de 4 kg con alveolo y protección de malla individual, unas 7- 9 piezas caja. Papaya gigante, caja de cartón de 9 kg, unas 3-4 piezas envueltas en papel de estraza o de seda (Illescas, 2007).

Normas de Calidad en el comercio

En general, la fruta debe de tener las siguientes características: estar libre de golpes, raspaduras, cicatrices pronunciadas u otros defectos en la cáscara, deformidades o presencia de enfermedades o daños de insectos. La papaya debe ser fresca, entera y de adecuada madurez. Esto corresponde a la Categorías I, la más comercializada: papaya, 300-500 g/ud. Papayón, 2-3 kg/ud (Illescas et al., 2007; Belandria et al., 2010).

Composición nutricional y beneficios para la salud

El contenido en caroteno (vitamina A) en la papaya es uno de los más elevados entre las frutas; también la vitamina C se encuentra en abundancia y las vitaminas del complejo B (B1 y B2) están presentes, pero en menor proporción (Jiménez, 2002; Belandria et al., 2010).

Tiene un alto contenido en calcio y potasio y en menores proporciones, magnesio, hierro y fósforo. Escaso contenido en sodio, muy recomendable para quienes padecen hipertensión o afecciones cardiovasculares

Buenas aportaciones en fibra (con efecto laxante) y bajo valor calórico por sus pequeñas cantidades en hidratos de carbono

Contiene papaína, una enzima parecida a la pepsina que ayuda a diluir las proteínas de los alimentos. Muy útil en problemas digestivos, tales como gastroenteritis, colitis, hiato, acidez, etc (Illescas et al., 2007; Belandria et al., 2010).

Se consume como fruta fresca, algunos le agregan limón, sal, crema, yogurt o pimienta y la sirven en cualquiera de las comidas del día (Jiménez, 2002). Los frutos maduros de papaya también se emplean para hacer bebidas frescas o bebidas suaves

carbonatadas, helados, mermeladas, bolas o cubos enlatados con jarabe, fruta cristalizada, encurtidos y pulpa seca en dulce (Illescas et al., 2008).

Las flores del árbol hervidas y concentrada la decocción en forma de jarabe, sirven para aliviar la tos en los estados catarrales y además es expectorante. Los cocimientos de flores pueden usarse en los estados febriles y también para facilitar la menstruación. La decocción de hojas ha sido usada para aliviar a los asmáticos. En Sri Lanka la dieta de los niños y de los inválidos es reforzada con látex, pues su poder proteoleico facilita la digestión de las proteínas de los alimentos. Las semillas de papaya son usadas como antihelmínticas, emenagogas, febrífugas y carminativas. Los niños anémicos y las mujeres en estado de embarazo o aquellas que sufren pérdida de sangre, encontrarán alivio en la papaya, que les brindará el calcio necesario con su fijador de vitamina C, hierro, fósforo y también la provitamina A, tan necesaria en estos casos (Jiménez, 2002).

2.4. Indicadores de la calidad

Las características organolépticas y nutricionales de las frutas, dependen de un gran número de factores: especies y variedad, condiciones de cultivo, estado de maduración, tratamientos fitosanitarios, condiciones y duración del almacenamiento, etc. Con respecto al estado de maduración, éste se establece después de un proceso que, tanto si tiene lugar en el árbol como después de la recolección, está ligado a una serie de complejos procesos de transformación de sus componentes. Tras estos cambios, la fruta adquiere un grado de madurez donde el sabor, el aroma, el color y la textura se han visto modificados (Abellán et al., 2010).

Para evaluar el estado de maduración, así como otras propiedades de las frutas relacionadas con sus características organolépticas y nutricionales se utilizan diferentes determinaciones:

Sólidos solubles (TSS)

Teniendo en cuenta que los azúcares son el componente mayoritario de las frutas, la medición del contenido en sólidos solubles mediante refractometría es un indicador del contenido de azúcares de la muestra de fruta exprimida (Abellán et al., 2010). La relación positiva entre el tiempo de exposición solar y el contenido en sólidos solubles ha sido estudiado en otros cultivos por diferentes autores (Owusu et al., 1978; Tombesi et al., 1993).

Acidez (TA)

Este indicador consiste en la medición de la acidez total de la fruta exprimida mediante una disolución de NaOH 0,1 N hasta un pH igual a 8,1; es un procedimiento rápido y sencillo para el que sólo se requiere una bureta y un pHmetro. El resultado se expresa en tanto por ciento del ácido orgánico mayoritario presente (cítrico, málico, etc.)(Abellán et al., 2010).

Índice de madurez

Este indicador es el cociente entre el grado Brix y la acidez (TSS:TA). Se considera que frutas con niveles altos de azúcares y un cociente azúcar:acidez también elevado son de mejor calidad que frutas con bajo nivel de azúcar y bajo cociente azúcar:acidez (Rodríguez et al., 2012).

Ácidos orgánicos

Los ácidos orgánicos son compuestos naturales de las frutas y los vegetales. El flavor de las frutas esta basado, principalmente en el balance entre azúcares y ácidos orgánicos (Cano et al., 1994). La concentración natural de los ácidos orgánicos en las frutas es interesante de conocer, por su alta influencia en las propiedades organolépticas (importante en la aceptación de la fruta por el consumidor) y también en las propiedades de estabilidad que esas frutas pueden aportar tras un proceso tecnológico (Scherer et al., 2012).

Humedad

El agua libre o absorbida, que es la forma predominante, se libera con gran facilidad y es estimada en la mayor parte de los métodos usados para el cálculo del contenido del agua (humedad). La forma molecular y la localización dentro del producto alimenticio del agua son factores que afectan de modo significativo a características específicas como apariencia, textura, color, etc. (Bello, 2000).

Cenizas

Las cenizas de los alimentos están constituidas por el residuo inorgánico que queda después de que la materia orgánica se haya quemado. Las cenizas obtenidas no tienen necesariamente la misma composición que la materia mineral presente en el alimento original, ya que pueden existir pérdidas por volatilización o alguna interacción entre los componentes del alimento. La cantidad o valor obtenido de las cenizas en un alimento puede considerarse como una medida general de calidad en algunos alimentos. Durante la determinación es importante obtener un residuo blanquecino, completamente libre de partículas oscuras, como carbón lo que indica que no se ha incinerado completamente (Bello, 2000)

2.5. Estrés oxidativo y sistema de defensa antioxidante

2.5.1. Estrés oxidativo

La generación de especies reactivas de oxígeno y otros radicales libres durante el metabolismo celular aeróbico es un proceso normal y necesario que generalmente se encuentra compensado por los sistemas de defensa antioxidante endógenos, los cuales ayudan a mantener el equilibrio redox. No obstante, ciertas condiciones ambientales, estilo de vida o situaciones patológicas pueden derivar en un exceso de radicales libres que conduzca a una situación de estrés oxidativo.

Este desequilibrio entre especies oxidantes y antioxidantes, debido por un lado a la sobreproducción de especies reactivas de oxígeno, o por otra parte al déficit de antioxidantes enzimáticos y no enzimáticos, se conoce como estrés oxidativo, el cual está asociado a numerosas enfermedades (carcinogénesis, enfermedad cardiovascular, hipertensión, diabetes, enfermedades neurodegenerativas-Alzheimer y Parkinson- y artritis reumatoide) y al proceso normal de envejecimiento (Valko et al., 2007; Attorri et al., 2010; Devalaraja et al., 2011).

En este punto, la dieta juega un papel importante en la prevención de enfermedades relacionadas con el estrés oxidativo, fundamentalmente a través del aporte de compuestos bioactivos de origen vegetal, los cuales presentan efectos sinérgicos o aditivos (Liu, 2004; Devalaraja et al., 2011), que pueden mejorar la defensa antioxidante directamente, o indirectamente activando y potenciando los sistemas de detoxificación y antioxidantes endógenos (Masella et al., 2005; Devalaraja et al., 2011).

Estudios epidemiológicos han demostrado que, efectivamente, el consumo de frutas tiene un efecto beneficioso en la salud y contribuye a la prevención de procesos degenerativos, particularmente aterosclerosis y cáncer (Temple, 2000; Hashimoto et al, 2002). Estos efectos beneficiosos, han sido atribuidos en parte a la presencia de componente bioactivos con actividad antioxidante, cuyo mecanismo de acción es inhibir la iniciación o impedir la propagación de las reacciones de oxidación, evitándose así el daño oxidativo (Shi et al., 2001). Por esta razón, el consumidor debe valorar positivamente aquellos alimentos vegetales que no sólo le proporcionan nutrientes indispensables para la vida (hidratos de carbono, proteínas, vitaminas, etc.), sino que además posean sustancias con un posible efecto protector como es el caso de los antioxidantes (Prior et al., 2000; Pokorny, 2007).

2.5.2. Sistemas de defensa antioxidante

De acuerdo con Halliwell (1999), los antioxidantes biológicos se definen como aquellas moléculas que cuando están presentes en bajas concentraciones respecto a las biomoléculas que protegen, pueden prevenir o reducir la destrucción oxidativa de las biomoléculas.

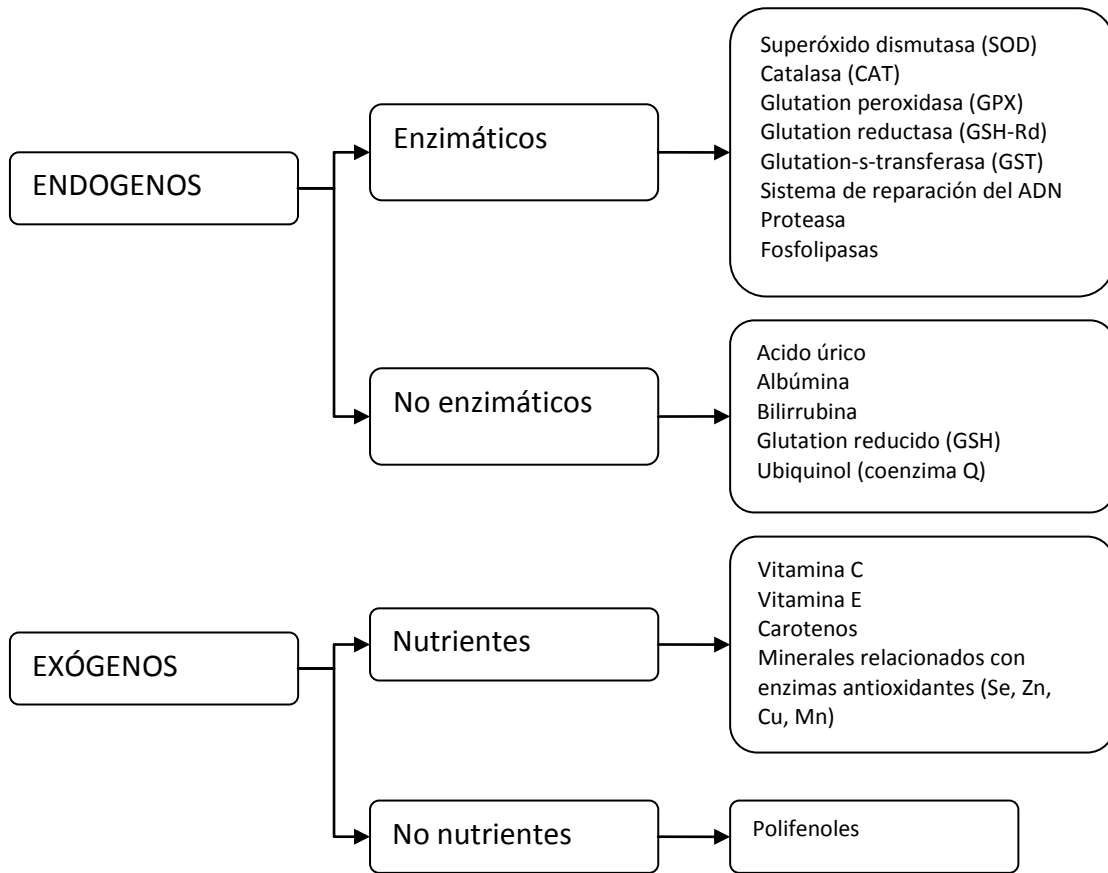


Figura 16 . Sistemas de defensa antioxidante del organismo (Fuente: Halliwell & Gutteridge, 1999) y Wilcox et al., 2004)

Los sistemas de defensa antioxidante que operan en el organismo pueden tener un origen endógeno (integrado por sistemas enzimáticos y no enzimáticos) o provenir de fuentes externas (antioxidantes de la dieta). Éstos se resumen en la **Figura 16**.

2.6. Compuestos fenólicos

Los fenoles o polifenoles, son metabolitos secundarios de origen vegetal considerados como los principales componentes antioxidantes en los alimentos y además, son los compuestos antioxidantes más abundantes en nuestra dieta. Por lo cual, muchos de los efectos beneficiosos asociados al consumo de alimentos de origen vegetal, se atribuyen en gran medida, a estos compuestos fenólicos, (Manach et al., 2004; Rinaldo et al., 2010).

Encontramos distribuidos en todas las plantas estos compuestos fenólicos, pero sobre todo en frutas y hortalizas y como consecuencia, en sus alimentos derivados, como son la cerveza, el vino, el aceite de oliva o el zumo del vegetal. También hay cantidades importantes en leguminosas y cereales (**Tabla 3.**)

Los polifenoles pueden actuar como antioxidantes mediante dos mecanismos principales:

- Por su facilidad para ceder un radical hidrógeno de un grupo hidroxilo aromático a un radical libre, dada la posibilidad de deslocalización de cargas en el sistema de dobles enlaces del anillo aromático (Duthie et al., 2003).
- Por su facilidad para quelar iones metálicos (principalmente hierro y cobre) y por tanto, inhibir la formación de radicales libres a través de reacciones de Fenton (Khokhar et al., 2003).

En la actualidad no existen ingestas diarias recomendadas de polifenoles, aunque las recomendaciones podrían estar basadas en la cantidad de polifenoles ingeridos dentro del programa “5 al día” (Williamson et al., 2008). Por ello, utilizando datos de la USDA de ingestas de polifenoles esperadas en individuos que consumen 5 piezas de frutas o verduras al día, se podrían alcanzar valores de ingesta >500 mg/día; incrementándose dicho valor entre 500-1000 mg/día si se considera la ingesta de otros alimentos ricos en polifenoles como infusiones, café, té o cacao (Pokorny, 2007; Williamson et al., 2008).

COMPONENTE		ALIMENTO
FLAVONOIDEOS	Flavonoles	Oliva, cebolla, col rizada, lechuga, arándanos, tomate, brécol, manzana, judías verdes, endivias, té negro, cacao, espinaca, mora, pomelo.
	Flavanoles	Vino tinto, pera, vino blanco, manzana.
	Flavanonas	Limón, Naranja, pomelo.
	Proantocianidinas	Arándano, manzana, melocotón, ciruela, sorgo, frijol, avellana, nuez, pistacho, almendra
	Antocianinas	Saúco, aronia, arándano, mora, guinda, frambuesa, fresa, ciruela, nectarina, melocotón, lechuga morada, manzana.
	Isoflavonas	Grano de soja maduros secos y frescos, harina de soja, tofú, leche de soja, salsa de soja.
NO FLAVONOIDEOS	Taninos	Lentejas, frijoles, uva, vino tinto y blanco, jugo de manzana.

Tabla 3. Fuentes dietéticas de flavonoideos y no flavonoideos (Soriano., 2006)

2.6.1. Clasificación

Los compuestos fenólicos incluyen una amplia gama de metabolitos sintetizados a partir de carbohidratos a través del Ciclo de Shikimate, exclusivo de microorganismos y plantas. Se caracterizan porque en estado puro son difíciles de disolver en agua pero las interacciones en las que participan en estado natural hacen posible cierta solubilidad en medio acuoso; su peso molecular varía entre 500 a 3000-4000; poseen entre 12-16 grupos fenólicos y 5-7 anillos aromáticos por masa molecular relativa de 1000 y además, tienen la propiedad de precipitar algunos alcaloides, gelatina y otras proteínas en solución (Haslam, 1998).

Una de las numerosas clasificaciones existentes (**Tabla 4.**) agrupa a los polifenoles más importantes procedentes de los vegetales, frutas y hortalizas en cinco grupos estructurales más abundantes y otro minoritario.

Grupo estructural		Compuesto Fenólico
Flavonoles y Flavonas planares	Flavonoles	Kampferol, Quercetina, Isorhamnetina, Mirecetina
	Flavonas	Apigenina, Luteolina, Crisoeriol, Diosmetina
Pigmentos antocianídicos		Pelargonidina, Cianidina, Peonidina, Delfinidina, Petunidina, Malvidina,
Flavan-3 oles ópticamente activos		Epigallocatequin-3-galato, Galocatequin-3-galato, Epigallocatequina, Galocatequina, Epicatequina, Catequina
Derivativos del ácido hidroxicinámico		Acido clorogénico, Acido criptoclorogénico, Acido neoclorogénico, Acido isoclorogénico, Acido cinámico, Acido p-cumárico, Acido ferúlico, Acido sinápico, Acido caféico
Derivativos del ácido benzóico		Acido gálico, Acido vanílico, Acido siríngico
Otros fenoles minoritarios		Flavanonas cítricas Chalconas del tomate Dehidrochalconas de manzanas Cumarinas cítricas Furocumarinas del perejil Estilbenos de uvas (resveratrol)

Tabla 4. Clasificación general de los polifenoles (Fuente: Tomás-Barberán et al., 2000)

De forma genérica y más sencilla se engloban a los grupos flavonoles y flavonas planares, pigmentos antocianídicos y flavan-3 oles ópticamente activos en un único grupo denominado FLAVONOIDEOS, y el resto de grupos, derivados de ácido hidroxicinámico, derivados del ácido benzoico y otros minoritarios, dentro del grupo de NO FLAVONOIDEOS. Esta es la clasificación que utilizaremos.

2.6.1.1. No Flavonoideos

Son compuestos cinámicos y benzoicos. Están formados por un anillo aromático con al menos un grupo hidroxilo y con grupos aldehído, alcohol o ácido, solos o esterificados con ácidos orgánicos o unidos a azúcares (Soriano, 2006) (**Figura 17.**)

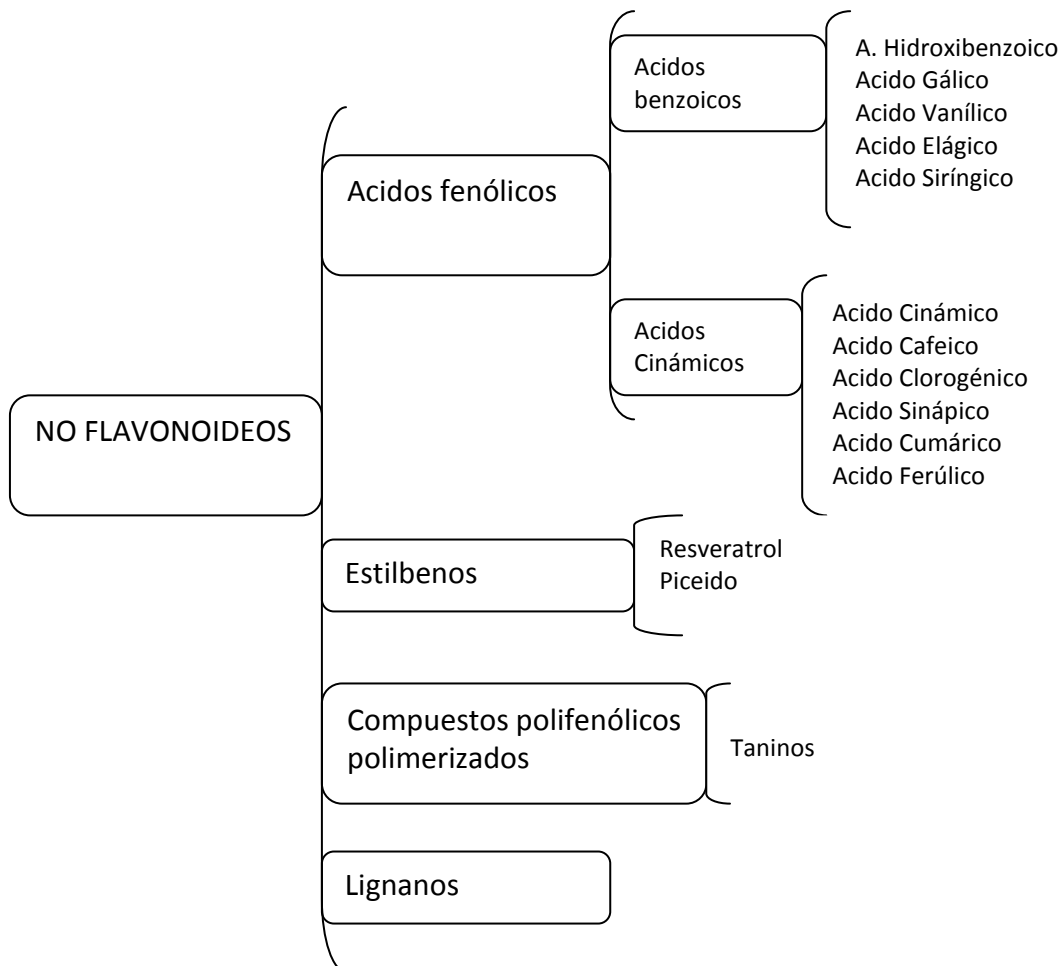


Figura 17. Clasificación fenoles No Flavonoideos

ÁCIDOS FENÓLICOS

Hay dos clases de ácidos fenólicos: derivados del ácido benzoico y derivados del ácido cinámico.

El contenido de ácido hidroxibenzoico de plantas comestibles es generalmente muy bajo, con la excepción de ciertas frutas rojas, rábano negro, y las cebollas, que pueden tener concentraciones de varias decenas de miligramos por kilogramo de peso fresco. Además, los ácidos hidroxibenzoico son componentes de estructuras complejas tales como taninos hidrolizables (galotaninos en mangos y elagitaninos en frutas rojas como las fresas, frambuesas y moras) (Clifford et al. 2000).

Los ácidos hidroxicinámicos son más comunes que los ácidos hidroxibenzoico y consisten principalmente en p-cumárico, cafeico, ferúlico y ácidos sinápico. Estos ácidos se encuentran raramente en su forma libre, excepto en los alimentos procesados que han sufrido congelación, esterilización, o fermentación. Se encuentran en todas partes de la fruta, aunque en más alta concentración en las partes externas de la fruta madura. La concentración, de estos fenoles, disminuye con el curso de la maduración (Manach et al. 2004).

ESTILBENOS

Se encuentran sólo en pequeñas cantidades en la dieta humana. Uno de ellos, el resveratrol, del cual se han demostrado efectos anticancerígenos, se encuentra en pequeñas cantidades en el vino. Sin embargo, es poco probable el efecto protector de esta molécula, debido a su baja concentración en las ingestas nutricionales normales (Manach et al. 2004).

Se han detectado estilbenos en más de 70 especies de plantas, incluyendo uvas, bayas y cacahuetes (Ignat et al. 2011)

COMPUESTOS POLIFENÓLICOS POLIMERIZADOS

Entre ellos destacan los taninos, que son oligómeros de ácidos benzoicos y ácidos hidroxicinámicos (Quiñones et al. 2012).

LIGNANOS

Los lignanos están formados por dos unidades de fenilpropano. La fuente dietética más rica en lignanos es la linaza, la cual contiene secoisolariciresinol y bajas cantidades de matairesinol. Otros cereales, granos, frutas y algunas verduras también contienen trazas de estos mismos lignanos, pero las concentraciones en las semillas de lino son 1.000 veces más altas que las concentraciones en estas otras fuentes de alimentos (Adlercreutz et al. 1997).

Los lignanos son metabolizados a enterodiol y enterolactona por la microflora intestinal. Thompson y colaboradores en 1991 utilizaron una técnica in vitro que implica la fermentación de alimentos por la microflora del colon humano para evaluar cuantitativamente precursores de enterodiol y enterolactona.

2.6.1.2. Flavonoideos

Los flavonoides, nombre que deriva del latín “flavus”, cuyo significado es “amarillo”, constituyen la subclase de polifenoles más abundante dentro del reino vegetal. Se han descrito más de 5000 de estos compuestos. Su estructura se basa en un pirano 2-fenilbenzo(α). Se divide en las subclases flavonas, flavonoles, flavononas, flavanoles, antocianidinas e isoflavonas. A veces se encuentran unidos a azúcares formando glucósidos (Quiñones et al., 2012; Ross et al. 2014) (**Figura 18**).

La ingesta de flavonoides en la dieta total, en una población mediterránea de adultos españoles se estima 313 mg/día de media.

FLAVONOLES

Son una clase de flavonoides que se encuentran comúnmente en muchas frutas y verduras, su contenido varía ampliamente, dependiendo de factores ambientales, tales como las condiciones de cultivo, el clima, el almacenamiento y las condiciones de cocción (Caridi et al. 2007)

La quercetina es el compuesto más representativo. Las principales fuentes de flavonoles son las verduras y las frutas. El té y el vino son también alimentos ricos en flavonoles. La biosíntesis de flavonoles es un proceso fotosintético. Por ello, estos compuestos se localizan principalmente en el tejido externo y aéreo de la planta. La distribución y la concentración de los flavonoles puede ser distinta incluso en frutas

procedentes de la misma planta; esto se debe a que la localización de los frutos condiciona la exposición al sol (Quiñones et al., 2012) (**Figura 19**).

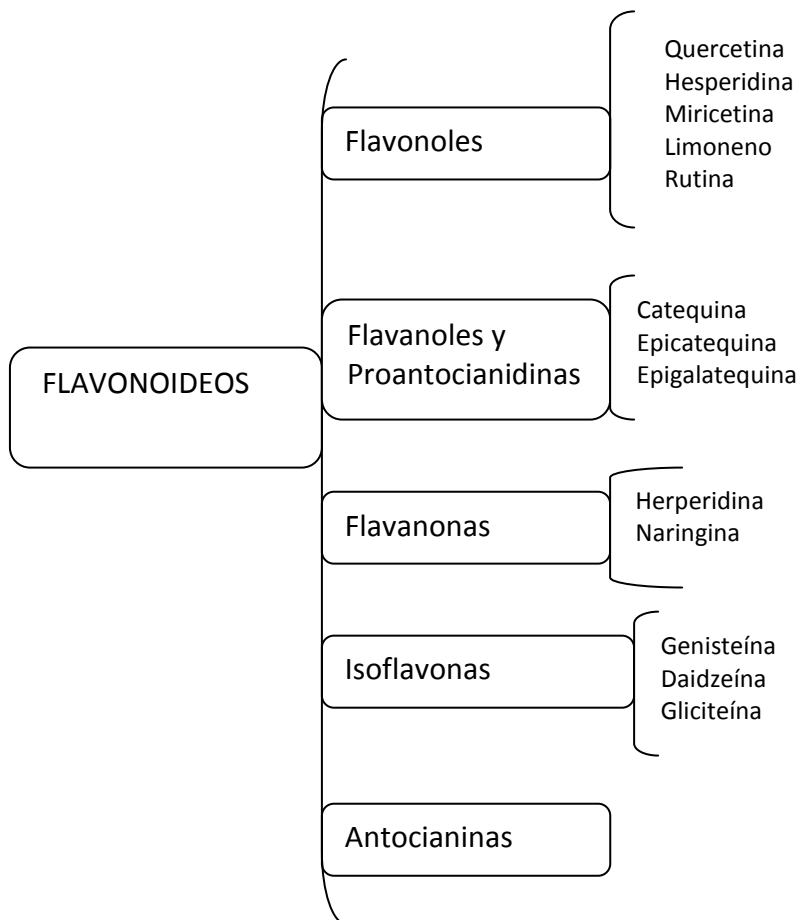


Figura 18. Clasificación fenoles Flavonoideos

FLAVANOLES Y PROANTOCIANIDINAS

Son una subclase de flavonoides que contienen diversos grados de hidroxilación en las posiciones 5 y 7, del primer y segundo anillo. Han sido ampliamente explotados en el ámbito de nutracéuticos y suplementos dietéticos; los extractos de té se están haciendo muy populares para la producción de bebidas funcionales; también determinan la astringencia y amargura de los vinos, que dependen en gran medida del grado de polimerización en las estructuras (Valls et al. 2009).

Los flavanoles más representativos en los alimentos son de tipo flavan-3-ol, y estos pueden aparecer como monómeros (catequinas), como dímeros condensados

entre sí y como oligómeros (procianidinas), o bien pueden aparecer como polímeros (proantocianidinas o taninos condensados) (Quiñones et al., 2012) (**Figura 19**).

Funcionan como poderosos antioxidantes y pueden tener actividades antiinflamatorias (Rasmussen et al., 2005).

FLAVANONAS

Constituyen la mayor parte de los flavanoides en las frutas cítricas, como naranjas, mandarinas, pomelos, limones y limas. Sus estructuras incluyen numerosos glucósidos C y O de flavanona, flavona y flavonas metoxiladas (Ross et al., 2014).

Las flavanonas cítricas presentan varias acciones antiinflamatorias y actividad contra el cáncer *in vitro* e *in vivo*. Se sugiere que es posible que estas acciones estén relacionadas con su interacción con enzimas reguladoras clave, que participan en la activación celular y la unión al receptor (Ross et al., 2014) (**Figura 19**).

ANTOCIANINAS

Son responsables de los colores cian y rojo de varias frutas como las bayas rojas, bayas de uva, bayas del saúco, arándanos, frambuesas, grosellas negro, moras, cerezas, granadas, o ciruelas; también del color rosa de las berenjenas, remolachas o patatas. Todos estos frutos se consumen regularmente en la dieta, también se han utilizado durante mucho tiempo por la industria de alimentos para producir jugos, refrescos, bebidas alcohólicas o pasteles (Andersen et al., 2005).

Sus efectos en la salud se han relacionado con sus propiedades antioxidantes y con beneficios sobre la inflamación crónica, hipertensión cardiovascular, también con la prevención del cáncer o con la regulación del síndrome metabólico (Kong et al., 2003) (**Figura 19**).

La estructura de las antocianinas influye en sus propiedades químicas, que tienen importantes implicaciones para su estabilidad, su equilibrio acuoso, su color, sus efectos de copigmentación, su reactividad y sus propiedades antioxidantes (Castañeda-Ovando et al., 2009) (Rivas-Gonzalo et al., 2003).

ISOFLAVONAS

Las isoflavonas son una subclase de flavonoides que también se describen como compuestos de fitoestrógenos, ya que exhiben actividad estrogénica. La estructura básica de isoflavona característica es un núcleo de flavona, compuesto de dos anillos bencénicos unidas a un anillo heterocíclico. Los isoflavonoides de la soja incluyen la genisteína y daidzeína, que se producen principalmente como los glucósidos genistina y daidzina. Otras fuentes, como el trébol rojo, alfalfa o puerro son ricos en otras agliconas, como biocanina A, formonetina o gliciteína. En total, más de 1.600 isoflavonoides fueron descritos hasta 2004, siendo la soja la fuente más estudiado (Andersen et al., 2005).

El potencial de la soja como ingrediente saludable para la formulación de alimentos funcionales está siendo estudiando, actualmente, por la industria alimentaria. El efecto protector de las isoflavonas contra la osteoporosis y los síntomas de la menopausia ha llevado al lanzamiento de varios productos de soja enriquecida (por ejemplo, leches de soja, productos lácteos y quesos) (**Figura 19**).

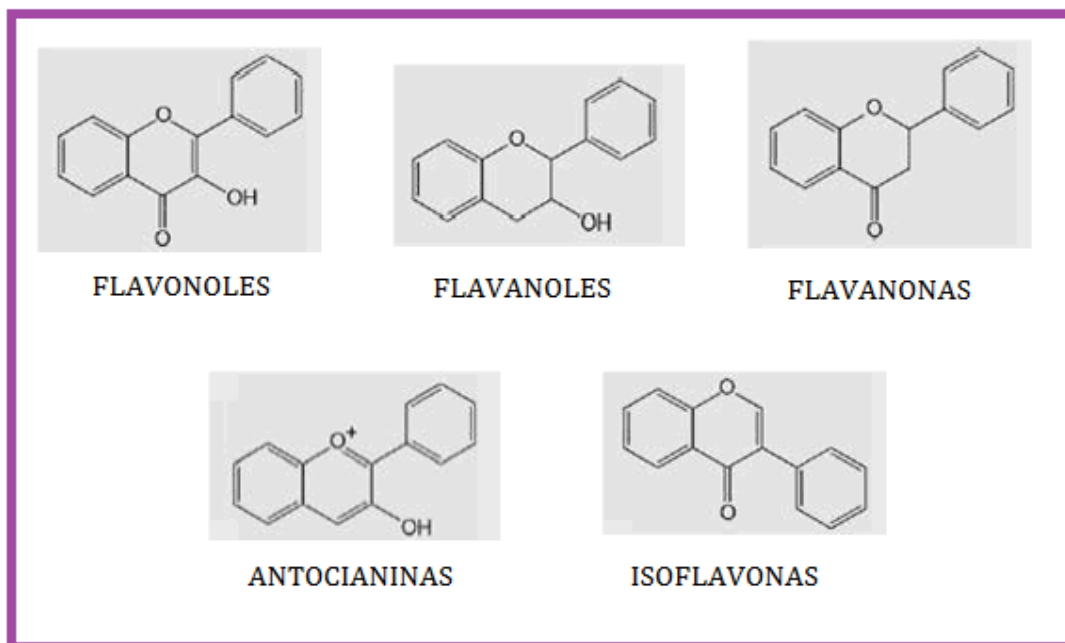


Figura 19. Estructura de los compuestos Flavonoideos.

2.6.2. Actividad biológica de los compuestos fenólicos

Desde la perspectiva humana, se sabe que los fenoles dietarios afectan favorablemente la salud.

A lo largo de los últimos 15 años se han realizado estudios sobre las propiedades químicas y farmacológicas de los compuestos fenólicos presentes en frutas, hortalizas, vino y té. Aunque no son considerados como nutrientes; existen evidencias de que contribuyen a la quimioprevención de diversas afecciones humanas.

Por citar alguno de estos estudios iniciales, encontramos que: han sido incluidos en la prevención de algunas enfermedades coronarias y ciertas clases de cáncer (Grace, et al., 1999); se les ha relacionado con la reducción de la mortalidad por enfermedades coronarias en poblaciones europeas, gracias a su actividad antiaterogénica y evitar la agregación plaquetaria, al prevenir la modificación oxidativa de las lipoproteínas de baja densidad (Tomita, et al., 1999); también se les ha dado un rol específico en la inhibición de los estadios iniciales de desarrollo, promoción y progresión de tumores (Hagerman et al, 1999); y por citar uno más, se vió que su estructura química incrementaba la actividad anticarcinogénica específica mediada por el hospedador, a través de la activación de macrófagos (Miyamoto et al., 1999).

En los últimos estudios, se continúa destacando la relación entre la capacidad antioxidante y la prevención de enfermedades cardiovasculares, cáncer, cataratas, disfunción cerebral e inmune (Casp et al., 2014), así como la relación, más específica, entre la capacidad antioxidante con una determinada estructura, a una determinada concentración y en una clase de compuesto específico, (Madrid et al., 2013).

En relación a enfermedades cardiovasculares, estudios como el de Stoclet et al., en 2004, sugieren que las dietas ricas en polifenoles están asociadas a la protección contra estas enfermedades, debido a que los efectos antioxidantes de los polifenoles sobre estructuras específicas, mejoran la función del endotelio cardíaco.

La suplementación con semilla de uva, piel de la uva, o de los productos de vino tinto, puede ser un complemento útil a tener en cuenta para un enfoque de la dieta en la prevención de las enfermedades cardiovasculares (Leifert et al., 2008).

Otros estudios realizados en anillos de aorta o en arterias mesentéricas de ratas, mostraron que los compuestos polifenólicos presentes en el vino tinto pueden inducir a *relajación del endotelio dependiente* (Perez et al., 2006).

La agregación plaquetaria juega un papel fundamental en el desarrollo de la aterosclerosis, otra enfermedad cardiovascular de alta incidencia en la población actual. Pues bien, en un estudio realizado con antocianinas pudo demostrarse que estos compuestos son capaces de inhibir la función plaquetaria, consiguiendo un *efecto antiagregante*, el cual puede asociarse a una menor incidencia y prevalencia de la enfermedad cardiovascular, (De Gaetano et al., 2002). También la terapia antioxidante es eficaz en las primeras etapas de la aterosclerosis mediante la prevención de la oxidación LDL y la lesión oxidativa de endotelio (Kaliora et al., 2006) e inhibiendo algunas enzimas relacionadas con la síntesis de colesterol endógeno, con el metabolismo hormonal y con la síntesis de los ácidos grasos (Soriano, 2006).

El *efecto antitrombótico* de los polifenoles puede justificarse en base a su capacidad para inhibir enzimas implicadas en la síntesis de eicosanoides, como el tromboxano A2 (TXA2), la ciclooxigenasa (COX), y la lipooxigenasa (LPO). Estos compuestos inhiben por lo tanto la síntesis de moléculas derivadas del ácido araquidónico que están directamente involucradas en la regulación de la homeostasis vascular (Murphy et al., 2003).

Se ha contemplado que una bebida rica en estos polifenoles puede constituir un alimento funcional con respecto a su *actividad antimicrobiana* contra patógenos intestinales. Se vio que los ácidos gálico, vanílico, protocaquético, querquecina, rutina, cafeico y catequina, desarrollan su actividad inhibitoria sobre las bacterias mediante la adsorción de las membranas celulares, la interacción con enzimas, sustratos y la deprivación de los metales iónicos. Por ello pueden afectar al crecimiento microbiano, a su metabolismo, y por tanto, a la viabilidad de la bacteria (Rodríguez et al., 2007).

El estudio de Sun et al., 2012, fue el primero en demostrar que los extractos de piel de uva pueden inhibir significativamente la migración de células 4T1 de ratón en carcinoma de mama. Los resultados del estudio de Shukitt-Hale et al., 2006 revelan que ratas que bebieron zumo de uva al 10% a partir de los 19 a 21 meses de edad, tuvieron mejoras en el rendimiento cognitivo de un laberinto de agua de Morris; y el zumo de uva al 50% produjo mejoras en la función motora; los resultados sugirieron que, además de sus *efectos beneficiosos conocidos, sobre el cáncer* y enfermedades del

Introducción

corazón, los polifenoles en los alimentos pueden *revertir el curso del envejecimiento neuronal y conductual*.

2.7. Determinación de la capacidad antioxidante

Para predecir el potencial antioxidante de los alimentos, es importante determinar la capacidad antioxidante de éste, tanto sobre el organismo humano, como frente a las reacciones de alteración que disminuyen la calidad y valor nutricional del propio alimento. La capacidad antioxidante de un compuesto depende de sus propiedades redox, de su capacidad como quelante de metales prooxidantes, como donador de hidrógeno y como captador de radicales. Lo ideal sería que todas esas propiedades pudieran medirse en cada componente para valorar la capacidad antioxidante total, pero resulta muy difícil. En la práctica, se han desarrollado diversos ensayos para conjugar las propiedades en una sola estimación de la capacidad antioxidante (Williamson et al., 1999; Gorinstein et al., 2010).

2.7.1. Métodos

Existen **métodos directos**, los cuales comprenden siempre la utilización de un sustrato oxidable. Así, estos métodos evalúan el efecto inhibitorio de una sustancia potencialmente antioxidante sobre la degradación oxidativa del sustrato utilizado. Este tipo de aproximación se combina con una estrategia de medición basada en la detección de los productos de oxidación. De estos el método del ácido tiobartibúutico (TBA) (AOAC 19.90), es de los más utilizados (Ramos et al., 2013).

Sin embargo son los **métodos indirectos** los mayoritariamente utilizados para determinar la capacidad antioxidante de frutas y vegetales (Huang et al., 2005; Lim et al., 2007; Gorinstein et al., 2009; Faller et al., 2010; Latocha et al., 2010; Dembitsky et al., 2011; Morillas et al., 2012; Díaz-García et al., 2013). Los métodos indirectos son aquellos basados en la estabilización de un radical libre artificial (por transferencia de hidrógeno o electrones) o la reducción de un metal de transición prooxidante (por transferencia de electrones). Algunos ejemplos de métodos indirectos son el ABTS, DPPH, ORAC, HOSC y ensayos de poder antioxidante por reducción del hierro férrico como es el FRAP. Para evaluar la capacidad antioxidante de una muestra, siempre deben combinarse al menos dos métodos, basados ambos en distintos fundamentos. De esta forma, algunos autores sugieren la combinación del FRAP con algún otro

Introducción

método que determine la capacidad de captación de radicales libres (Pérez-Jiménez et al., 2006).

Método del ABTS (ácido 2,2'-azinobis (3- etilbenzotiazolín)-6-sulfónico)

El radical $ABTS^{\bullet+}$ se produce por la oxidación del ABTS. Esta oxidación puede generarse de forma enzimática, química (dióxido de manganeso, persulfato potásico, radicales peroxilo) o electroquímica (Re et al., 1999). El radical catiónico obtenido es un compuesto de color verde-azulado estable con una absorción máxima a 734 nm.

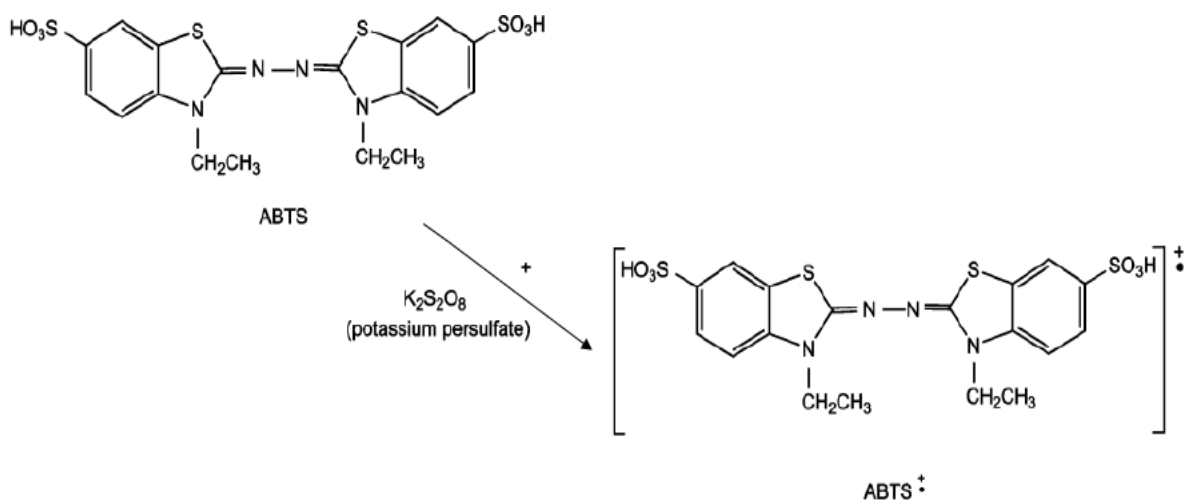


Figura 20 . Formación del radical $ABTS^{\bullet+}$ desde ABTS y persulfato potásico

El método consiste en monitorizar la reducción del radical $ABTS^{\bullet+}$ causada por la adición de una muestra que contiene antioxidantes. Esto se realiza determinando la decoloración del ABTS a 734 nm. La absorbancia se compara con la del Trolox (análogo sintético y soluble de la vitamina E) y se expresa como TEAC (capacidad antioxidante equivalente de Trolox) (Re, R. et al., 1999). La ventaja de este ensayo es que puede realizarse tanto en muestras hidrosolubles como liposolubles, eligiendo el disolvente apropiado en cada caso y que proporciona rápidamente los resultados más reproducibles empleando un equipo de laboratorio relativamente común como es el espectrofotómetro, ampliamente utilizado. Además, como la longitud de onda a la que se realizan las medidas de absorbancia no es común en los alimentos, hace que este método sea particularmente interesante para el estudio de extractos vegetales ya que elimina la posibilidad de interferencias de color.

Entre las limitaciones que presenta esta técnica se encuentran:

- Al igual que todos los métodos indirectos no es representativo de la capacidad de inhibir el proceso oxidativo.
- La reacción de diversos fenoles y productos naturales con el $ABTS^{\cdot*}$ es relativamente lenta. De esta forma, el resultado de la determinación del TEAC se espera que sea dependiente del tiempo de incubación así como de la relación entre la cantidad de muestra y concentración de $ABTS^{\cdot*}$.
- También existe poca selectividad del $ABTS^{\cdot*}$ en la reacción con donadores de átomos de hidrógeno ya que reacciona con el grupo hidroxilo de cualquier compuesto aromático independientemente de su potencial antioxidante real.

Método del DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil)

Este ensayo es muy popular para el estudio de antioxidantes naturales debido a su simplicidad y alta sensibilidad (Brand-Williams et al., 1995). Se basa en la teoría de que todo donador de hidrógeno es un antioxidante. El DPPH \cdot (uno de los pocos radicales de nitrógeno estables que son comerciales) acepta un hidrógeno del antioxidante para formar DPPH, de forma que el efecto antioxidante es proporcional a la desaparición de DPPH \cdot .

Existen varios métodos para su monitorización, pero el más común es mediante espectrofotometría UV, por su facilidad y precisión. Este radical presenta un máximo de absorción a 517 nm, volviéndose amarillo cuando se forma DPPH, de forma que el efecto antioxidante puede ser fácilmente evaluado siguiendo la pérdida de absorción UV a 517 nm. Los resultados se expresan como TEAC.

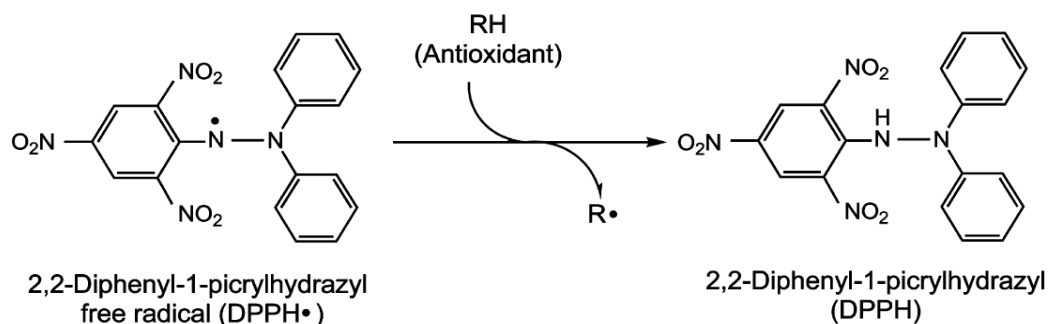


Figura 21. Captación del radical libre del DPPH \cdot y formación de DPPH

Método FRAP (Reducción del hierro férrico a ferroso)

Este método se basa en la reducción, por un antioxidante y en condiciones ácidas, del hierro férrico (Fe^{3+} , prooxidante) a hierro ferroso (Fe^{2+}). Esta reducción se puede cuantificar gracias a la acción del TPTZ (cloruro de 2,3,5-trifeniltetrazolio), compuesto químico capaz de quelar al hierro, de forma que el complejo Fe^{3+} -TPTZ tiene una intensa coloración azul con un máximo de absorción a 595 nm y el complejo Fe^{2+} -TPTZ tiene coloración amarilla (Benzie et al., 1996). Por tanto, el efecto antioxidante (capacidad de reducción) se evaluará monitorizando la formación de este complejo con un espectrofotómetro.

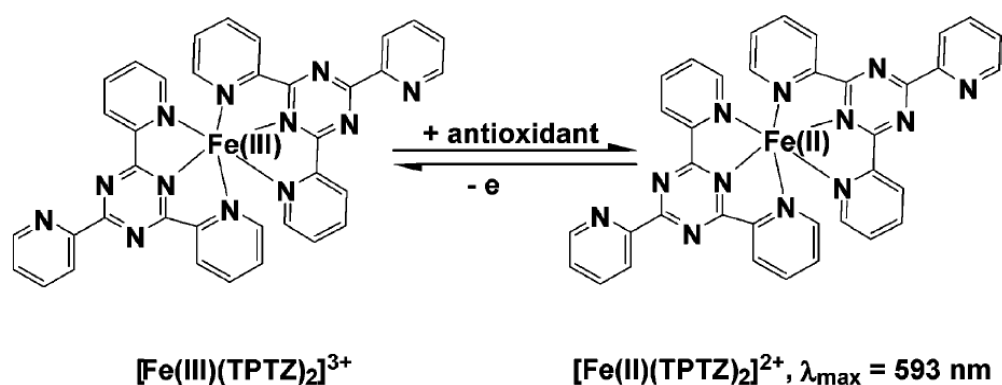


Figura 22. Formación del complejo (Fe^{2+} -TPTZ) desde el complejo (Fe^{3+} -TPTZ) por la acción del antioxidante.

Este ensayo proporciona resultados reproducibles de forma rápida y su única desventaja es que debe realizarse en una matriz acuosa, debiendo por tanto usar como antioxidante de referencia, uno que sea hidrosoluble, como el ácido ascórbico o el Trolox.

Debido a la complejidad de los procesos de oxidación, como vemos, no existe un único método que refleje de forma completa el perfil antioxidante de una muestra, y por tanto, es bueno trabajar con varios métodos para facilitar la comparación y la interpretación de los resultados. Un buen método de determinación de la capacidad antioxidante debe ser sencillo, con un mecanismo químico y un punto final fijo, con un elevado rendimiento de análisis, con buena reproducibilidad intra e interlaboratorio, adaptable a ensayos con antioxidantes tanto hidrofílicos como lipofílicos y con diferentes fuentes generadoras de radicales libres (Roginsky y Lissi, 2005).

2.8. Determinación de polifenoles

2.8.1. Polifenoles totales

Hay gran número de estudios sobre determinación de compuestos bioactivos en frutas tropicales (Barreto et al., 2009; Maria do Socorro et al., 2010; Pierson et al., 2012; Fernández et al., 2012). El método más utilizado para determinar polifenoles totales es el **método de Folin-Ciocalteu**.

Método de Folin-Ciocalteu

Sirve para determinar el contenido de polifenoles y fenoles totales presentes en un alimento, empleando como estándar el ácido gálico. Su determinación se basa en la reducción de los fenoles totales por una mezcla de ácidos fosfotúngstico y fosfomolibdico, lo que genera una mezcla de óxidos de tungsteno y molibdeno de coloración azul con un máximo de absorción a 765 nm, que es proporcional al contenido de compuestos fenólicos. Los resultados se expresan en mg/L de ácido gálico.

2.8.2. Especies fenólicas

La capacidad antioxidante de los alimentos se ha relacionado con su contenido fenólico total, usualmente, pero también se debe estudiar su composición en compuestos fenólicos de forma individual (Tomas-Barberan et al., 2001).

Los estudios que aportan una caracterización completa, detallada, incluyendo sus compuestos fenólicos y productos derivados de forma individual en frutas tropicales, son minoritarios (Tefay, et al., 2011; Dembistky et al., 2011; Da Silva et al., 2014) pero muchos de ellos coinciden en la técnica de estudio: cromatografía líquida de alta resolución (Rinaldo et al., 2010).

UHPLC/TOF-MS

La necesidad de poder detectar cantidades muy pequeñas de compuestos polifenólicos en las frutas que no pudieron ser detectadas por la técnica de HPLC, hizo que se utilizara la cromatografía líquida de ultra resolución (UHPLC) acoplada a espectrometría de masas, método de análisis de elevada sensibilidad y especificidad,

Introducción

para la identificación de sustancias. Esto conduce a un menor tiempo de análisis, mayor eficiencia de pico, y mayor resolución (Wilson *et al.* 2005).

La cromatografía UHPLC es una técnica física de separación en la que los componentes de una muestra se distribuyen entre dos fases: una fase estacionaria y una fase móvil en contacto con ella en una dirección definida, estas deben ser de polaridad opuesta, todos los solutos serán de igual polaridad a la fase móvil, todo soluto que entra en la columna ha de salir de ella (propagación) y como objetivo los solutos se separan entre sí (migración diferencial) (García-Sartal *et al.* 2012).

La espectrometría de masas está basada en la obtención de iones a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa, una vez obtenidos los iones se separan de acuerdo con su masa y su carga y finalmente se detectan. Un espectro de masas será una información bidimensional que representa un parámetro relacionado con la abundancia de los diferentes tipos de iones en función de la relación masa/carga de cada uno. Los procesos que tiene lugar en un espectrómetro de masas son de naturaleza química por tanto, la presencia y abundancia de iones en el espectro será función de la estructura química de cada compuesto.

El analizador de tiempo de vuelo (time-of-flight TOF) involucra la medición del tiempo requerido por un ion para viajar desde la fuente de iones hasta el detector localizado a 1-2m de la fuente. Todos los iones reciben la misma energía cinética durante la aceleración instantánea (3000 eV), pero debido a diferentes valores de masa/carga (m/z), se separan en grupos de acuerdo a su velocidad. Los iones chocan secuencialmente en el detector en forma de un incremento de m/z . Los iones de baja m/z llegan al detector antes que aquellos con m/z alta debido a que cuánto mas m/z tengan los iones tendrán una velocidad menor (Plasencia, 2013).

OBJETIVOS/OBJECTIVES

En la presente tesis doctoral los objetivos planteados son:

1.

Caracterización fisicoquímica de frutos subtropicales de la Costa de Granada-Málaga y los mismos frutos importados, comercializados en la zona, para evaluar la calidad de dichas frutas.

2.

Aportar datos de la composición de frutas tropicales locales válidos para tablas de composición nutricional.

3.

Evaluar los compuestos bioactivos de las frutas tropicales locales, en especial la capacidad antioxidante y polifenoles, para evaluar el aporte que supone el consumo diario de las frutas tropicales en la dieta española.

4.

Poner a punto una técnica analítica de identificación de polifenoles en frutas subtropicales mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución y Alta Presión (UPLC) acoplada a Espectrometría de Masas y cuantificar posteriormente polifenoles de importancia nutricional en frutas locales.

Objetivos

In this thesis the objectives are:

1.

Physicochemical characterization of selected fruits in the Coast Granada-Málaga and the same imported fruits, sold in the area, to assess the quality of these fruits.

2.

To provide valuable data on the composition of local tropical fruits for tables of nutritional composition.

3.

To evaluate the presence of bioactive compounds from local tropical fruits, especially their antioxidant capacity and polyphenols, in order to evaluate the contribution of the daily consumption of tropical fruits in the Spanish diet.

4.

To develop an analytical technique for identification of polyphenols in subtropical fruits by ultra high performance liquid chromatography (UPLC) coupled to Mass Spectrometry and to quantify the amount of nutritionally relevant polyphenols in tropical fruits.

Objetivos

PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Material

4.1.1. Muestras

Se han analizado 7 frutas tropicales: aguacate, carambola, caqui, chirimoya, kiwi, mango y papaya. Las muestras se obtuvieron de distintos comercios del área metropolitana de Granada y Málaga en dos campañas anuales sucesivas. Cada muestra estaba formada por dos piezas de fruta diferentes escogidas al azar, a partir de las frutas contenidas en la unidad de venta, normalmente una cesta o malla. Las muestras seleccionadas aparecen descritas en el **Anexo I**.

4.1.2. Preparación

Tras la adquisición de la muestra, una vez en el laboratorio la fruta fue desprovista de todas las partes no comestibles, con cuchillo de acero.

La porción de pulpa de fruta, que no se utilizó para los parámetros fisicoquímicos, fue rápidamente procesada. Se cortó en dados de aproximadamente 1 cm de lado. De cada pieza se guardaron dos muestras homogéneas en frascos de polipropileno de 40 mL. provistos de tapón de rosca con un diámetro de 5 cm.

Estos frascos se congelaron a -80°C (Sanyo Vip Series 530) y posteriormente se liofilizaron (Telstar Lyoquest) durante 48 horas a -80°C y 0,1 bares de presión (**Figura 23.**).

La fruta liofilizada se pulverizó en mortero de cerámica (**Figura 24.**) y se almacenó a -80°C (Sanyo Vip Series 530) hasta hacer los análisis (**Figura 25.**).



Figura 23. Muestras preparadas para la liofilización (elaboración propia)

Parte experimental



Figura 24. Pulverización de frutas liofilizadas ej: (1) Papaya, (2) Mango, (3) Aguacate (elaboración propia).

Figura 25. Frasco de polipropileno con muestra liofilizada y pulverizada (elaboración propia).



4.2. Métodos

4.2.1. Propiedades físico y físico-químicas

Los métodos aplicados son tomados de la AOAC (2000) y de la vigente Legislación Española específica que existen para algunas de las frutas (ver apartado 2.3.)

4.2.1.1. Calibrado

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

Este parámetro se determina midiendo el diámetro máximo de su sección ecuatorial. En el caso de frutos como el aguacate y chirimoya se considera que el calibre se determina por el peso unitario de los frutos (B.O.E. Orden, 5 noviembre 1981; Reglamento (CE) nº 831/97 de la Comisión, de 7 de mayo de 1997, por el que se establecen normas de comercialización aplicables a los aguacates y chirimoyas).

INSTRUMENTAL

- Balanza analítica Mettler AE 200 (Zúrich, Suiza)
- Pié de Rey (0.05 mm)

PROCEDIMIENTO

En el momento previo de procesar las muestras para la liofilización, se procedió al peso de las piezas íntegras en balanza de analítica (Mettler AE 200) y se tomó medida con Pie de Rey del diámetro ecuatorial de cada pieza de fruta.

EXPRESIÓN DE LOS DATOS

Lectura directa de la balanza en gramos y lectura directa del Pie de Rey en mm.

4.2.1.2. Sólidos solubles

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

Se realiza la medida de índice de refracción a la temperatura existente en el momento de la determinación, si ésta es diferente a 20 °C se realiza un ajuste del valor obtenido.

Parte experimental

INSTRUMENTAL

- Refractómetro ATAGO nº 47898 (sensibilidad 0,0001).
- Licuadora Moulinex.

PROCEDIMIENTO

Se hizo una lectura directa en el refractómetro de unas cuantas gotas de la pulpa de las muestras homogeneizada, previamente, en una licuadora.

EXPRESIÓN DE LOS DATOS

El resultado fue expresado en grados Brix a una temperatura de 20 °C.

4.2.1.3. Acidez

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

Es la medida de los ácidos presentes en la fruta. Se realiza mediante valoración potenciométrica de la muestra con NaOH hasta alcanzar un pH de 8,1.

REACTIVOS

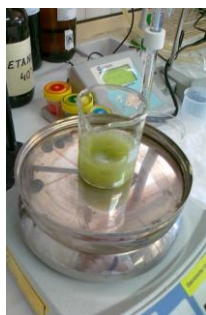
- NaOH de 0,1 N

INSTRUMENTAL

- Balanza analítica Mettler AE 200 (Zúrich, Suiza).
- Potenciómetro y electrodo de CRISON.
- Agitador rotativo ATOM-80.

PROCEDIMIENTO

Se pesó con precisión $\pm 0,1$ una cantidad de 1,5 g de muestra liofilizada.



Se reconstituyó con 25 mL de agua Milli-Q. Se realizó la valoración frente a NaOH 0,1 N, hasta alcanzar un pH de 8,1 en el pHmetro digital.

Figura 26. Determinación de acidez total (elaboración propia).

EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Los resultados se expresaron en % de ácido cítrico utilizando la fórmula siguiente:

$$\% \text{ ácido cítrico} = V \times N \times W \times 100 / Y$$

Siendo:

- V= volumen consumido de NaOH en la valoración
- N= normalidad de la solución de NaOH
- W= 0,064 miliequivalentes de ácido cítrico
- Y= peso de la muestra en gramos.

4.2.1.4. Índice de madurez

EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Es el cociente entre el grado Brix (ver apartado 4.2.1.2.) y la acidez (ver apartado 4.2.1.3.).

4.2.1.5. Humedad

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

Se trata de una determinación gravimétrica por diferencia de peso de la fruta desecada y el peso de la muestra original.

INSTRUMENTAL

- Balanza analítica Mettler AE 200 (Zúrich, Suiza)
- Congelador Sanyo Vip Series 530.
- Liofilizador Telstar Lyoquest.

PROCEDIMIENTO

Se pesaron frascos de polipropileno de 40 mL con tapón de rosca de diámetro de 5 cm vacíos. Una vez identificados se guardó en ellos la pulpa de la fruta cortada en dados de aproximadamente 1 cm de grosor. De cada pieza se guardaron dos muestras homogéneas. Se registró el peso de los frascos con la muestra fresca. Posteriormente

Parte experimental

estos frascos se congelaron a -80°C para ser liofilizados más tarde durante 48 horas a -80 °C y 0,1 bares de presión. Una vez liofilizada, se tapó de nuevo cada frasco con su tapón correspondiente y se pesaron de nuevo.

EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Los resultados se expresaron en % de humedad utilizando la fórmula siguiente:

$$\% \text{ humedad} = (MF - ML) \times 100 / MF$$

Siendo:

- MF = peso (g) de la materia fresca. Diferencia entre el peso del bote con fruta fresca y el peso del bote vacío.
- ML = peso (g) de la materia liofilizada. Diferencia entre el peso del bote con fruta liofilizada y el peso del bote vacío.

4.2.1.6. Cenizas

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

Las cenizas se determinaron mediante una Mineralización por vía seca, la cual se lleva a cabo mediante la calcinación de la muestra a una temperatura de 550 °C.

INSTRUMENTAL

- Balanza analítica Mettler AE 200 (Zúrich, Suiza).
- Horno de mufla eléctrico (Selecta, Mod.366, Barcelona, España).
- Cápsulas de incineración de porcelana.
- Desecador provisto de agente deshidratante (silicagel).

PROCEDIMIENTO

Se desecaron los crisoles, que iban a contener la muestra, en la estufa (104± 1°C) durante una hora y se dejaron enfriar en desecador durante treinta minutos (**Figura 27.**).



Figura 27. Desecador con crisoles de porcelana (elaboración propia)



Figura 28. Crisoles con muestra liofilizada previa a la incineración (elaboración propia)

Sobre los crisoles desecados se pesaron, con precisión de $\pm 0,1$ mg., 0,5 g de muestra (fruta liofilizada) (**Figura 28.**). Previamente se anotó el peso del crisol vacío.

Se calcinaron a 550°C en el horno (**Figura 29.**) hasta conseguir cenizas blancas (**Figura 30.**) Una vez fríos se volvieron a pesar.



Figura 29. Mufla (elaboración propia).



Figura 30. Cenizas blancas (elaboración propia).

EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Los resultados se expresaron en % de cenizas utilizando la fórmula siguiente:

$$\% \text{ cenizas} = 100 \times ((C-A)/(B-A))$$

Siendo:

- A= peso (g) del crisol seco y frío.
- B= peso (g) del crisol con la muestra.
- C= peso (g) del crisol con las cenizas.

4.2.1.7. Determinación de minerales

REACTIVOS

- Solución ácida HCL:HNO₃:H₂O (1:1:2).

PROCEDIMIENTO

Las cenizas obtenidas de las muestras (ver apartado 4.2.1.6) se disolvieron en solución ácida HCL:HNO₃:H₂O (1:1:2), se filtraron con papel Whatman num. 41 y se enrasaron con agua Milli-Q en matraz aforado de 25 mL.



Se trasvasaron a frasco de plástico donde se conservaron a 4°C hasta la medida del mineral determinado (**Figura 31**).

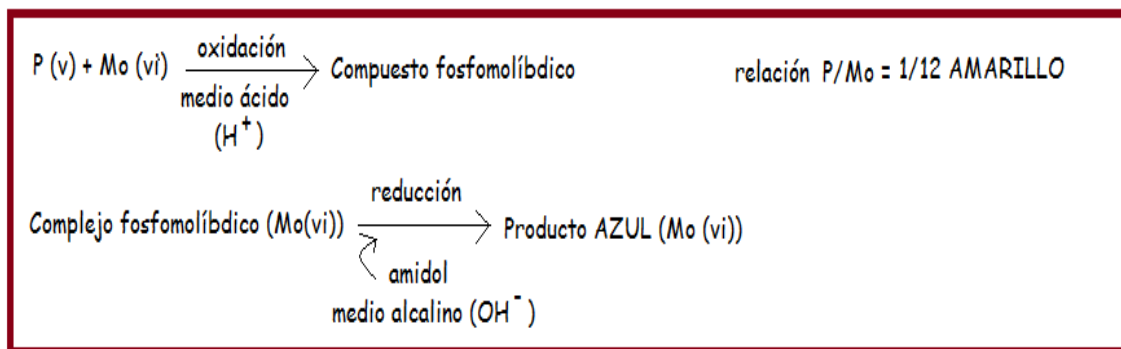
Figura 31. Frasco para su conservación.

4.2.1.7.1. Fósforo

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

El fosfato inorgánico PO₄³⁻ (P_{valencia=V}) con el molibdato amónico (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (Mo_{valencia=VI}), en medio ácido, forma un complejo fosfomolibdico, de color amarillo verdoso, en el que el P y el Mo están en la proporción 1 a 12.

La subsiguiente reducción de este complejo, en medio alcalino y en presencia de un reductor, como el amidol, origina un color azul, resultado de la reducción del Mo_(VI) a Mo_(V), cuya intensidad es proporcional a la cantidad de fósforo presente en la muestra.



REACTIVOS

- **Reactivo de Morgan**

Reactivos: Acetato sódico cristalizado
Acético glacial
Agua Milli-Q

Preparación del reactivo:

Se pesan 100 g de acetato sódico cristalizado y se llevan hasta 500 mL con agua Milli-Q. Se agregan 32,5 mL de acético glacial y se enrasa con agua Milli-Q hasta un volumen de 1 L (pH de la solución: 4,75-4,85).

- **Solución de Molibdato amónico**

Reactivos: Molibdato amónico (mono o tetrahidratado)
Ácido sulfúrico 10N
Agua Milli-Q

Preparación del reactivo:

Se pesan 25 g de molibdato amónico o, en el caso de tratarse de molibdato amónico tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), pesar 26,546 g. Se disuelven en aproximadamente 400 mL de agua Milli-Q y se calienta, siempre por debajo de 60 °C. Se filtra.

Se preparan 500 mL de ácido sulfúrico 10N (140 mL de ácido sulfúrico al 96%, se enrasan en un matras de 500 mL con agua Milli-Q).

Se mezclan las dos soluciones anteriores y se lleva a un matras de un litro donde se enrasa con agua Milli-Q.

- **Solución de Amidol**

Reactivos: Sulfito sódico anhidro
Amidol
Ácido tartárico
Agua Milli-Q

Preparación del reactivo:

Se prepara un litro de solución de sulfito sódico. Para ello se pesan 125 g de sulfito sódico anhidro en un vaso de precipitado grande y se añade agua Milli-Q. Es

Parte experimental

necesario agitar y calentar en placa para facilitar la disolución. Se filtra si es necesario y se lleva a un matraz de litro con agua Milli-Q.

En 30 mL de solución de sulfito sódico, más 70 mL de agua Milli-Q se disolvieron 1,5 g de almidol.

A 770 mL de solución de sulfito sódico se añaden 10 g de ácido tartárico, se agita hasta que se disuelva el tartárico y se añade la disolución anterior. Se enrasa hasta un litro con agua Milli-Q y se conserva esta solución en refrigeración para evitar una rápida degradación de la misma. Esta degradación es apreciable por un cambio de color en la solución.

- **Solución madre de fósforo**

Preparación de la solución:

Se pesan 4,3935 g de fosfato monopotásico puro y seco y se enrasan a un litro. Esta solución tiene una concentración de 1mg de P/mL.

- **Solución de ácido sulfúrico 14,4N para preparar los patrones**

Preparación de la solución:

Se ponen 399,78 mL de ácido sulfúrico al 96% en un matraz aforado y se enrasa hasta un litro con agua Milli-Q.

- **Patrón externo certificado BCR CRM 063; Oficina comunitaria de referencia, Bruselas, Bélgica**

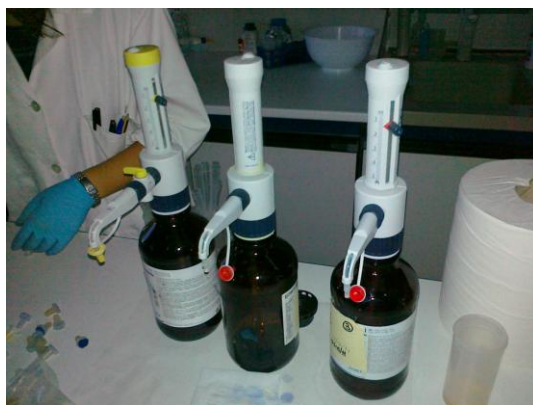


Figura 32. Reactivos en la preparación de la solución para la determinación de fósforo.

INSTRUMENTAL

- Espectrofotómetro ultravioleta-visible UV/VIS (Shimadzu UV-1700, Modelo TCC-240A, Columbia, EE.UU.)

PROCEDIMIENTO

De la dilución preparada a partir de las cenizas (ver apartado 4.2.1.7), se tomó un volumen determinado, estimado previamente, para garantizar que los datos saliesen dentro de la curva de calibrado (este volumen fue de 2 mL.). Se llevó, dicho volumen a un matraz aforado de 50 mL. y a continuación, se agregaron, por este orden, los reactivos (**Figura 32.**) para formar el compuesto coloreado:

- 1) 1,25 mL de reactivo de Morgan
- 2) 1,25 mL de la solución de molibdato amónico
- 3) 1,25 mL de la solución de amidol

Seguidamente se agitaron, enrasaron con agua Milli-Q y se agitaron bien de nuevo. Se mantuvieron en oscuridad durante una hora hasta el momento de su lectura en espectrofotómetro a una longitud de onda de 820 nm frente al blanco usado (**Figura 33.**).

Se utilizó una muestra de una fruta como un control interno para evaluar la precisión (mango). Los coeficientes de inter-ensayo de variación fueron 1,42% para P. Una muestra de leche en polvo (material certificado de referencia) se utilizó para cuantificar la precisión de todos los minerales.



Figura 33. Muestra con reactivos para determinación de P (elaboración propia).

EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Se utiliza la técnica del estándar externo. Se prepararon cinco patrones de diferente concentración a partir de la solución madre de 1 mg/ml y 25 mL del blanco a fin de construir la correspondiente curva de calibrado para cuantificar el fósforo presente en las muestras (**Figura 43.**).

Parte experimental

La validación del método se hizo conjuntamente con los demás minerales analizados mediante la realización de un análisis inter-ensayo (**Tabla 10.**).

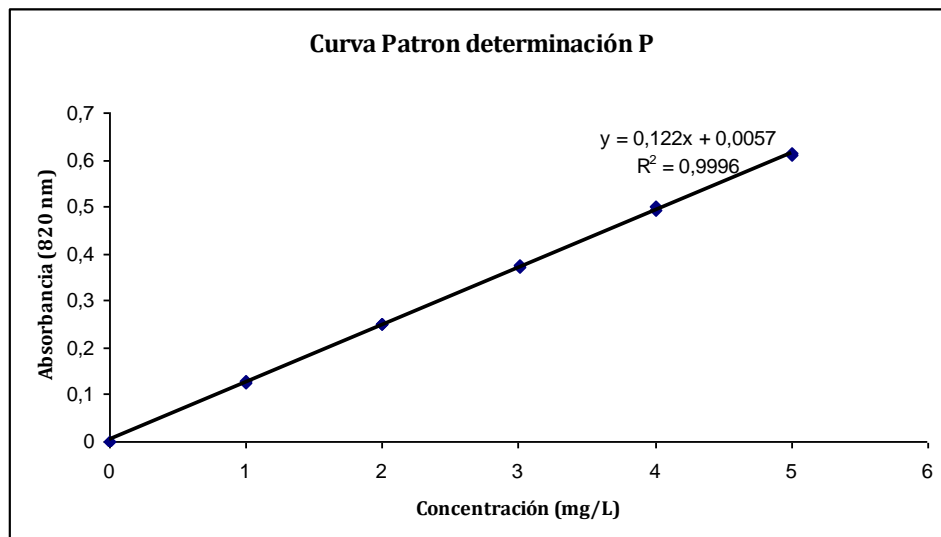


Figura 34. Curva de calibrado obtenida para la cuantificación de fósforo.

4.2.1.7.2. Calcio, potasio y sodio

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

La espectroscopía atómica utilizada se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética por parte de los átomos o iones elementales, en un medio gaseoso, al cual se les induce mediante el método de atomización de llama (temperatura entre 1700-3150 °C).

La muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante (aire), mezclado con el gas combustible (acetileno), y transportada a la llama donde se produce la atomización, siendo allí interpuesta a la acción de un haz de luz procedente de una lámpara de cátodo hueco del elemento a determinar, lo que provoca una extinción de la intensidad de dicha radiación. Según la *Ley de Beer*, la absorbancia que se produce es proporcional a la concentración de vapor atómico y, por tanto, directamente proporcional a la concentración de analito de la muestra problema.



Figura 35 . Llama de atomización (elaboración propia).

REACTIVOS

- Soluciones estándar de los distintos elementos (minerales) Titrisol, Merck
- Ácido nítrico, al 65% de Merck
- Ácido perclórico de Merck
- Agua bidestilada (resistividad 18 M Ω), sistema Milli-Q de Millipore.
- Lantano al 0,3% (LaCl₃,) de Merck.
- Cloruro de litio al 0,1% de Merck.
- Patrón externo certificado BCR CRM 063; Oficina comunitaria de referencia, Bruselas, Bélgica.

INSTRUMENTAL

- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, Analyst 700 Mechero de llama aire-acetileno (Norwalk, Conn., EE.UU.).
- Lámpara de cátodo hueco característica del elemento a determinar.
- Baño de arena con control de temperatura.
- Matraces aforados de diferentes volúmenes.
- Micropipetas automáticas.

PROCEDIMIENTO

Se empleó la espectrofotometría de absorción atómica de llama (aire-acetileno) para la determinación de calcio (Ca), sodio (Na) y potasio (K) en las muestras liofilizadas y sometidas previamente a un tratamiento de mineralización por vía seca (ver apartado 4.2.1.7).

Parte experimental

Una vez construida la curva patrón con los diferentes patrones del elemento a medir, y comprobado que la llama es estable y dan bien los valores de los patrones y BCR, se procede al análisis de la muestra.

Para las determinaciones de Ca se añadió cloruro de lantano a las muestras y estándares, así como cloruro de litio a las muestras y estándares para las determinaciones de Na y K para llegar a una concentración final de 0,3% a fin de evitar interferencias.

Se utilizó una muestra de una fruta control interno para evaluar la precisión (mango). Los coeficientes de inter-ensayo de variación fueron 2,07, 1,93 y 1,37% para Ca, Na y K, respectivamente. Una muestra de leche en polvo (material certificado de referencia) se utilizó para cuantificar la precisión de todos los minerales.

EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

La medida de la absorbancia de la muestra en relación a la curva patrón, permitió conocer la concentración del mineral analizado en la muestra problema, de acuerdo a la *ley de Beer*.

$$\text{Absorbancia} = k \cdot C$$

Siendo:

- A = Absorbancia de la muestra.
- K = Es una constante que depende de la longitud de onda usada, de la sustancia que se analiza y del espesor de la celda usada.
- C = Concentración de la muestra.

Los coeficientes de variación inter-ensayo fueron 2,07, 1,42, 1,93 y 1,37% para Ca, P, Na y K, respectivamente. Se utilizó una muestra de leche en polvo (material certificado de referencia CRM 063; Oficina comunitaria de referencia, Bruselas, Bélgica) para cuantificar la precisión de todos los minerales (**Tabla 5.**).

Tabla 5. Condiciones analíticas para el análisis de contenido mineral.

Mineral	Técnica analítica	λ_{nm}	Rango lineal (mg/L)	Valor	Valor medido	Unit
				certificado (mean \pm SD)	(mean \pm SD)	
Na	FAAS	589.0	0.5 – 2.0	4.37 \pm 0.03	4.39 \pm 0.02	mg/g
K	FAAS	766.5	0.25 – 1.0	17.68 \pm 0.19	17.79 \pm 0.21	mg/g
Ca	FAAS	422.7	1.0 – 4.0	13.49 \pm 0.10	13.47 \pm 0.04	mg/g
P	MAE	660.0	1.0 – 5.0	11.10 \pm 0.13	11.04 \pm 0.03	mg/g

FAAS: Flame atomic absorption spectroscopy; MAE: Molecular absorption spectroscopy;

4.2.1.8. Ácidos orgánicos

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) es la técnica más habitual para el análisis de mezclas de ácidos orgánicos, por la simplicidad, rapidez y estabilidad del método (Scherer et al., 2012). En técnica física de separación los componentes de una muestra se distribuyen entre dos fases: una de ellas permanece fija (fase estacionaria) mientras que la otra se mueve (fase móvil) en contacto con ella en una dirección definida, estas deben ser de polaridad opuesta, todos los solutos serán totalmente solubles en fase móvil (igual polaridad), todo soluto que entra en la columna ha de salir de ella (propagación) y como objetivo los solutos se separan entre sí (migración diferencial) (García de Marina et al. 2012).

REACTIVOS

- Acido fosfórico, Panreac (calidad HPLC)
- AcetoNitrilo, Panreac (calidad HPLC)
- Agua Milli-Q (calidad HPLC)
- Patrones de ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico y ácido láctico.

INSTRUMENTAL

- HPLC-PAD Accela 600 UPLC (de Thermo Scientific)
- Columna Tracer Extrasil ODS2 5 μ m; 25 cm x 0,4 mm.

PROCEDIMIENTO

Parte experimental

De cada una de las muestras liofilizadas (ver apartado 4.1.2.) se pesó, con precisión $\pm 0,1$, una cantidad de 0,5 g y se llevó a 10 mL en un matraz con agua Milli-Q.

De esta solución 500 μ L, se mezclaron con 100 μ L de los patrones y se llevaron a 1 mL con tampón fosfórico (0,05 molar, pH=2,8). Posteriormente se analizaron en HPLC.

El método aplicado fue de un flujo de fase móvil de 1,25 mL/min (1% de AcN y 99% de tampón fosfato). El detector del HPLC (PAD) establecido en $\lambda = 210$ nm y la columna a una temperatura de 32 °C.

EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Se utiliza la técnica del estándar externo. Las rectas de calibración para los ácidos orgánicos se construyeron trazando el área del pico frente a la concentración del ácido orgánico en cuatro concentraciones (el análisis se hizo por triplicado). Los parámetros de calidad para la determinación cromatográfica de diferentes ácidos orgánicos se muestran en la **Tabla 6**. El límite de detección se define como la concentración mínima capaz de dar una señal cromatográfica tres veces mayor que el ruido de fondo, este límite también se muestra en la **Tabla 6**. La repetibilidad del método cromatográfico, expresada como desviación estándar relativa (RSD), se comprobó con diez inyecciones consecutivas de una solución patrón que contenía 100 mg / L de los diferentes ácidos orgánicos analizados.

Tabla 6. Parámetros de calidad para la determinación cromatográfica de ácidos orgánicos.

Acido orgánico	R ²	Rango lineal (mg/L)	Límite de detección (mg/L)	RSD (%)
Oxálico	0,992	0,10 - 20	0,05	3,4
Tartárico	0,993	0,10 - 20	0,05	5,8
Málico	0,999	0,10 - 25	0,05	3,8
Ascórbico	0,992	0,05 – 20	0,01	3,9
Láctico	0,997	0,05 – 20	0,01	4,0
Cítrico	0,998	0,10 - 25	0,05	5,6

4.2.1.9. Análisis complementarios.

4.2.1.9.1. Análisis de azúcares neutros en *Annona cherimolla* Mill.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

Se llevó a cabo una variación del método enzimático-químico para determinación de fibra dietética de la FAO. Este método analiza los azúcares que componen la fibra dietética después de su derivatización a compuestos volátiles y de su separación con cromatografía de gas líquido, generalmente 5-6 monómeros neutros.

El método llevado a cabo, no realizó la hidrólisis, al tratarse de determinar los azúcares libres y no fibra dietética, llevándose a cabo sólo la reducción y la acetilación química de los azúcares libres de la muestras y así obtenerlos volátiles y poder medirlos posteriormente por cromatografía de gases (GC-FID).

REACTIVOS

- Patrón interno: 2-desoxiglucosa 1 mg/mL
- Patrón externo: sacarosa
- NaBH₄ (15 % (m/v) en NH₃ 3 M)
- Acido acético glacial.
- 1-metilimidazol
- Acético anhídrido
- Agua destilada
- Diclorometano
- Acetona anhidra

INSTRUMENTAL

- Pipetas automáticas
- Tubos de pirex (Sovirel)
- Baño de hielo
- Sistema de calentamiento
- Speed Vac Concentrator (Savant)
- Centrífuga, Universal 320, Hettich.
- Cromatógrafo Perkin Elmer- Clarus 400; GC-FID (CR1).

Parte experimental

- Columna capilar DB-225 (30 m, 0,25mm x 0,15 µm).

PROCEDIMIENTO

Reducción y Acetilación de las muestras

Se pesaron entre 1-2 mg de muestra (*Annona cherimolla* Mill.) y se le adicionaron 2,4 mL de agua y 200 µL de patrón interno (2-desoxiglucosa) a cada tubo.

Se produjo la reducción con 100 µL de NaBH₄ (15 % (m/v) en NH₃ 3 M) y se colocaron en un sistema de calentamiento a 30 °C durante 1h. La solución de NaBH₄ fue preparada inmediatamente antes de la adición (150 mg NaBH₄ por 1 mL NH₃ 3 M).

Pasada la hora se metieron los tubos en el baño de hielo y se adicionaron 2 veces 50 µL de ácido acético glacial.

Una vez llevada a cabo la reducción se inició la reacción de acetilación para volatilizar los azúcares.

Se pasaron 300 µL de la solución anterior a tubos SOVIREL (tubos pirex, con tapón de teflón para evitar contaminaciones atmosféricas) y se les añadió 450 µL de 1-metronidazol y 3 mL de anhídrido acético. Se agitaron bien y se incubaron en el sistema de calentamiento a 30 °C durante 30 min.

Pasado este tiempo se metieron los tubos en un baño de hielo, donde se les adicionaron 3 mL de agua destilada y 2,5 mL de diclorometano. Se agitaron vigorosamente y se centrifugaron aproximadamente 30 segundos a 3000 rpm.

La fase acuosa fue succionada por vacío de agua y una pipeta de Pasteur.

A la fase orgánica se le adicionaron 3 mL de agua destilada y 2,5 mL de diclorometano. Se agitó, centrifugó y removió totalmente la fase acuosa como se ha descrito anteriormente.

Después se lavó bien la fase orgánica con 3 mL de agua destilada, se agitó, centrifugó y removió totalmente la fase acuosa. Se repitió este lavado dos veces más y se aseguró que no quedase nada de agua en las paredes de los tubos.

Se transfirió la fase orgánica a tubos propios para *speedvac* y se evaporó el diclorometano.

Una vez evaporado el diclorometano se adicionó 1 mL de acetona anhidra y se evaporó de nuevo en el *speedvac*. Este paso se repitió una vez más y tras evaporar la acetona los tubos se cerraron y se guardaron en el desecador hasta su análisis.

Análisis por GC-FID

Se añadió en los tubos 50 μ L de acetona anhidra y se analizó dicha disolución por cromatografía GC-FID (**Figura 37.**) usando una columna capilar DB-225 (30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro, por 0,15 micrómetros de espesura).

Las condiciones utilizadas fueron:

- Volumen inyección: 2 microlitros
- Temperatura de inyector: 220 °C
- Temperatura de detector: 230 °C
- Rango: 1
- Atenuación: 6:
- Split: 10 min.

El programa de temperaturas fue:

- Tiempo total: 9 min
- Temperatura inicial: 200 °C
- Rampa 1= 40 °C/min hasta 220 °C
- Temperatura= 220 °C durante 7 min
- Rampa 2= 20 °C/min hasta 230 °C
- Temperatura final= 230 °C durante 1 min

Las muestras se analizaron por triplicado.



Figura 37. Cromatógrafo GC-FID, análisis azúcares neutros (elaboración propia).

EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Se realizó la acetilación de una solución de sacarosa 1 mg/mL y se obtuvo la recta de calibrado para cuantificar los azúcares que se identificaron en las muestras.

4.2.1.9.2. Compuestos volátiles en *Annona cherimolla* Mill.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

Se hizo una cromatografía de gases bidimensional con análisis de espectrometría de masas de tiempo de vuelo (GCxGC-TOFMS) combinado con una microextracción en fase sólida de espacio de cabeza (HS-SPME).

El dispositivo de microextracción en fase sólida incluye un revestimiento de fibra de sílice fundido parcialmente reticulado con 50/30 micras (dimetilsiloxano). Antes de usar, la fibra de SPME se acondiciona de acuerdo con las recomendaciones del fabricante.

La cromatografía de gases bidimensional (GCxGC) emplea dos mecanismos ortogonales para separar los constituyentes de la muestra dentro de un único análisis. La técnica se basa en la aplicación de dos columnas de GC recubiertas con diferentes fases estacionarias, una apolar y otra polar, conectadas en serie a través de una interfaz especial (modulador).

Esta técnica supera a los procesos cromatográficos unidimensionales que aunque son ampliamente aplicados en el análisis de productos alimenticios, a menudo no dan resultados totalmente gratificantes debido a la complejidad de muchas matrices de origen natural (Rocha et al., 2007).

REACTIVOS

- Los patrones de índice de retención (serie n-alcános de C8 a C20 alcános de cadena lineal , de concentración 40 mg / L en n-hexano) fueron suministrados por Fluka (Buchs , Suiza).

INSTRUMENTAL

- Sistema de microextracción en fase sólida y fibra, Supelco (Aldrich, Bellefonte, PA, EE.UU.).
- Sistema de GCxGC/TOF-MS; LECO Pegasus 4D (LECO, St. Joseph, MI, USA).
- Balanza analítica Mettler AE 200 (Zúrich, Suiza).
- Columna HP-5 (30 m _ 0.32 mm I.D., 0.25 µm film thickness, J&W Scientific Inc., Folsom, CA, USA) (columna de la primera dimensión)
- Columna DB-FFAP (0.79 m _ 0.25 mm I.D., 0.25 µm film thickness, J&W Scientific Inc., Folsom, CA, USA) (columna de la segunda dimensión).

PROCEDIMIENTO

Antes de usar, la fibra de SPME se acondiciona a 270 °C durante 60 min en el inyector del GC, de acuerdo con las recomendaciones del fabricante. Luego una vez al día, la fibra se acondicionó 10 min a 250 C.

Se pesaron 50 g de chirimoya (incluyendo cáscara, semillas y pulpa) en un frasco y éste se colocó en una placa termostatazada a 40°C durante 5 minutos (estos parámetros experimentales fueron previamente establecidos). A continuación, la fibra de SPME se insertó en el espacio superior durante 20 min. Cada muestra se analizó por triplicado.

Parte experimental

La fibra de SPME de recubrimiento que contiene el espacio de cabeza con los compuestos volátiles, se introdujo manualmente en el puerto de inyección de GC a 250 °C y se mantuvo durante 15 minutos para el análisis.

Las condiciones del cromatógrafo establecidas fueron: la temperatura del horno fue programada de 35-220 °C con un aumento de 2 °C cada minuto y la línea base se calentó a 250 °C. El gas portador, helio, tenía una velocidad de flujo de 2,5 ml/min y la columna una presión de 12 psi.

El espectrómetro de masas se hizo funcionar en el modo de impacto electrónico (EI) a 70 eV y se escaneo el rango de 33 a 300 m/z en un ciclo de 1 s, a modo de exploración completa.

EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Se utilizaron los gráficos de contorno para evaluar la calidad general de la separación y para la identificación de los picos de forma manual.

La identificación de los compuestos volátiles se logró comparando los tiempos de retención que se obtuvieron en el cromatógrafo de gases y espectros de masas, con los de los compuestos estándar puros, cuando estuvieron disponibles. Se consultaron dos bases de datos comerciales (Wiley 275 y el Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología (NIST) V. 2.0- Mainlib y Replib) y una base de datos del laboratorio hecha de terpenoides que comprende 40 elementos.

Para decidir si un pico era identificado correctamente o no, se aceptó un factor de coincidencia de espectro de masas, una similitud, mayor de 850. Además, se puso una cuidadosa atención en la inspección manual de los espectros de masa y/o por el uso de datos adicionales, tales como los valores de índice de retención experimentalmente (RI) y los valores reportados en la bibliografía para columnas cromatográficas similares a la utilizada en la primera dimensión. Para la determinación de la RI se utilizó una serie de n-alcános C₆-C₂₀ (patrones).

4.2.2. Compuestos fenólicos

4.2.2.1. Polifenoles totales

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

El análisis de los polifenoles totales se lleva a cabo utilizando el método de Folin-Ciocalteu (Singleton *et al.* 1999), que determina la capacidad que tienen los polifenoles para reducir el Mo (VI) a Mo (V). Como resultado de tal reacción, el reactivo de color amarillo adquiere un intenso color azul, cuya intensidad se determina mediante la medida espectrofotométrica de la absorbancia.

REACTIVOS

- Reactivo de Folin-Ciocalteu
- Carbonato sódico

Preparación:

Solución de carbonato sódico (10%): para 100 ml disolver 10 gramos de carbonato sódico en 100 ml de agua destilada.

- Ácido gálico

Preparación:

Solución madre de ácido gálico: se disuelven 0,01 gramos de ácido gálico en 10 ml de agua destilada. La recta de calibración se prepara diluyendo esta solución con agua destilada, en concentraciones entre 0.1 y 0.01 mg/ml.

INSTRUMENTAL

- Lector de placas FLUOstar Omega (BMG)
- Placas transparentes de 96 pocillos (BIOGEN)

PROCEDIMIENTO

En cada pocillo de la placa se adicionan 190 μL de agua destilada y 30 μL de muestra (ver preparación muestra apartado 4.2.2.) (previamente diluida, si es necesario), blanco o disolución de ácido gálico (patrón). El lector de placas adiciona 15 μL de reactivo Folin-Ciocalteu con el inyector automático 1 y 60 μL de la disolución de carbonato sódico al 10% con el inyector automático 2. Se agita durante 15 segundos y

Parte experimental

se mantiene el lector a 37°C durante 60 minutos, midiendo la absorbancia a 725 nm en el minuto 60.



Figura 38. Ejemplo de realización del método Folin-Ciocalteu

EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Los resultados para el contenido de polifenoles totales se expresan como equivalentes de ácido gálico (mg GAE)/Kg. frente una curva de calibración de ácido gálico.

Para el método Folin-Ciocalteu, la ecuación de la recta de calibrado, realizada a partir de la absorción a 765 nm de una serie de soluciones de ácido gálico de concentración conocida, garantiza la linealidad del método; la recta obtenida fue:

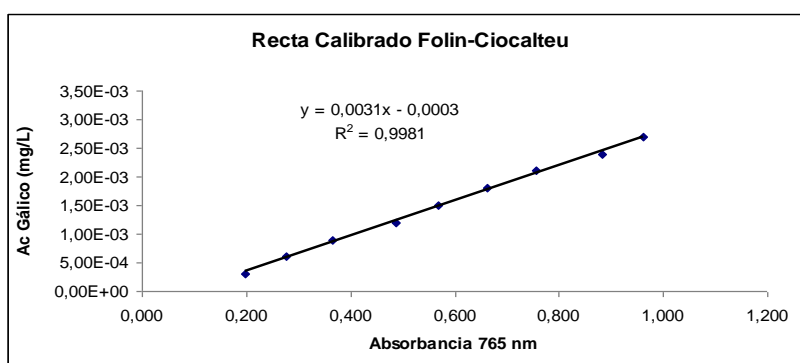


Figura 39. Recta Calibrado método Folin-Ciocalteu para determinación de polifenoles totales.

4.2.2.2. Polifenoles individuales

ESTUDIO PRELIMINAR

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

El acoplamiento de la espectrometría de masas a la cromatografía líquida nos permite separar los analitos utilizando su masa/carga (m/z). Para poder acoplar ambas técnicas y permitir que las sustancias a analizar pasen a fase gaseosa, se ha utilizado un sistema de ionización por electrospray (ESI), utilizado en muchos casos para la determinación de compuestos polifenólicos ya que es un sistema eficaz en el análisis de compuestos polares, lábiles y/o con bajo peso molecular (Borras-Linares, 2014).

En cuanto al analizador, se emplea el cuadrupolo. Se compone de 4 barras alargadas en formación cuadrada, conectadas eléctricamente entre sí, en pares opuestos (Hoffmann et al. 2001).

REACTIVOS

- Agua bidestilada MilliQ para HPLC (Millipore)
- Éter dietílico (Panreac) calidad HPLC.
- Metanol (J.T. Baker) calidad HPLC.
- Acetona (Panreac) calidad HPLC.
- Sulfato sódico anhidro (Panreac)
- Ácido fórmico (Panreac) calidad HPLC.
- Acetato de etilo (Panreac) calidad HPLC.
- Reactivos para las disoluciones de la digestión ($\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, KCl, KH_2PO_4 , NaHCO_3 , NaCl, $\text{MgCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) (Panreac).

INSTRUMENTAL

- Centrifugadora Sigma 2-16 PK sartorius
- Balanza de precisión Mettler AE200
- Licuadora de Zumos Moulinex
- Rotavapor Büchi461 Water Bath
- Jeringas con columna C18 (Set-Pak Cardtriges)
- pHmetro Crison

Parte experimental

- Liofilizador Telstar Lyoquestus
- Agitador Heidolph, Reax 2
- Incubadora Termaks, B8000.
- Cromatógrafo: Acquity UPLC System. Waters.
- Columna: Waters ACQUITY UPLC™ HSS T3 2.1 x 100 mm, 1.8 µm
- Detector: Espectrómetro de Alta Resolución SYNAPT G2 HDMS Q-TOF. Waters.
- Fuente de Ionización: Electrospray ionization (ESI)

PROCEDIMIENTO

Este estudio preliminar se hizo la puesta a punto del método de extracción de la muestra con el que mayor número de polifenoles se identificaran, para poder hacer una cuantificación posterior de forma más eficiente.

En este primer estudio se utilizaron 3 frutas (mango, papaya y chirimoya).

Los métodos de extracción de muestra comparados fueron:

- **Liofilización** (ver apartado 4.1.2.)

- **Zumo:**

En este caso la extracción consistió en pelar las frutas y quitarle los huesos, quedándonos con la parte comestible, la pasamos por una trituradora y obtenemos zumo de las tres frutas.

- **Extracción líquido-líquido con concentración inicial**

Se siguió un método de extracción discontinuo (Diez et al., 1980). La fruta se cortó y se le quitaron los huesos y la piel, quedándonos sólo con la parte comestible. Se trituró en una licuadora y obtuvimos el zumo de cada fruta.

A continuación se centrifugó el zumo 10 minutos a 9000 rpm y de ahí se pasó el sobrenadante a un embudo de decantación y se extrajo tres veces con éter dietílico, se congeló durante 24 horas a -20°C. Se filtró y rotaevaporó a 30°C hasta el menor volumen posible. Se recogió el extracto seco con 1mL de mezcla metanol/agua (1:1), se filtró (0,20 micras) y se pasó al vial de cromatografía para proceder a hacer el análisis.

- **Extracción líquido-líquido con concentración final**

La fruta se cortó y se eliminó toda la parte no comestible (piel, semillas y/o hueso). Se trituró en una licuadora la parte comestible separada y obtuvimos el zumo de cada fruta. Se agregaron 20mL de éter dietílico y se congeló a -20°C durante 24 horas. Pasado este tiempo se centrifugó la solución 10 minutos a 9000 rpm.

Se pasó el sobrenadante a un embudo de decantación donde se hicieron tres extracciones con 20 mL éter dietílico cada vez.

Se tomó el extracto orgánico y se agregó una cucharada de sulfato sódico anhidro, se filtraron y se pasó el filtrado a un matraz corazón para rotavaporar a 30°C hasta el menor volumen posible. Se recogieron los extractos con 1 mL de mezcla metanol/agua (1:1), se filtraron con un filtro de membrana de 0,20 µm y pasamos a un vial de cromatografía para proceder a hacer el análisis.

- **Extracción en columna C18**

Se siguió el método de extracción descrito por Caetano et al. (2015). Se pesó 1g de liofilizado de las frutas chirimoya, mango y papaya.

Se preparó una disolución (0,35/20/79) ácido fórmico/acetona/agua. Se añadió el gramo de liofilizado a los 120mL de la disolución y se puso en agitación a 1500 rpm unos 20 min. Después se filtró y rotaevaporó a 35°C durante 1 h. Se lleva hasta volumen conocido con disolución 0,35% de ácido fórmico en agua Milli Q. Se llevó a cabo una purificación: 4mL de la disolución de ácido fórmico y se cargan en la C18 que previamente se activa con metanol y se acondiciona con ácido fórmico 0,35% en agua Milli Q.

Se prepararon 100 mL de agua acidificada al 0,35% de ácido fórmico (99,65mL agua + 0,35mL ácido fórmico). Se preparó la de metanol acidificado de la misma manera.

1. Dejamos que pase la muestra y lavamos con 2 volúmenes de ácido fórmico 0,35% en Milli Q.

2. Lavamos con 2 volúmenes de acetato de etilo

3. Lavamos con 2 volúmenes de ácido fórmico 0,35% en metanol.

La fracción 2 se seca el acetato de etilo con N₂ y se lleva a 5 mL con 20% metanol en Milli Q.

Parte experimental

La fracción 3 se elimina el metanol con el rotavapor y se lleva a 5mL con 0,35% de ácido fórmico en Milli Q.

Pasamos todas las fracciones a viales para cromatografía.

- **Extracción en columna C18 con digestión**

Se procedió primero a hacer una digestión de las muestras liofilizadas.

- Oral: Pesamos 1,25 g de liofilizado. Se preparó una solución salina que simula los jugos de la boca y se añadió calcio justo antes de echarla al liofilizado para que no precipitara. Se añadió 1,25 mL de la solución salina y se metió en la estufa 2 minutos a 37°C (temperatura corporal).

- Gástrica: Se añadió la fase gástrica que contiene una pepsina de unas 1600 Ug. Se ajustó el pH a 3 con HCl 6M. Se metió en la estufa 2 horas a 37°C con agitación lenta.

- Intestinal: Se añadieron 5mL de la solución de pancreatina con ácidos biliares. Se ajustó al pH del intestino y se dejó en la estufa otras dos horas. Después de las dos horas se paró la reacción metiéndolo en hielo.

Reservamos las muestras para procesarlas. Después de la digestión se procedió a hacer el método de extracción anterior con C18 con el mismo procedimiento.

EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Se identificaron los polifenoles mediante comparación de las masas negativas obtenidas con las registradas en la base de datos del programa MassLinxs.

Con el método de extracción líquido-líquido con centrifugación final se identificaron, 17 polifenoles en papaya, 21 en chirimoya y 26 en mango (**Tabla 7.**)

Con las demás extracciones se identificaban igual o menos de 3 polifenoles en los cromatogramas.

En este estudio se observó, por tanto, que la técnica puesta a punto de extracción líquido-líquido con concentración final era el que permitía identificar un mayor número de polifenoles, con lo cual, fue el utilizado para la cuantificación.

POLIFENOLES	FÓRMULA	[M-H]-	Mango	Papaya	Chirimoya
No-Flavonoideos					
Ácidos cinámicos					
Ácido Cafeico	C ₉ H ₈ O ₄	179,0344	3,73	6,37	20,68
Ácido Ferúlico	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	193,0501	15,63	9,10	14,50
Ácido Sinápico	C ₁₁ H ₁₂ O ₅	223,0606		25,63	4,14
p-cumárico	C ₉ H ₈ O ₃	163,0395	30,93	3,63	26,82
o-Cumárico	C ₉ H ₈ O ₃	163,0395		3,63	26,82
Ácido Cafeico o-hexósido	C ₁₅ H ₁₈ O ₉	341,0873		2,99	
Ácido Sinápico o-hexósido	C ₁₇ H ₂₂ O ₁₀	385,1135		2,74	
Ácido Ferúlico o-hexósido	C ₁₆ H ₂₀ O ₉	355,1029	6,33		
4-Vinyl-guaiacol	C ₉ H ₁₀ O ₂	149,0603			16,86
Ácidos benzoicos					
Ácido Gálico	C ₇ H ₆ O ₅	169,0137	179,67		
Ácido Vanílico	C ₈ H ₈ O ₄	167,0344	6,20		9,43
Ácido Elágico	C ₁₄ H ₆ O ₈	300,999	13,43	3,93	
Ácido Hidroxibenzoico	C ₇ H ₆ O ₃	137,0239	6,37	5,40	18,14
Ácido Protocatéquico	C ₁₃ H ₁₆ O ₉	315,0716		23,43	
Hidroxifenil acético (relacionado con 4-hidroxibenzoico)	C ₈ H ₈ O ₃	151,0395			4,07
p-Vanilina	C ₈ H ₈ O ₃	151,0395			4,07
o-Vanilina	C ₈ H ₈ O ₃	151,0395			4,07
Ácido Gentísico	C ₇ H ₆ O ₄	153,0188	4,33		
Glucogalina	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	331,067	51,33	33,00	
Metil gallate éster	C ₈ H ₈ O ₅	335,0409	13,40		
Metil gallate	C ₈ H ₈ O ₅	183,0299	21,57		
Estilbenos					
E-Astringina	C ₂₀ H ₂₁ O ₉	405,1191	5,43	11,67	
Taninos					
Acido valoneico dilactona	C ₂₁ H ₁₀ O ₁₃	469,0524	98,67		34,39
Flavonoideos					
Flavanoles					
Ácido Catequínico	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	289,0712	231,67		4,86
Penta-O-galloyl-glucosido	C ₁₄ H ₃₂ O ₂₆	939,1109	61,67		10,25
Tetra-O-galloylglucosido	C ₃₄ H ₂₈ O ₂₂	787,0999	38,67		3,61
Flavonoles					
Quercetina	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	301,0348	37,00		11,57
Quercetin pentosido	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	433,0776	3,37		
Rhamnetin hexosido	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	477,1038	29,90		
Rhamnetin-3-[6''-2-butenoil-hexosido]	C ₂₆ H ₁₆ O ₁₃	545,0583	50,67		7,39
Flavonas					
Luteolina	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	285,0399			12,14
Flavanona					
8-Prenylnaringenin	C ₂₀ H ₂₀ O ₅	339,1232			12,93
Otros					
Acido palmítico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	283,2637	88,33	3,67	11,61
d-mannitol	C ₆ H ₁₂ O ₆	179,0556	5,77	3,90	
d-mannose pyrano	C ₃₆ H ₁₆ O ₂	255,2324	30,03		19,11
1,3-phenyl-1-acetona	C ₁₅ H ₁₄ O	209,0966	11,17	2,71	
Acido Indole-3-carboxílico	C ₁₀ H ₉ NO ₂	174,0555		2,59	
Delphinidin-3-Oacetylmonoglucosido	C ₂₃ H ₂₃ O ₁₃	507,1139	5,73		
2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazina	C ₆ H ₁₄ O ₆	181,0712		4,87	

Tabla 7. Polifenoles individuales identificados por el método de extracción líquido-líquido con concentración final.

CUANTIFICACIÓN DE POLIFENOLES INDIVIDUALES

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

Se llevó a cabo la misma técnica que en el estudio preliminar, acoplamiento de la espectrometría de masas a la cromatografía líquida.

REACTIVOS

- Agua bidestilada MilliQ para HPLC (Millipore)
- Éter dietílico (Panreac) calidad HPLC.
- Metanol (J.T. Baker) calidad HPLC.
- Acetona (Panreac) calidad HPLC.
- Sulfato sódico anhidro (Panreac)
- Agua con 0.5% de ácido acético
- Acetonitrilo (Solución B)

Patrones:

- Ácido hidroxibenzoico. (Sigma)
- Ácido palmítico (Sigma)
- Ácido ferúlico. (Fluka)
- Ácido cafeico. (Fluka)
- Ácido vanillico. (Fluka)
- Ácido siríngico. (Fluka)
- Ácido gálico. (Sigma)
- Hidroxitirosol. (Fluka)
- 3,5-dihidroxibenzoico (Sigma)
- 4-Vinilguaiacol (Sigma)
- d-manosa pirano (Sigma)
- p-Vanilina. (Fluka)
- Pirogaliol (Sigma)
- Naringenina (Sigma)
- Acido protocatéquico (Sigma)
- Quercetina (Sigma)
- Acido elágico (Sigma)

- Acido clorogénico (Sigma)

INSTRUMENTAL

- Centrifugadora Sigma 2-16 PK sartorius
- Balanza de precisión Mettler AE200
- Licuadora de Zumos Moulinex
- Rotavapor Büchi461 Water Bath
- Cromatógrafo: Acquity UPLC System. Waters.
- Columna: Waters ACQUITY UPLC™ HSS T3 2.1 x 100 mm, 1.8 µm
- Detector: Espectrómetro de Alta Resolución SYNAPT G2 HDMS Q-TOF. Waters.
- Fuente de Ionización: Electrospray ionization (ESI)

PROCEDIMIENTO

En 7 tipos de frutas cultivadas en la zona de Granada-Málaga se siguió un método de extracción discontinua líquida-líquida con concentración final en el que los polifenoles fueron extraídos con éter dietílico, anteriormente descrito. Se muestra el esquema en la **Figura 40**.

Las frutas estudiadas fueron, carambola (*Averrhoa carambola*) (n=10); chirimoya (*Annona cherimolla* Mill) (n=10); kiwi (*Actinidia chinensis* F.A.) (n=10); mango (*Mangifera indica* L.) (n=10); papaya (*Carica papaya* L.) (n=10); pitaya (*Stenocereus queretaroensis*) (n=10) y paraguaya (*Prunus persica* var. platycarpa).

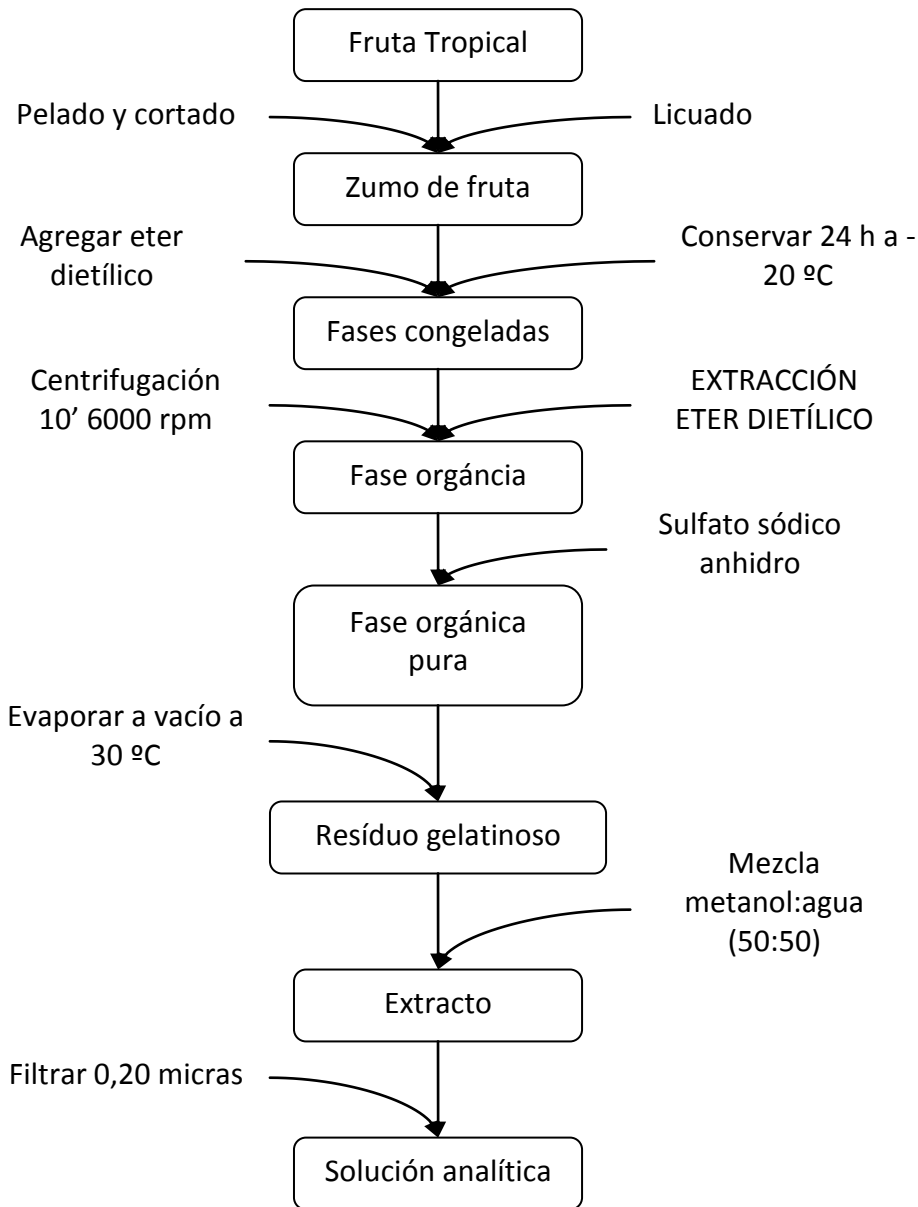


Figura 40. Esquema proceso Extracción polifenoles líquido-líquido con concentración final.

Se realizaron una serie de disoluciones de concentración entre 5-40 molar, de polifenoles patrones con diferentes tiempos de retención. Para cada polifenol seleccionado se realizó una recta de calibrado con un $R^2 > 0,9997$, de forma que se garantiza la linealidad del método. Los patrones fueron pinchados en las mismas condiciones de trabajo que las muestras. Con estos tiempos de retención conocidos y el área de los espectros se identificaron y cuantificaron los polifenoles existentes en las diferentes muestras.

Las condiciones de trabajo del UPLC fueron:

- Temperatura de la columna: 400C
- Volumen de inyección: 10µL
- Gradiente:
 - Inicial (tiempo=0): 5% B,
 - tiempo= 15: 95% B,
 - tiempo= 15.1: 95% B
- Tiempo de análisis: 18 min
- Flujo: 0.4 mL/min

Las condiciones en el espectrómetro de masas fue el modo de ionización: Negativo y el rango de medida: 50-1200 uma.

La separación cromatográfica se realizó usando un gradiente de elución con agua y 0.5% de ácido acético como eluyente A; acetonitrilo y ácido acético al 0.5% como eluyente B. La velocidad de flujo establecida fue de 650 µl /min, la columna se mantuvo a 45°C y el volumen de inyección fue de 10 µl.

El análisis de espectrometría de masas se llevó a cabo utilizando un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo XEVO TQ-S. El instrumento funciona utilizando electrospray (ESI) de ionización en el modo de ión negativo. La adquisición de datos se realiza utilizando el software MassLynx 4.1 con el programa QuanLynx (Waters, Barcelona, España). Para la detección por MS/MS, los parámetros de la fuente de ionización en el modo negativo son los siguientes: el voltaje capilar se fija en 2.00 kV y el cono en 10 V; la temperatura de la fuente es de 100 °C y la de desolvatación de 300 °C. El gas del cono y de desolvatación utilizado es nitrógeno y se fijan caudales de 150 y 500 l/h, respectivamente.

EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Se prepararon soluciones estándar de 10 mg/L de cada compuesto fenólico y fueron infundidos en el aparato con un caudal de 10 µL/min en primer lugar, y luego se combinaron con el flujo de la fase móvil. La tensión de la colisión se optimiza, así como la selección de la transición más sensible para la cuantificación. Aunque, algunos

Parte experimental

compuestos fenólicos tienen el mismo tiempo de retención, pueden ser identificados porque tienen diferentes transiciones de cuantificación y confirmación.

Se utilizó la técnica del estándar externo. Las rectas de calibración para los polifenoles se construyeron trazando el área del pico frente a la concentración del polifenol en ocho concentraciones. Los parámetros de calidad para la determinación cromatográfica de los diferentes polifenoles cuantificados se muestran en la **Tabla 8**.

Polifenol	R ²	Rango lineal (mg/L)
Ácido Cafeico	0,993	0,10 - 20
Ácido Ferúlico	0,990	0,10 - 20
Ácido Sinápico	0,987	0,10 - 20
p-cumárico	0,987	0,10 - 20
Ácido Clorogénico	1,000	0,10 - 20
Ácido Gálico	0,995	0,10 - 20
Ácido Vanílico	0,994	0,10 - 20
Ácido Elágico	0,997	0,10 - 20
Ácido p-Hidroxibenzoico	0,998	0,10 - 20
Ácido Protocatequico	0,994	0,10 - 20
Pirogaliol	0,993	0,10 - 20
Ác. 3,5 dimetoxi benzoico	0,992	0,10 - 20
Quercetina	0,994	0,10 - 20
Naringenina	0,995	0,10 - 20

Límite de detección= 0,005 mg/L

Tabla 8. Parámetros de calidad para la determinación cromatográfica de polifenoles

La repetibilidad del método cromatográfico se comprobó con diez inyecciones consecutivas de una de las muestras objeto de análisis (**Tabla 9**.)

Polifenol	Carambola			
	n	Área media ± DS	S ²	CV (%)
Ac. Gálico	10	516,38 ± 67,266	0,46	1,3
Naringenina	10	97,16 ± 9,299	7,31	0,95
Hidroxibenzoico	10	171,92 ± 23,752	2,75	1,38
Ác. Cafeico	10	108,83 ± 7,213	0,51	0,66
p-Cumarico	10	89,75 ± 2,367	0,73	0,26
Ferúlico	10	65,544 ± 6,412	5,85	0,97

S²: varianza; CV: coeficiente de variación; Límite de detección = 0,005 mg/L

Tabla 9. Parámetros para la comprobación de la exactitud y precisión del método en la determinación de polifenoles individuales.

Una vez obtenidos los cromatogramas de cada muestra, los polifenoles fueron identificados mediante comparación de las masas negativas buscadas en bibliografía con el software MassLinxs.

4.2.3. Capacidad antioxidante

Preparación de la muestra

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

La extracción que se llevó a cabo corresponde a una modificación del método de Pérez-Jiménez et al., (2005) el cual incluye una doble extracción, primero con metanol y después con acetona, la cual permite extraer la mayor cantidad posible de compuestos fenólicos y vitaminas antioxidantes presentes en las muestras.

REACTIVOS

- Metanol: agua (50:50)
- Acido clorhídrico
- Acetona: agua (70:30)

INSTRUMENTAL

- Placa de calefacción Rotatterm, Selecta (**Figura 41.**).
- Centrífuga, Universal 320, Hettich, (**Figura 42.**).
- Congelador Sanyo Vip Series 530



Figura 41. Rotatterm, Selecta
(elaboración propia).



Figura 42. Universal 320, Hettich
(elaboración propia).

PROCEDIMIENTO

Se pesaron con precisión de $\pm 0,1$ mg, 0.4 g de la muestra liofilizada (ver apartado 4,1,2); se añadieron 4 mL de metanol: agua (50:50) acidificada a pH = 2 con ácido

Parte experimental

Centrifugación con ácido clorhídrico y se agitó, durante una hora, en una placa sin calefacción. Posteriormente se centrifugaron a 9000 rpm durante 5 minutos. El sobrenadante se recogió en un matraz aforado de 10 mL y se procedió con la segunda extracción. (Figura 43.).

En esta segunda extracción se añadió al residuo, 4 mL de acetona: agua (70:30) y se repitió el proceso de agitación y centrifugación.

El sobrenadante obtenido en la segunda extracción se combinó con el primero y se llevó a 10 mL con agua destilada.

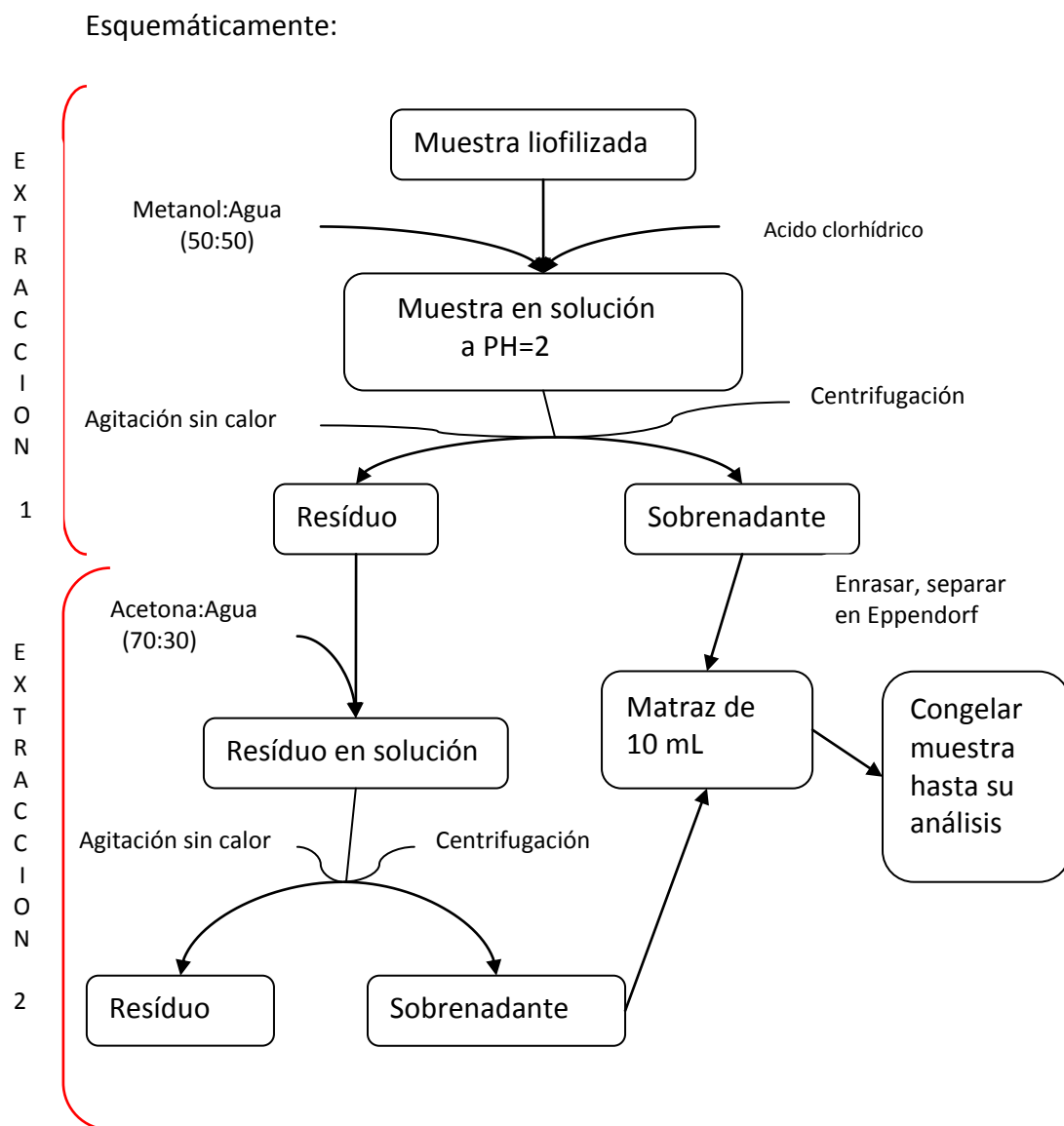


Figura 43. Esquema del proceso de extracción doble para la determinación de capacidad antioxidante total.

El extracto se separó en 4 alícuotas en eppendorf de 1,5 mL y se almacenaron a -80 °C, (Sanyo Vip Series 530) hasta el momento del análisis.

4.2.3.1. Método ABTS

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

El monocatión radical ABTS $\bullet+$, es un compuesto cromóforo verde-azulado muy estable, soluble en agua y con un máximo de absorción a 734 nm. Se genera por la oxidación de ABTS con persulfato de potasio y se reduce en presencia de antioxidantes donadores de hidrógeno. Tanto la concentración de antioxidante como la duración de la reacción en la inhibición de la absorción radical catión, se tienen en cuenta al determinar la capacidad antioxidante (Re *et al.* 1999). La reducción del color verde será proporcional a la capacidad antioxidante de la muestra objeto de estudio (**Figura 44.**).

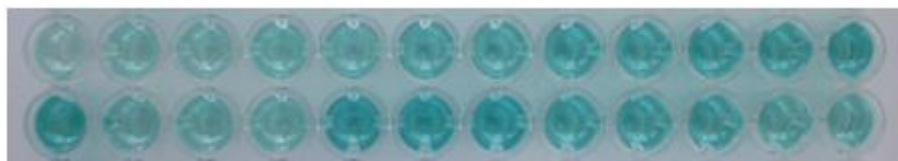


Figura 44. Ejemplo de realización del método ABTS

REACTIVOS

- Sal amónica del ácido 2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico) (ABTS).
- Persulfato potásico 2.45 mM.
- Etanol absoluto
- Metanol

Preparación:

Solución de ABTS 7 mM. Se prepara diluyendo 38.4 mg en 10 ml de persulfato potásico 2.45 mM 12-16 h antes de su uso, manteniéndolo en oscuridad y a temperatura ambiente.

Solución diaria de ABTS: diluir la solución madre de ABTS \cdot^+ con solución de etanol: agua (50:50) hasta obtener una absorbancia de 0.70 ± 0.02 a 730 nm.

Parte experimental

- Ácido 6-hidroxi-2, 5, 7,8-tetrametilcromano (trolox)

Preparación:

Solución madre de Trolox (1 mg/ml): se pesan 10 mg de Trolox y se disuelven en 2 ml de metanol. Posteriormente se completa con agua destilada el volumen en un matraz aforado de 10 ml. La recta de calibración se prepara diluyendo esta solución madre con agua destilada, en concentraciones entre 0,07 y 0,01 mg/ml.

INSTRUMENTAL

- Lector de placas FLUOstar Omega (BMG)
- Placas transparentes de 96 pocillos (BIOGEN)

PROCEDIMIENTO

En cada pocillo de la placa se ponen 20 μ L de muestra (ver preparación muestra apartado 4.2.2.) y de blanco o disolución de Trolox (patrón).

A continuación se introduce la placa en el lector y el inyector automáticamente adiciona 280 μ L de la solución diaria de ABTS. En el lector la placa se incuba a 37°C durante 20 minutos y toma una lectura cada minuto a una absorbancia de 730 nm.

EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Los resultados obtenidos en todos los ensayos se expresaron como mmoles de equivalentes de Trolox/g de muestra.

4.2.3.2. Método DPPH

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

El método consiste en monitorizar la desaparición del radical DPPH[•] causada por la adición de una muestra que contiene antioxidantes. Esto se puede observar por un cambio en el color morado del radical que en presencia de antioxidantes se reduce.

La deslocalización del electrón desapareado del radical DPPH, le otorga una coloración violeta caracterizada por una banda de absorción en solución etanólica centrada alrededor de 520 nm. Cuando una disolución de DPPH entra en contacto con una sustancia que puede donar un átomo de hidrógeno o con otra especie radical, se produce la forma reducida DPPH-H ó DPPH-R con la consecuente pérdida de color y por lo tanto, pérdida de la absorbancia (Molyneux, 2004).

REACTIVOS

- 2,2-difenil-1-picrilhidracil (DPPH)

Preparación:

Solución de trabajo DPPH 74 mg/l: para 100ml disolver 7.4 mg en 100 ml de metanol.

- Ácido 6-hidroxi-2, 5,7, 8-tetrametilcromano (Trolox)

Preparación:

Solución madre de Trolox (1 mg/ml): se pesan 10 mg de Trolox y se disuelven en 2 ml de metanol. Posteriormente se completa con agua destilada el volumen en un matraz aforado de 10 ml. La recta de calibración se prepara diluyendo esta solución madre con agua destilada, en concentraciones entre 0,5 y 0,01 mg/ml.

- Metanol

INSTRUMENTAL

- Lector de placas FLUOstar Omega (BMG)
- Placas transparentes de 96 pocillos (BIOGEN)

Parte experimental

PROCEDIMIENTO

En cada pocillo de la placa se ponen 20 μL de muestra (ver preparación muestra apartado 4.2.2.) (previamente diluida, si es necesario), blanco o disolución de Trolox (patrón). A continuación se introduce la placa en el lector y el inyector automático 1 adiciona 280 μL de la solución de DPPH.

Se incuba la placa a 37°C durante 60 minutos, tomando una lectura a 517 nm cada minuto. Se toma como resultado la lectura final.

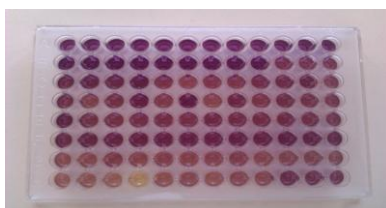


Figura 45. Ejemplo de realización del método DPPH.

EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Los resultados obtenidos en todos los ensayos se expresaron como mmoles de equivalentes de Trolox/g de muestra.

4.2.3.3. Método FRAP

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

Cuando el complejo Fe^{3+} -TPTZ (incoloro) es reducido en condiciones ácidas a la forma Fe^{2+} por los compuestos antioxidantes, se produce una coloración azul intensa, con un máximo de absorción a 595 nm. Por tanto, el efecto antioxidante se evalúa monitorizando la formación del complejo Fe^{2+} -TPTZ mediante espectrofotometría. Así, cuanto más antioxidante es la sustancia objeto de estudio, mayor es la reducción y mayor la concentración de Fe^{2+} y más alta la señal de absorbancia (Medina, 2010).

REACTIVOS

- 2, 4, 6-tris (2-piridil) s-triazina (TPTZ)

Preparación:

Solución TPTZ (10 mM): para 10ml disolver 31.2 mg en 10 ml de HCl 40 mM.

- Cloruro férrico hexahidratado

Preparación:

Solución $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20 mM): para 25 ml disolver 135.2 mg en 25 ml de agua destilada.

- Acetato sódico
- Ácido 6-hidroxi-2, 5, 7,8-tetrametilcromano (trolox)

Preparación:

Solución madre de Trolox (1 mg/ml): se pesan 10 mg de Trolox y se disuelven en 2 ml de metanol. Posteriormente se completa con agua destilada el volumen en un matraz aforado de 10 ml. La recta de calibración se prepara diluyendo esta solución madre con agua destilada, en concentraciones entre 0,4 y 0,01 mg/ml.

- Metanol
- Ácido clorhídrico

Preparación:

HCl (40 mM): para 100ml diluir 535 μl de HCl 37% en 100 ml de agua destilada.

- Tampón acetato (0.3 mM) pH 3.6: para 250ml disolver 6.1 mg de acetato sódico en 200 ml de agua destilada, ajustar el pH a 3.6 y completar hasta 250 ml.

Parte experimental

- Solución diaria de trabajo de FRAP: mezclar 2.5 ml de la solución de TPTZ, 2.5 ml de la solución de FeCl_3 y 25 ml de tampón acetato pH 3.6.

INSTRUMENTAL

- Lector de placas FLUOstar Omega (BMG)
- Placas transparentes de 96 pocillos (BIOGEN)

PROCEDIMIENTO

En cada pocillo de la placa se ponen 20 μL de muestra (ver preparación muestra apartado 4.2.2.) (previamente diluida, si es necesario), blanco o disolución de Trolox (patrón). A continuación se introduce la placa en el lector y el inyector automático 1 adiciona 280 μL de la solución de FRAP. Se incuba la placa a 37°C durante 30 minutos, tomando una lectura a 595 nm cada minuto. Se toma como resultado la lectura final.

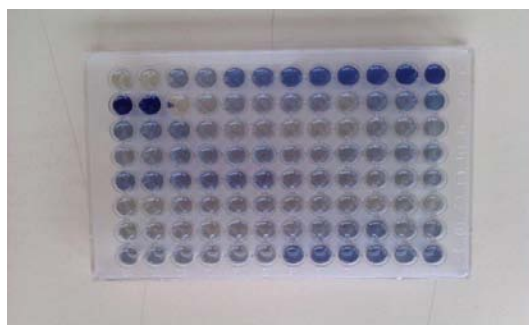


Figura 46. Ejemplo de realización del método FRAP

EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Los resultados obtenidos en todos los ensayos se expresaron como mmoles de equivalentes de Trolox/g de muestra.

4.2.4. Aporte nutricional del consumo de fruta tropicales

Una vez obtenidos los datos se evaluó el aporte nutricional de la ingesta, por consumo de pieza, de las distintas frutas analizadas.

En el caso de los polifenoles, no hay información precisa disponible sobre su ingesta dietética, debido a la gran variedad de estructuras químicas y la variabilidad de su contenido en las diferentes frutas y alimentos, en general. Por ello para el cálculo del aporte nutricional, en el caso de polifenoles, se utilizaron las estimaciones analizadas en algunos estudios Mañach et al., 2004 ; Chun et al. , 2005; Saura-Calixto et al., 2007; Pandey et al., 2009; también se revisaron las bases de datos más utilizadas USDA, Phenol-Explorer, EuroFIR-BASIS y se utilizó además datos del estudio PREDIMED.

4.2.5. Análisis estadístico

Para realizar el estudio estadístico se utilizaron los software estadísticos Statgraphics Centurion XVI (2009) y SPSS 15.0. Las medidas se realizaron al menos por triplicado y la normalidad de los datos se comprobó utilizando el test de Kolmogorov-Smirnov. La significación estadística de los datos fue probado por análisis unidireccional de la varianza (ANOVA), seguido por la prueba de Duncan para comparar las medias que mostraron una variación significativa ($P < 0,05$).

La evaluación de la relación entre las muestras se llevó a cabo mediante el cálculo del coeficiente de correlación relevante (Correlación lineal de Pearson) en el $P < 0,05$ nivel de confianza. El análisis multivariante se realizó mediante análisis de conglomerados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Propiedades físico y físico-químicas

En las siguientes tablas aparece reflejado el resumen estadístico de las propiedades físico y fisicoquímicas.

Tabla 10. Propiedades físico y físico-químicas de fruta tropical nacional, cultivada en la costa de Granada-Málaga.

Fruta	pH	Calibrado *	Sólidos solubles (°Brix)	Acidez (%)	Índice de maduración (**)	Humedad (%)	Cenizas (%)
	Media ± DS	Media ± DS	Media ± DS	Media ± DS		Media ± DS	Media ± DS
Chirimoya	4,70 ± 0,491	286,67 ± 97,412 (g)	9,75 ± 1,601	0,18 ± 0,072	51,33	76,49 ± 2,812	2,21 ± 0,443
Aguacate	6,59 ± 0,211	210,12 ± 128,151 (g)	8,36 ± 0,122	0,06 ± 0,503	137,07	71,95 ± 5,683	9,76 ± 5,352
var. Hass	6,54 ± 0,252	218,24 ± 158,067 (g)	8,37 ± 0,883	0,06 ± 0,033	145,05	72,13 ± 5,465	12,55 ± 4,776
var. Bacon	6,63 ± 0,203	180,48 ± 90,607 (g)	8,25 ± 0,232	0,06 ± 0,021	124,25	71,69 ± 6,107	6,48 ± 4,015
Kiwi	4,83 ± 0,884	4,65 ± 0,131 (cm)	9,50 ± 1,121	1,11 ± 0,093	8,49	84,15 ± 1,875	4,44 ± 0,882
Mango	4,18 ± 0,301	7,90 ± 1,102 (cm)	13,25 ± 0,666	0,42 ± 0,202	31,55	82,66 ± 2,634	2,15 ± 0,446
Papaya	5,28 ± 0,222	8,85 ± 1,144 (cm)	9,68 ± 2,337	0,14 ± 0,034	68,47	86,92 ± 2,373	5,27 ± 0,495
Caqui	5,81 ± 0,248	6,88 ± 0,365 (cm)	15,77 ± 1,083	0,08 ± 0,065	176,50	77,53 ± 2,368	2,35 ± 0,424
Carambola	4,56 ± 0,286	6,60 ± 0,143 (cm)	4,11 ± 0,125	0,28 ± 0,023	13,93	91,16 ± 0,257	4,10 ± 0,062

* Chirimoya y Aguacate en g pieza total; Kiwi, Caqui, Carambola, Mango y Papaya cm diámetro sección ecuatorial.

** Cociente entre el valor de sólidos solubles y la acidez.

Tabla 11. Propiedades físico y físico-químicas de fruta tropical no-nacional.

Fruta	pH	Calibrado *	Sólidos solubles (°Brix)	Acidez (%)	Índice de maduración (**)	Humedad (%)	Cenizas (%)
	Media ± DS	Media ± DS	Media ± DS	Media ± DS		Media ± DS	Media ± DS
Chirimoya	4,58 ± 0,235	280,42 ± 3,251 (g)	11,80 ± 0,766	1,30 ± 1,217	9,08	72,01 ± 1,227	0,95 ± 1,351
Aguacate	6,57 ± 0,207	185,11 ± 2,136 (g)	8,53 ± 0,444	0,48 ± 11,25	17,77	73,23 ± 0,055	3,15 ± 2,416
Kiwi	3,79 ± 0,152	4,42 ± 0,189 (cm)	10,87 ± 0,175	1,12 ± 0,092	9,69	83,82 ± 1,023	5,00 ± 2,155
Mango	3,65 ± 0,328	8,80 ± 0,223 (cm)	15,37 ± 3,355	0,50 ± 0,148	30,50	82,75 ± 0,192	2,46 ± 0,024
Papaya	5,55 ± 0,293	7,67 ± 0,638 (cm)	12,12 ± 4,123	0,13 ± 0,025	93,23	90,19 ± 1,632	5,93 ± 0,927
Caqui	5,50 ± 0,034	6,95 ± 2,324 (cm)	18,59 ± 2,312	0,08 ± 1,463	232,38	80,32 ± 0,533	3,31 ± 1,688
Carambola	3,69 ± 0,165	5,06 ± 0,688 (cm)	4,23 ± 0,445	0,13 ± 0,133	31,94	91,42 ± 0,756	4,10 ± 0,439

* Chirimoya y Aguacate en g pieza total; Kiwi, Caqui, Carambola, Mango y Papaya cm diámetro sección ecuatorial.

** Cociente entre el valor de sólidos solubles y la acidez.

pH

Los pH encontrados en las frutas nacionales (**Tabla 10.**) y frutas no-nacionales (**Tabla 11.**) se mueven entre los valores más bajos del mango nacional, $3,65 \pm 0,32$ y $4,18 \pm 0,30$ del mango no-nacional, hasta el aguacate nacional con $6,59 \pm 0,21$ y $6,57 \pm 0,20$ del aguacate no-nacional.

Encontramos valores entre las frutas nacionales entorno a pH de 4 a chirimoya, kiwi, mango y carambola, ($4,70 \pm 0,49$; $4,83 \pm 0,88$; $4,18 \pm 0,30$; $4,56 \pm 0,28$; respectivamente); entorno a pH 5 a papaya y caqui ($5,28 \pm 0,22$ y $5,81 \pm 0,24$, respectivamente) y con pH 6, el más alto al aguacate ($6,59 \pm 0,21$). Las variedades de aguacate tienen un pH de $6,54 \pm 0,25$ para la variedad *Hass* y de $6,63 \pm 0,20$ para la variedad *Bacon*.

En las frutas no-nacionales (**Tabla 11.**), la chirimoya tiene un valor similar con $4,58 \pm 0,23$, sin embargo kiwi, mango y carambola reflejan datos de pH menor ($3,79 \pm 0,15$; $3,65 \pm 0,32$ y $3,69 \pm 0,16$ respectivamente). Caqui y papaya dieron valores similares a las frutas nacionales y aguacate siguió siendo la fruta con mayor pH.

En comparación con estudios anteriores encontramos similitud con los datos aportados (Illescas et al., 2008; Abellán et al., 2010; Rodríguez-Pleguezuelo et al., 2012; Torres et al., 2013; Zuhair et al., 2013).

La significación estadística de los datos fue probada por análisis unidireccional de la varianza (ANOVA). Para este parámetro, este análisis nos muestra que existe una diferencia estadísticamente significativas entre los valores de pH de las distinta frutas, con un nivel de confianza del 95,0%. No siendo así, para los datos dentro de la misma fruta.

La evaluación de la relación entre las muestras se llevó a cabo mediante el cálculo del coeficiente de correlación relevante (Correlación lineal de Pearson) en el $P < 0,05$ nivel de confianza. En esta evaluación encontramos que las diferencias estadísticamente significativa ($p < 0,05$) encontradas entre las frutas en el ANOVA anteriormente efectuado, encuentra en 25 de las 28 posibilidades de comparación que existen entre los 8 tipos de diferentes frutas. Así, las únicas comparaciones que no tiene diferencias

estadísticamente significativas se dan cuando se compara el pH de las variedades de aguacate (variedad *Hass* y *Bacon*) entre sí; el par carambola-chirimoya y el par chirimoya-kiwi.

De la misma manera, se realizó el análisis unidireccional de la varianza (ANOVA) entre frutas de diferente origen, donde se observó que existían diferencias entre los datos de unas frutas y otras, sin embargo dentro del mismo tipo de fruta los datos no tenían diferencia significativa ($p < 0,05$). La evaluación de la relación entre las muestras se llevó a cabo mediante el cálculo del coeficiente de correlación relevante (Correlación lineal de Pearson) en el $P < 0,05$ nivel de confianza. Las diferencias encontradas fueron entre los valores de las variedades de aguacate (variedad *Hass* y *Bacon*) entre sí; el par carambola-chirimoya, el par chirimoya-kiwi y caqui-mango.

Calibrado

El calibrado oficial de chirimoya y aguacate se realiza a través del peso total de la pieza de fruta. Así encontramos que la chirimoya nacional da una media de $286,67 \pm 97,41$ g, algo superior a la no-nacional ($280,42 \pm 3,25$ g). La media del peso de la pieza de fruta de aguacate nacional, también supera al no-nacional ($210,12 \pm 128,15$ g y $185,11 \pm 2,13$ g, respectivamente).

Todos los datos de chirimoyas y aguacates, tanto nacionales como no-nacionales, entran en de la Categoría Extra según la norma de calidad del B.O.E. Orden, 5 noviembre 1981 (Reglamento (CE) nº 831/97 de la Comisión, de 7 de mayo de 1997, por el que se establecen normas de comercialización aplicables a los aguacates y chirimoyas).

Por otro lado en las demás frutas, cuyo valor de calibrado determinamos con la medida del diámetro de su sección ecuatorial, el dato más alto lo muestra la papaya nacional ($8,85 \pm 1,14$ cm) y el menor, el kiwi no-nacional ($4,42 \pm 0,18$ cm).

En estudios anteriores encontramos datos de calibrado similares a los analizados (Illescas et al., 2008; Clerici et al., 2011; Plaza et al., 2012).

La significación estadística de los datos fue probado por análisis unidireccional de la varianza (ANOVA). Para los valores de calibrado entre chirimoya y aguacate existió diferencias significativas entre las frutas, sin embargo no ocurrió entre los datos dentro de cada una de las frutas. Para los valores de calibrado de las demás frutas, existió también diferencias significativas entre las frutas, sin embargo no ocurrió entre los datos dentro de cada una de las frutas.

La evaluación de la relación entre las muestras se llevó a cabo mediante el cálculo del coeficiente de correlación relevante (Correlación lineal de Pearson) en el $P < 0,05$ nivel de confianza. En este análisis se vio en los datos de las frutas que se evaluaban con el diámetro de la sección ecuatorial (no chirimoya, ni aguacate), el único par en el que no existía diferencias significativas era mango-papaya.

Sólidos solubles

De acuerdo al contenido de sólidos solubles (**Tabla 10.**), los resultados muestran que en las frutas nacionales, el caqui y el mango son las frutas con mayor cantidad de sólidos solubles con valores de $15,77 \pm 1,08$ °Brix y $13,25 \pm 0,66$ °Brix, respectivamente. Con menor contenido encontramos a la carambola con $4,11 \pm 0,12$ °Brix. De acuerdo a su característica organoléptica de sabor, estos datos no nos sorprenden debido a que el caqui y el mango son de las frutas estudiadas las más dulces, así como carambola es la menos dulce.

Las demás frutas dan valores medios en torno al 9,50, así: aguacate $8,36 \pm 0,12$ °Brix; kiwi $9,50 \pm 1,12$ °Brix; papaya $9,68 \pm 2,33$ °Brix y chirimoya $9,75 \pm 1,60$ °Brix.

En frutas no-nacionales (**Tabla 11.**), la tendencia es parecida aunque todas las frutas presentan valores mayores de °Brix. Caqui sigue dando el valor más alto $18,59 \pm 2,31$ °Brix, mango le sigue con $15,37 \pm 3,35$ °Brix y las demás frutas tienen el mismo orden salvo papaya $12,12 \pm 4,12$ °Brix, que en estas frutas no-nacionales supera a la chirimoya $11,80 \pm 0,76$ °Brix. El kiwi $10,87 \pm 0,17$ °Brix, aguacate $8,53 \pm 0,44$ °Brix, hasta llegar a la carambola que sigue siendo la de menor valor, pero con algo más que su igual nacional ($4,23 \pm 0,44$ °Brix).

Los datos encontrados en bibliografía para la chirimoya son de 13,00 y 12,87 °Brix (Abellán et al., 2010; USDA, 2015, respectivamente), mayores a los determinados por nosotros. Para la papaya nuestro dato tanto en nacional como en no-nacional es mayor al 7,82 o 9,00 °Brix citado en bibliografía (USDA, 2015; Abellán et al., 2010, respectivamente) y con respecto al mango, nuestro dato nacional es algo menor al citado en bibliografía, sin embargo el nacional es algo mayor: 13,66 o 14 °Brix (USDA, 2015; Abellán et al., 2010, respectivamente). Tanto nuestra determinación en kiwi nacional como no-nacional supera al 8,99 ° Brix referenciado en la USDA (2015). Caqui y carambola también dan datos superiores a los encontrados en bibliografía, 12,53 y 14,32 °Brix para el caqui (USDA, 2015; Plaza et al., 2012) y 3,98 °Brix para la carambola (USDA, 2015). El dato más disonante es el del aguacate, ya que bibliografía encontramos 0,66 °Brix (USDA, 2015), dato más de 10 veces menor al encontrado en nuestras muestras.

La significación estadística de los datos fue probado por un análisis unidireccional de la varianza (ANOVA), como hasta ahora, y en este análisis encontramos diferencias estadísticamente significativas entre los distintos tipos de fruta, no siendo así dentro de cada grupo de datos de la misma fruta. Las frutas que no presentan diferencias significativas ($p > 0,05$) en los datos, son las variedades de aguacate, y las frutas chirimoya, kiwi y papaya entre sí.

La evaluación de la relación entre las muestras de diferente origen se llevó a cabo mediante el cálculo del coeficiente de correlación relevante (Correlación lineal de Pearson) en el $P < 0,05$ mostró que se dan correlaciones muy bajas, en general y que existen diferencias significativas para el caqui y la carambola con todas las demás frutas.

Acidez

En los valores medios de acidez, expresados en % de ácido cítrico, obtenidos en las especies de frutas nacionales (**Tabla 10.**), encontramos que dentro de la heterogeneidad de los resultados, sobresale como fruta con mayor acidez el kiwi ($1,11 \pm 0,09$ %).

Las siguientes más ácidas serían mango ($0,42 \pm 0,20$ %) y carambola ($0,28 \pm 0,02$ %). Aún con valores superiores al 0,10 %, estarían la chirimoya ($0,18 \pm 0,07$ %) y la papaya ($0,14 \pm 0,03$ %). Por último los valores más bajos, por debajo del 0,10 %, serían para caqui ($0,08 \pm 0,06$ %) y aguacate ($0,06 \pm 0,03$ %).

En las frutas no-nacionales (**Tabla 11.**) el valor más alto es para chirimoya ($1,30 \pm 1,21$ %), seguido de kiwi ($1,12 \pm 0,09$ %). Mango y aguacate tiene también una acidez moderada ($0,50 \pm 0,14$ y $0,48 \pm 0,11$ %, respectivamente). Papaya y carambola no-nacional dieron el mismo valor 0,13 % y la menor acidez sería para caqui $0,08 \pm 1,46$ %.

No se destacan diferencias con los datos encontrados en bibliografía (Illescas et al., 2008; Abellán et al., 2010; Plaza et al., 2012).

La significación estadística de los datos fue probado por un análisis unidireccional de la varianza (ANOVA), como hasta ahora, y en este análisis encontramos diferencias estadísticamente significativas entre los distintos tipos de fruta, no siendo así dentro de cada grupo de datos de la misma fruta; las que presentaron diferencias significativas en los datos, en comparación con otras frutas fueron caqui y chirimoya.

La evaluación de la relación entre las muestras de diferente origen se llevó a cabo mediante el cálculo del coeficiente de correlación relevante (Correlación lineal de Pearson) en el $P < 0,05$, en general dieron correlaciones lineales bajas, únicamente caqui y chirimoya una correlación destacable ($r = 0,655$).

Índice de madurez

Con respecto al índice de madurez es notoria la variabilidad en los resultados obtenidos, ya que esta variable está ligada al tiempo de cosecha y a factores medio ambientales. Los resultados obtenidos muestran grandes diferencias como por ejemplo kiwi con 8,49 °Brix/%ac. cítrico y el caqui con un valor de 176,50 °Brix/%ac. cítrico).

En las frutas nacionales (**Tabla 10.**), el mayor índice de maduración lo da el caqui con una relación entre los sólidos solubles y la acidez de 176,50 °Brix/ac. cítrico. El aguacate también da un índice de maduración alto 137 °Brix/ac. cítrico. Papaya y chirimoya muestran valores medios con 68,47 y 51,33 °Brix/ac. cítrico, respectivamente. El mango con 31,55 °Brix/ac. cítrico queda aún por encima de carambola (13,93 °Brix/ac. cítrico) y kiwi (8,49 °Brix/ac. cítrico).

Entre las frutas no-nacionales (**Tabla 11.**), el mayor índice de maduración lo encontramos también en el caqui con 232,38 °Brix/ac. cítrico. El siguiente más algo es para papaya (93,23 °Brix/ac. cítrico) y el mango da un valor similar al nacional (30,50 °Brix/ac. cítrico). La chirimoya da un índice de maduración de 9,08 °Brix/ac. cítrico bastante menor al de la fruta nacional. Aguacate también difiere mucho del valor nacional en este caso a la baja 17,77 °Brix/ac. cítrico. El kiwi da valores semejantes a la fruta nacional 9,69 °Brix/ac. cítrico y en la carambola no-nacional también encontramos un valor muy elevado (31,94 °Brix/ac. cítrico) en relación al valor obtenido por la fruta nacional (13,93 °Brix/ac. cítrico).

También se hace patente la variabilidad con respecto a datos de bibliografía encontrados, donde mango aparece con $43,88 \pm 1,68$ °Brix/ac. cítrico y papaya con $108,55 \pm 4,60$ °Brix/ac. cítrico (Torres et al., 2013).

La significación estadística de los datos fue probado por un análisis unidireccional de la varianza (ANOVA), como hasta ahora, y en este análisis encontramos diferencias estadísticamente significativas entre los distintos tipos de fruta, no siendo así dentro de cada grupo de datos de la misma fruta; las que presentaron diferencias significativas en los datos, en comparación con otras frutas fueron caqui y aguacate.

La evaluación de la relación entre las muestras de diferente origen se llevó a cabo mediante el cálculo del coeficiente de correlación relevante (Correlación lineal de Pearson) en el $P < 0,05$, en general dieron correlaciones lineales bajas, las que tuvieron diferencias estadísticamente significativa fueron el par caqui-aguacate ($r=0,573$) y papaya- mango ($r=0,344$).

Humedad

El contenido de agua en los alimentos, la forma molecular y su localización dentro del producto alimenticio, son factores que afectan de modo significativo a características específicas como apariencia, textura, color, etc. Las cifras de contenido de agua varía entre el 60 y un 95% en alimentos naturales (Bello, 2000; Abellán, 2010).

En los resultados (**Tablas 10.** y **Tabla 11.**) se puede observar que todas las frutas tiene un alto contenido de humedad, habiéndose obtenido valores entre $71,69 \pm 6,10$ % del aguacate (variedad *Bacon* nacional) y $91,42 \pm 0,75$ % de la carambola de origen no-nacional.

En el caso de frutas nacionales como se observa en la **Tabla 10.** el % de humedad varía entre el del aguacate (variedad *Bacon*) ya citada como la menor de todas y el $91,16 \pm 0,25$ % de la carambola. Entre las muestras no-nacionales (**Tabla 11.**) el menor valor corresponde a $72,01 \pm 1,22$ % de la chirimoya y el máximo, como se dijo anteriormente, es la carambola con un $91,42 \pm 0,75$ %.

Tanto en nacionales como no-nacionales la carambola es la fruta de mayor humedad dato similar al obtenido en otros estudios Clerici et al. (2011), Morillas-Ruiz et al. (2012) donde siempre supera el 90 % de humedad.

La significación estadística de los datos fue probado por un análisis unidireccional de la varianza (ANOVA), este análisis no encontramos diferencias estadísticamente significativas entre los distintos tipos de fruta. Ni al comparar nacionales entre sí, ni no-nacionales entre sí, ni nacionales con no-nacionales.

La evaluación de la relación entre las muestras de diferente origen se llevó a cabo mediante el cálculo del coeficiente de correlación relevante (Correlación lineal de Pearson) en el $P < 0,05$, en general dieron correlación lineal alta entre los valores nacionales y no-nacionales ($r=0,704$) con $p < 0,05$.

Cenizas

Las cenizas totales, representa el contenido total de minerales en el alimento (Bello, 2000). En las frutas nacionales el rango de % de cenizas encontrado va desde un $2,15 \pm 0,44$ %, en el mango, hasta un $9,76 \pm 5,35$ %, en el aguacate.

En general, encontramos valores no muy bajos de contenido mineral total en las muestras nacionales, incluso el valor más bajo, el mango como se citó anteriormente, es superior al dato dado por otros autores: 0,5 % (Berlitz et al., 1999); 1,06 % (Morillas-Ruiz et al., 2012).

Chirimoya y caqui ($2,21 \pm 0,44$ %; $2,35 \pm 0,42$ % respectivamente) le siguen al mango y luego carambola, kiwi, papaya tienen valores algo superiores ($4,10 \pm 0,06$ %; $4,44 \pm 0,88$ %; $5,27 \pm 0,49$ % respectivamente), hasta llegar al aguacate que es el de mayor contenido mineral ($9,76 \pm 5,35$ %).

Destacar la diferencia entre las variedades de aguacate, donde la variedad *Hass* duplica el % de contenido mineral de la variedad *Bacon*.

En cuanto a las frutas no-nacionales se obtuvieron resultados significativamente diferentes (tras el ANOVA) en relación a las nacionales. La de mayor % de contenido mineral fue la papaya con $5,93 \pm 0,92$ % y la de menor la chirimoya con un $0,95 \pm 1,35$ %. El aguacate en estas frutas no-nacionales tiene una % cenizas tres veces menor que la media del contenido mineral en las frutas nacionales.

En comparación con datos de bibliografía encontramos datos diferentes, según la USDA (2015) el % de cenizas para mango es de 0,36 %, para papaya 0,39 %, para aguacate 1,58 % y para kiwi 0,61 % . Para caqui encontramos 0,33 % según Devalaraja et al. (2011) y 0,4 % para carambola según Clerici et al. (2011). Como vemos todos nuestros datos son mayores a los encontrados en bibliografía.

Resultados y discusión

La evaluación de la relación entre las diferentes propiedades físico-químicas de los frutos se llevó a cabo mediante el cálculo del coeficiente de correlación relevante (Correlación lineal de Pearson) en el $P < 0,05$. Los resultados se describe en la **Tabla 12**.

	pH	Sólidos solubles	Acidez	Índice Maduración	Humedad	Cenizas
pH		-0,0535 0,6045	-0,2156 0,0349*	0,4594 0*	-0,4983 0*	0,4804 0*
Sólidos solubles	-0,0535 0,6045		-0,0672 0,5155	0,5315 0*	-0,1979 0,0533	-0,4291 0*
Acidez	-0,2156 0,0349*	-0,0672 0,5155		-0,5858 0*	0,0309 0,7653	-0,0177 0,8639
Índice Maduración	0,4594 0*	0,5315 0*	-0,5858 0*		-0,2039 0,0463*	-0,0043 0,9671
Humedad	-0,4983 0*	-0,1979 0,0533	0,0309 0,7653	-0,2039 0,0463*		-0,1144 0,2672
Cenizas	0,4804 0*	-0,4291 0*	-0,0177 0,8639	-0,0043 0,9671	-0,1144 0,2672	

Tabla 12. Correlación del coeficiente de Pearson (*r*-value) entre las propiedades fisicoquímicas de las frutas tropicales seleccionadas.

En general las correlaciones lineales con relevancia estadística, eran muy bajas. Al analizar todos los frutos, se encontró correlación estadísticamente significativa ($p < 0,05$) entre pH y Acidez; pH e Índice de Maduración; pH y Humedad; pH y Cenizas; Sólidos Solubles e Índice de Maduración; Sólidos Solubles y Cenizas; Acidez e Índice de maduración; Índice de maduración y Humedad. En el diagrama de dispersión se puede observar más gráficamente estas diferencias (**Figura 47**).

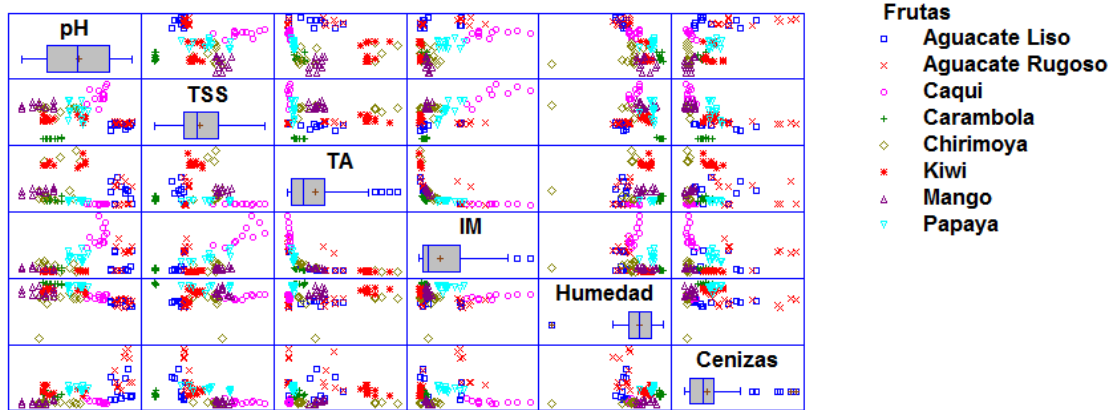


Figura 47. Diagrama de dispersión de las propiedades físico-químicas de frutas tropicales.

El análisis multivariante se realizó mediante análisis de conglomerados. Si se crea un conglomerado para cada una de las propiedades, el análisis multivariante de todas las frutas (Figura 48), vemos cómo se agrupan las variables con características similares. La acidez y la humedad aparecen en un grupo y por otro lado las restantes propiedades fisicoquímicas (pH, cenizas, sólidos solubles e índice de maduración).

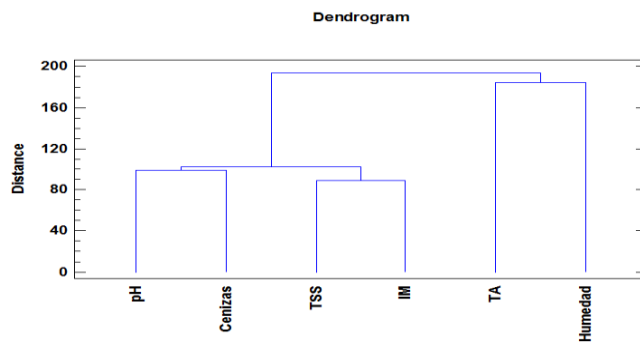


Figura 48. Análisis multivariante de las propiedades físico-químicas de todas las frutas tropicales.

Resultados y discusión

La correlación entre las propiedades muestra que el índice de madurez se ve influenciado por todas las demás propiedades a excepción de las cenizas.

En el aguacate y en el caqui se observa un alto índice de madurez, así como los pH más altos y el % acidez más bajos, menor al 0,10%, datos que se pueden explicar por la presencia de un sistema de autorregulación del pH, resultado del efecto amortiguador de los ácidos orgánicos, entre ellos el ácido cítrico, como fue descrito para diversos frutos por Menéndez, (2006) y Torres et al. (2013). Este ácido alifático tiende a convertirse en la sal correspondiente, dando como resultado el efecto amortiguador de la solución en la región de sus valores de pKa, disminuyendo la acidez (aproximadamente 50%).

Los valores más bajos de pH y alta acidez titulable como ocurre en el kiwi y en la carambola está relacionado con la degradación de almidón en azúcares reductores o su conversión en ácido pirúvico (Azcón-Bieto et al., 2000) concordando con resultados obtenidos por Barrera et al. (2010), Chang-Yuen et al., (2005) y Torres et al., (2012).

Las frutas evaluadas con mayor índice de madurez (aguacate, caqui, papaya, chirimoya y mango) son también las de mayor valor de sólidos solubles. Estos valores en los sólidos solubles, se explican por la hidrólisis de diversos polisacáridos estructurales tales como almidón, pectinas de la pared celular, hasta sus componentes monoméricos básicos, por lo cual se acumulan azúcares, principalmente glucosa, fructosa y sacarosa (Arrieta et al., 2006) que son los constituyentes principales de los sólidos solubles. Otros autores han encontrado una relación positiva entre el contenido de sólidos solubles y el tiempo de exposición a luz solar (Owusu et al., 1978; Tombesi et al., 1993; Rodríguez-Pleguezuelo et al., 2012).

Las diferencias entre los valores de humedad, puede deberse al grado de madurez en que los productos fueron evaluados, así el aguacate, el caqui y la chirimoya que son los de menor humedad, tienen los índices de maduración más elevados ya que conforme aumenta el grado de madurez disminuye la cantidad de agua en las frutas (Abellán et al, 2010).

5.2. Ácidos orgánicos.

El perfil de los ácidos orgánicos es una importante fuente de información sobre la calidad de las frutas (frescas y procesadas), ya que puede alterar la percepción organoléptica del producto (Mena et al., 2011). En la **Tabla 13.**, se muestran la cuantificación de los ácidos orgánicos encontrados en las frutas procesadas.

Fruta	Oxálico*	Tartárico*	Málico*	Cítrico*	Ascórbico*	Láctico*
	Media \pm DS	Media \pm DS	Media \pm DS	Media \pm DS	Media \pm DS	Media \pm DS
Chirimoya	25,22 \pm 5,434	4,47 \pm 0,878	nc	nc		
Aguacate	39,25 \pm 1,102		nc			236,73 \pm 6,917
var. <i>Hass</i>	41,31 \pm 2,946					168,27 \pm 1,884
var. <i>Bacon</i>	37,19 \pm 1,377					305 \pm 1,723
Kiwi	17,74 \pm 5,096	24,75 \pm 3,026	5,16 \pm 1,537	81,52 \pm 5,182	3,22 \pm 1,004	
Mango	19,52 \pm 5,873	2,43 \pm 3,413		23,34 \pm 2,313		464,58 \pm 0,012
Papaya	18,39 \pm 3,892	9,64 \pm 2,925	Nc	17,89 \pm 1,984	5,85 \pm 2,207	
Caqui	27,48 \pm 1,542	9,71 \pm 0,016	5,87 \pm 0,016			
Carambola	15,58 \pm 3,205	5,64 \pm 7,102	16,81 \pm 1,205			

* datos expresados en mg/100 g fruta fresca.

Tabla 13. Ácidos orgánicos de fruta tropical nacional, cultivada en la costa de Granada-Málaga.

El ácido oxálico fue detectado en todas las frutas, en un rango de 39,25 \pm 1,10 mg/100 g fruta fresca para aguacate, hasta un 15,58 \pm 3,20 mg/100 g fruta fresca en carambola. El dato de kiwi es inferior al encontrado en bibliografía (Cano et al., 1994), sin embargo nuestros valores de oxálico en papaya y mango son mayores a los aportado por Cano et al. (1994) y Hernández et al. (2009).

El tartárico se detectó en todas las frutas, salvo en aguacate. La fruta con el mayor dato para el tartárico fue el kiwi con 24,75 \pm 3,02 mg/100 g fruta fresca y el menor el mango con 2,43 \pm 3,41 mg/100 g fruta fresca. Según bibliografía el dato para papaya es similar al encontrado en Hernández et al. (2009), y para las demás no se detectaron o en caso de detectarse fueron trazas (Cano et al., 1994; Clerici et al., 2011).

El málico fue detectado en todas las frutas, excepto en el mango. Sin embargo su cuantificación sólo fue posible en 3 de ellas. El kiwi dio el dato más bajo

Resultados y discusión

($5,16 \pm 1,53$ mg/ 100 g de fruta fresca) y la carambola ($16,81 \pm 1,20$ mg/100 g fruta fresca). No se encontraron datos comparables en bibliografía.

El ácido cítrico fue detectado en chirimoya, kiwi, mango y papaya y pudo ser cuantificado en todos salvo en chirimoya. El kiwi dio el dato más alto ($81,52 \pm 5,18$ mg/100 g fruta fresca) y la papaya el menor ($17,89 \pm 1,98$ mg/100 g fruta fresca). Cano et al., (1994), Hernández et al., (2009) y Clerici et al., (2011) aportaron datos de ácido cítrico que triplicaban a nuestros datos.

El ácido ascórbico fue detectado y cuantificado en dos frutas, el mango que dio el valor más alto $5,85 \pm 2,20$ mg/100 g fruta fresca y el kiwi que mostró un valor de $3,22 \pm 1,00$ mg/100 g fruta fresca. De igual manera los datos encontrados en bibliografía superan a los cuantificados por nosotros Cano et al., (1994), Hernández et al., (2009). El ácido ascórbico se detecta pero su cuantificación no es exacta debido a las pérdidas durante la preparación de la muestra y al tratamiento aplicado en las mismas (Hernández et al., 2009).

El láctico fue detectado y cuantificado en dos frutas, el mango que dio un valor de $464,58 \pm 0,01$ mg/100 g fruta fresca y el aguacate donde la variedad *Bacon* dio una cantidad de $305,00$ mg/100 g fruta fresca, casi el doble de la cantidad cuantificada en la variedad *Hass*.

En el análisis ANOVA de los distintos ácidos orgánicos, se encuentran diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$), cuando se comparan los datos de cualquier ácido orgánico con los datos del ácido láctico; entre los demás ácidos no existen diferencias significativas.

La cromatografía líquida de alta resolución empleada en este análisis es altamente sensible y la más utilizada en la determinación de ácidos orgánicos por su rapidez y estabilidad en el método (Cano et al., 1994; Hernández et al., 2009; Clerici et al., 2011; Scherer et al., 2012). El método de extracción también utilizado en otros estudios (Hernández et al., 2009; Scherer et al., 2012) asegura una extracción eficiente

de estas moléculas, incluso el cambio en la temperatura y tiempo de extracción se vio que no incide significativamente en la cantidad cuantificada (Scherer et al., 2009), sin embargo, sí pueden darse interferencias durante la extracción con otros compuestos de la matriz de la fruta (Usenik et al., 2008; Scherer et al., 2009) y dar niveles inferiores de ácidos orgánicos. También cabe la posibilidad de que la manipulación durante el tratamiento de la fruta y el estado de la muestra inicial (ver apartado 4.1.2.) propicien la pérdida de ácidos orgánicos tan lábiles como el ácido cítrico o el ascórbico. La determinación de éstos en otros estudios se da en muestras estabilizadas previamente, de ahí la diferencia del dato final con respecto al nuestro (Hernández et al., 2009; Scherer et al., 2012).

5.3. Determinación de minerales

Los micronutrientes, como los minerales, están implicados en numerosos procesos bioquímicos y la ingesta adecuada de algunos de ellos es esencial para la prevención de las enfermedades carenciales (Leterme et al., 2006). El riesgo de deficiencias, y sus condiciones patológicas asociadas depende de una amplia gama de factores, tales como la magnitud de la ingesta, las prácticas de procesamiento, la presencia de sustancias que podrían reducir o aumentar la biodisponibilidad de minerales, y la condición fisiológica y la salud del individuo (Barberá et al., 1992).

El análisis de Na y P se realizó en frutas tropicales, debido a su relación directa con las prácticas agrícolas (uso de fertilizantes, la salinidad de los suelos, etc.), mientras que el análisis de K y Ca se llevó a cabo debido a su impacto en la salud humana.

El valor medio de sodio fue 32 ± 31 mg/kg de fruta fresca, que va desde el 11 mg/kg para carambola, hasta el 72 mg/kg para la papaya (**Tabla 14.**).

Tabla 14. Contenido mineral de fruta tropical nacional, cultivada en la costa de Granada-Málaga (mg/kg fruta fresca)

Nombre científico de la especie	Familia	Nombre común	P	Ca	K	Na
			Media \pm DS	Media \pm DS	Media \pm DS	Media \pm DS
<i>Annona cherimola</i> Mill.	Anonaceae	Chirimoya	258 \pm 72	77 \pm 49	2274 \pm 487	66 \pm 37
<i>Persea americana</i> Mill	Lauraceae	Aguacate	196 \pm 79	87 \pm 60	3664 \pm 512	35 \pm 29
var <i>Hass</i>			140 \pm 95	68 \pm 55	2960 \pm 798	37 \pm 36
var <i>Bacon</i>			265 \pm 80	111 \pm 66	3089 \pm 914	31 \pm 22
<i>Actinidia deliciosa</i> cv Hayward	Actinidiaceae	Kiwi	271 \pm 63	236 \pm 70	2523 \pm 498	19 \pm 12
<i>Mangifera indica</i> L.	Anacardeaceae	Mango	119 \pm 27	90 \pm 25	1383 \pm 207	13 \pm 9
<i>Carica papaya</i> L.	Caricaceae	Papaya	100 \pm 27	192 \pm 85	2842 \pm 382	72 \pm 44
<i>Diospyros kaki</i> L.	Ebanaceae	Caqui	224 \pm 50	98 \pm 53	2131 \pm 289	16 \pm 2
<i>Averrhoa carambola</i> L.	Oxalidaceae	Carambola	115 \pm 18	20 \pm 2	1413 \pm 148	11 \pm 7

Tabla 15. Contenido mineral de fruta tropical no-nacional, comerciada no-nacionalmente (mg/kg fruta fresca)

Nombre científico de la especie	Familia	Nombre común	P	Ca	K	Na
			Media \pm DS	Media \pm DS	Media \pm DS	Media \pm DS
<i>Annona cherimola</i> Mill.	Anonaceae	Chirimoya	242 \pm 34	87 \pm 12	2621 \pm 291	63 \pm 20
<i>Persea americana</i> Mill	Lauraceae	Aguacate	530 \pm 17	111 \pm 17	5260 \pm 474	60 \pm 11
<i>Actinidia deliciosa</i> cv Hayward	Actinidiaceae	Kiwi	264 \pm 31	305 \pm 95	2599 \pm 508	21 \pm 18
<i>Mangifera indica</i> L.	Anacardeaceae	Mango	142 \pm 1,43	64 \pm 1	1673 \pm 130	38 \pm 1
<i>Carica papaya</i> L.	Caricaceae	Papaya	75 \pm 13	243 \pm 50	1836 \pm 131	38 \pm 10
<i>Diospyros kaki</i> L.	Ebanaceae	Caqui	185 \pm 51	130 \pm 93	1640 \pm 151	16 \pm 1
<i>Averrhoa carambola</i> L.	Oxalidaceae	Carambola	109 \pm 17	26 \pm 5	1448 \pm 243	14 \pm 13

No hubo diferencias estadísticamente significativas con el contenido total de sodio de frutas tropicales no-nacionales (**Tabla 15.**, el valor medio 36 ± 20 mg/kg de fruta fresca). En el caso particular de la papaya, se detectó un nivel inferior ($P < 0.05$) de sodio (38 ± 10 mg/kg de fruta fresca) en el grupo no-nacional. Esto podría estar relacionado con una mayor salinidad global de los suelos de la costa de Granada-Málaga en comparación con la selva donde se producen en todo el mundo, además de la facilidad de los cultivares de papaya para la absorción de sodio debido a un efecto de bajo estrés salino (Parés et al., 2013). Por el contrario, la concentración de este elemento fue mayor en el aguacate de origen no-nacional en comparación con las muestras españolas, aunque los niveles de tales aguacates no-nacionales son similares a los aportados por otros autores (Almeida et al., 2009).

En líneas generales, los resultados obtenidos coinciden con los aportados por otros autores para chirimoya y aguacate (Dreher y Davenport, 2013.; Hardisson et al, 2001a) (Cordeiro et al., 2013), kiwi (D'Evoli et al., 2015), mango (Hernández-Sánchez et al., 2012), papaya (Hardisson et al., 2001b), caqui (Gorinstein et al., 2001; Mir-Marqués et al., 2015) y carambola (Leterme et al., 2006), tanto en el ámbito nacional o no-nacional.

En el caso de fósforo, teniendo en cuenta las frutas de procedencia española, el valor medio fue de 182 ± 109 mg/kg de fruta fresca, fluctuando de 100 a 271 mg/kg para la papaya y el kiwi, respectivamente (**Tabla 14.**). Los frutos no-nacionales (**Tabla 15.**) tenían un contenido promedio de 221 ± 152 mg/kg de fruta fresca, con diferencias estadísticamente significativas ($P < 0,05$) para el aguacate y el mango, que mostraron valores más altos.

Los valores de todos los frutos no-nacionales estaban en la línea de los frutos tropicales nacionales excepto el aguacate, que tuvo 2,5 veces más fósforo. El resultado fue inesperado ya que la parte principal de aguacates no-nacionales analizadas eran de la variedad *Hass*, que tiene un mayor contenido de P que la variedad *Bacon* (Almeida et al., 2009;. Dreher y Davenport, 2013; Hardisson et al., 2001a.). Todas las otras frutas tuvieron valores similares a los aportados en otros trabajos (Cordeiro et al., 2013;

D'Evoli et al., 2015; Gorinstein et al., 2001; Hardisson et al., 2001b; Hernández-Sánchez et al., 2012; Leterme et al., 2006; Mir-Marqués et al 2015).

La intervención dietética de aumentar la ingesta de potasio destinado a reducir el riesgo de hipertensión es de gran interés e importancia en la salud pública (Pérez y Chang, 2014). En línea con esto, algunos autores afirman los efectos beneficiosos para la salud del consumo de frutas tropicales, debido a su riqueza en este elemento (Dembitsky et al., 2011; Leterme et al., 2006). Como se indica en la **Tabla 14.**, los valores de K en las frutas tropicales españolas oscilaron entre 1.383-3.664 mg/kg de fruta fresca del mango y el aguacate, respectivamente, con un valor medio de 2.182 ± 820 mg/kg de fruta fresca.

Estos niveles de K son ligeramente inferiores a los aportados para los aguacates cultivados en las Islas Canarias (Hardisson et al., 2001a), mientras que las papayas del mismo lugar presentaron en nuestro estudio valores similares (Harisson et al., 2001b). El contenido de potasio en caquis nacionales estaban en consonancia con los reportados por Gorinstein et al (2001), pero 5 veces menor a la reportada por Mir-Marques et al (2015).

Comparativamente, no hubo diferencias estadísticamente significativas con los niveles de potasio promedio de frutas tropicales no-nacionales (**Tabla 15.**), que mostraron un valor medio de $2,440 \pm 1,328$ mg/kg de fruta fresca. Los niveles de potasio en mangos no-nacionales fueron ligeramente superiores a las nacionales, mientras que el contenido en caquis no-nacionales fue menor, aunque en ambos casos no se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($p = 0,076$ y $p = 0,063$ para el mango y el caqui, respectivamente). Los valores obtenidos para las frutas tropicales no-nacionales estuvieron en línea con los niveles descritos por otros autores (Cordeiro et al., 2013; D'Evoli et al., 2015; Dreher y Davenport, 2013; Leterme et al., 2006).

El calcio es otro mineral importante para mantener el estado de salud, especialmente con el fin de mantener una masa ósea adecuada (Shin y Kim, 2015). Aunque los principales contribuyentes a la ingesta de calcio en la dieta humana son los productos

lácteos, el contenido en frutas no debe ser subestimada. El contenido medio de Ca en los frutos tropicales nacionales estudiados fue de 120 ± 95 mg/kg de fruta fresca, que van desde 90 mg/kg para el mango a 236 mg/kg para los kiwis (**Tabla 14.**). En general, los resultados obtenidos, tanto para las frutas tropicales nacionales y no-nacionales, estaban en línea con datos de estudios anteriores (Cordeiro et al., 2013; D'Evoli et al., 2015; Dreher y Davenport, 2013; Gorinstein et al., 2001; Hardisson et al., 2001b; Hernández-Sánchez et al., 2012; Leterme et al 2006; Mir-Marqués et al 2015).

Como se ha descrito, las frutas tropicales analizadas mostraron una composición mineral diferente con una distribución bastante homogénea, por lo tanto, no se obtuvieron diferencias claras entre las frutas.

Se utilizaron algunas herramientas estadísticas con el fin de comprender mejor la distribución de minerales en las muestras. El coeficiente de correlación de Pearson (r-valores) entre el contenido mineral de los frutos se describen en la **Tabla 16.**

Tabla 16. Correlación del coeficiente de Pearson (*r*-value) entre el contenido de mineral de las frutas tropicales seleccionadas.

Frutas	Todas			Aguacate			Aguacate var Hass			Aguacate var Bacon					
	P	Ca	Na	P	Ca	Na	P	Ca	Na	P	Ca	Na			
Ca	0.005	-	-	Ca	0.060	-	-	Ca	0.149*	-	-	Ca	0.220*	-	-
Na	0.017	0.001	-	Na	0.034	0.028	-	Na	0.113*	0.132*	-	Na	0.023	0.048	-
K	0.218*	0.039	0.119	K	0.023	0.039	0.006	K	0.001	0.225*	0.012	K	0.051	0.705*	0.001
Mango			Chirimoya			Kiwi			Papaya						
Ca	0.07	-	-	Ca	0.001	-	-	Ca	0.023	-	-	Ca	0.027	-	-
Na	0.026	0.001	-	Na	0.136	0.014	-	Na	0.084	0.004	-	Na	0.379	0.011	-
K	0.028	0.026	0.385	K	0.213*	0.062	0.053	K	0.137*	0.104	0.319*	K	0.579	0.003	0.331*
Caqui			Carambola												
Ca	0.020	-	-	Ca	0.221	-	-								
Na	0.221	0.133*	-	Na	0.356	0.185*	-								
K	0.920	0.071	0.077	K	0.664	0.129	0.157*								

*Asterisco indica una correlación estadísticamente significativa p-valor ($P < 0.05$)

En general, las correlaciones lineales eran muy bajas, sin relevancia estadística. Al analizar todos los frutos, se encontró una correlación estadísticamente significativa ($P < 0,05$) entre el contenido de P y K. En el estudio de la correlación con los distintos tipos de frutas, se observó esta correlación significativa en chirimoya ($r = 0,213$), kiwis ($r = 0,137$), papaya ($r = 0,579$), caqui ($r = 0,920$) y carambola ($r = 0,664$). También se obtuvieron correlaciones estadísticamente significativas ($P < 0,05$) entre Na-K y Na-Ca en algunas frutas (kiwi, papaya, caqui y carambola).

En el caso de aguacate, no se obtuvieron correlaciones en el análisis de todas las muestras juntos (ambas variedades). Sin embargo, cuando se repitió el estudio por separado, se encontraron nuevas correlaciones de P-Ca, P-Na, Ca-Na y Ca-K para la variedad *Hass* y P-Ca y Ca-K para la variedad *Bacon*. Estos resultados confirman las diferencias encontradas entre las dos variedades por otros autores (Dreher y Davenport, 2013; Hardisson et al., 2001a).

Por otra parte, las correlaciones entre K-P y Na con P, K y Ca fueron encontradas previamente por otros autores (Almeida et al., 2009; Leterme et al., 2006), aunque no se dio ninguna explicación del porqué de tales correlaciones.

Con el fin de estudiar más profundamente las relaciones en el contenido mineral entre las frutas tropicales se realizó un análisis multivariante. En primer lugar se llevó a cabo un análisis de conglomerados, siendo cada grupo, un grupo de muestras con características similares (es decir, el contenido mineral similar).

Como se representa en el gráfico 1A de la **Figura 49.**, las muestras agrupadas en diferentes grupos fueron compuestas principalmente por diferentes tipos de frutas como carambola, mango, papaya y aguacate. Sin embargo, las muestras de kiwi, caqui y chirimoya se distribuyeron dentro de los grupos señalados antes (incorrectamente agrupados) que indica algunos problemas con los datos utilizados para el análisis de conglomerados.

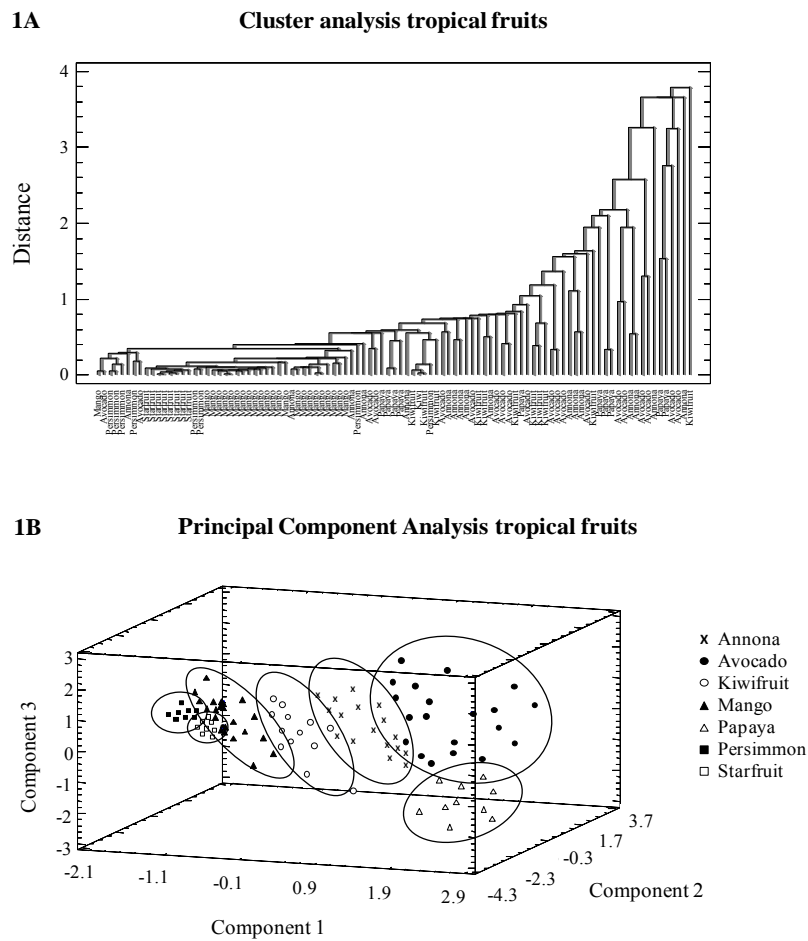


Figura 49 . Análisis multivariante de los minerales todas las frutas tropicales.

Por lo tanto, los datos fueron revisados y se extrajeron las muestras con valores extremos en uno o más parámetros. Luego, se repitió el análisis de conglomerados, con la obtención de un agrupamiento correcto (datos no mostrados). Se llevó a cabo un Análisis de Componentes Principales (PCA) cuyo propósito era obtener una pequeña cantidad de combinaciones lineales de las 4 variables que representaron la mayor parte de la variabilidad en los datos. Como se muestra en el gráfico 1B de la **Figura 49.**, la combinación de 3 componentes explicó un 84,5% de la variabilidad de datos original, ya que 3 componentes tenían valores propios superiores a 1,0. Por lo tanto, se observó una clara separación de la mayor parte de las frutas tropicales estudiadas.

Las ecuaciones de los 3 componentes seleccionados fueron los siguientes:

Componente 1: $0,5154 * \text{Fósforo} + 0,1481 * \text{Calcio} + 0,4993 * \text{Sodio} + 0,6805 * \text{Potasio}$

Componente 2: $0,0573 * \text{Fósforo} - 0,9644 * \text{Calcio} + 0,2571 * \text{Sodio} - 0,0222 * \text{Potasio}$

Componente 3: $0,7119 * \text{Fósforo} - 0,1410 * \text{Calcio} - 0,6879 * \text{Sodio} - 0,0037 * \text{Potasio}$

donde los valores de las variables en las ecuaciones fueron normalizadas restando sus medias y dividiendo por sus desviaciones estándar.

El mismo procedimiento se repitió con los aguacates, ya que se estudiaron 2 variedades y se obtuvieron sólo claras diferencias en el contenido de fósforo y calcio. El análisis de conglomerados, (gráfico 2A de la **Figura 50.**) mostró una agrupación clara de ambas variedades, aunque dos muestras *Bacon* y una *Hass* se agruparon de forma incorrecta.

Los datos fueron revisados debido a esos valores atípicos, pero no se retiraron muestras. Por lo tanto, el PCA se llevó a cabo con todas las muestras. Como se representa en la imagen 2B de la **Figura 50.** se obtuvo una clara distinción entre ambos tipos de aguacates, aunque seguían presentes algunos solapamientos.

En este modelo se seleccionaron de nuevo 3 componentes, que explica un 85,4% de la variabilidad. Las ecuaciones obtenidas fueron las siguientes:

Componente 1: $0,6029 * \text{Fósforo} - 0,5756 * \text{Calcio} - 0,1361 * \text{Sodio} + 0,5354 * \text{Potasio}$

Componente 2: $-0,2583 * \text{Fósforo} - 0,4804 * \text{Calcio} + 0,8380 * \text{Sodio} - 0,0124 * \text{Potasio}$

Componente 3: $-0,5386 * \text{Fósforo} + 0,2041 * \text{Calcio} - 0,0370 * \text{Sodio} + 0,8165 * \text{Potasio}$

Figura 50 . Análisis multivariante de los minerales en aguacate.

5.4. Antioxidantes

5.4.1. COMPUESTOS FENÓLICOS

5.4.1.1. Polifenoles totales

Los compuestos fenólicos son muy importantes como constituyentes de las plantas debido a su habilidad para secuestrar radicales libres, que está relacionada con la presencia del grupo hidroxilo (Morillas-Ruiz et al., 2012). El método de Folin-Ciocalteu, cuyo fundamento está sustentado en una reacción de óxido-reducción, es el método más utilizado para medir la capacidad antioxidante en función del contenido de polifenoles totales en los productos vegetales (Prior et al., 2005), sin embargo hay que tener en cuenta que el reactivo utilizado es capaz de reaccionar mediante una reacción redox con muchos otros compuestos que integran la muestra alimenticia, por eso la utilidad de éste método para determinar la capacidad antioxidante de los alimentos debe ser completada con otros métodos (ver apartado 5.3.2.).

Las cantidad de polifenoles totales en las muestras nacionales, se expresaron como mg de ácido gálico (GA) por gramo de fruta y se muestran en la **Tabla 17**.

Nombre científico de la especie	Familia	Nombre común	Polifenoles Totales
			Media \pm DS
<i>Annona cherimola</i> Mill.	Anonaceae	Chirimoya	1,443 \pm 0,381
<i>Persea americana</i> Mill	Lauraceae	Aguacate	0,310 \pm 0,101
var <i>Hass</i>			0,336 \pm 0,118
var <i>Bacon</i>			0,285 \pm 0,061
<i>Actinidia deliciosa</i> cv	Actinidiaceae		
Hayward		Kiwi	0,384 \pm 0,052
<i>Mangifera indica</i> L.	Anacardeaceae	Mango	0,377 \pm 0,104
<i>Carica papaya</i> L.	Caricaceae	Papaya	0,322 \pm 0,121
<i>Diospyros kaki</i> L.	Ebanaceae	Caqui	2,463 \pm 2,631
<i>Averrhoa carambola</i> L.	Oxalidaceae	Carambola	1,074 \pm 0,297

Tabla 17. Contenido de polifenoles totales en fruta tropical nacional, cultivada en la costa de Granada-Málaga (mg GA/g fruta fresca).

Nombre científico de la especie	Familia	Nombre común	Polifenoles Totales
			Media \pm DS
<i>Annona cherimola</i> Mill.	Anonaceae	Chirimoya	1,031 \pm 0,412
<i>Persea americana</i> Mill	Lauraceae	Aguacate	3,350 \pm 0,200
<i>Actinidia deliciosa</i> cv Hayward	Actinidiaceae	Kiwi	0,345 \pm 0,060
<i>Mangifera indica</i> L.	Anacardeaceae	Mango	0,402 \pm 0,026
<i>Carica papaya</i> L.	Caricaceae	Papaya	0,245 \pm 0,107
<i>Diospyros kaki</i> L.	Ebanaceae	Caqui	1,021 \pm 0,288
<i>Averrhoa carambola</i> L.	Oxalidaceae	Carambola	1,169 \pm 0,242

Tabla 18. Contenido polifenoles totales en fruta tropical no-nacional, comerciada no-nacionalmente (mg GA/g fruta fresca).

Todas las frutas tropicales evaluadas contienen compuestos fenólicos en un rango de 0,285 \pm 0,061 a 2,463 \pm 2,631 mg/g fruta, para el aguacate y el caqui respectivamente.

Los valores más altos los encontramos en caqui (2,463 \pm 2,631 mg/g), chirimoya (1,443 \pm 0,381 mg/g) y carambola (1,074 \pm 0,297 mg/g) (**Tabla 17.**) Estos elevados valores de polifenoles totales pueden deberse al alto contenido en vitamina C y provitamina A o betacaroteno de estas frutas (Illescas et al., 2008). Las demás muestras nacionales tienen una media de 0,335 \pm 0,0386 mg/g, que van del 0,285 \pm 0,061 mg/g, del aguacate var *Bacon*, al 0,384 \pm 0,052 mg/g del kiwi.

Las determinaciones de polifenoles totales en las muestras no-nacionales, se expresaron como mg de ácido gálico por gramo de fruta fresca y se muestran en la **Tabla 18.** En estos datos destaca el valor del aguacate que supera al valor nacional diez veces (3,350 \pm 0,200 mg/g). Las demás muestras siguen la misma tendencia que las frutas nacionales, valores más altos para carambola (1,169 \pm 0,242 mg/g), chirimoya (1,031 \pm 0,412 mg/g) y caqui (1,021 \pm 0,288 mg/g); valores más bajos para las demás: mango (0,402 \pm 0,026 mg/g), kiwi (0,345 \pm 0,060 mg/g) y papaya (0,245 \pm 0,107 mg/g).

En comparación con datos aportados por estudios anteriores, encontramos que nuestros datos son menores en muchos de los casos. Así el kiwi, tanto nacional como no-nacional, no supera a los valores analizados por Ock et al. (2005), Mahattanatawee et al. (2006) y Morillas-Ruiz et al. (2012).

Para caqui, encontramos que la cifra no-nacional es similar a la aportada por Fei et al. (2013), pero la nacional supera dicho dato.

Nuestros datos para chirimoya también es menor al referenciado por Vasco et al. (2008); sin embargo queda muy por encima de los valores aportados por otros autores (Lako et al., 2007; Albuquerque et al., 2016).

Papaya y mango no superan a los datos aportados por Morillas-Ruiz et al. (2012), si no que nuestros valores apenas representan un tercio de los mismos. Sin embargo Lim et al., (2007) encuentra para la papaya un valor menor al nuestro.

La carambola, sí se aproxima a datos encontrados en por Morillas-Ruiz et al. (2012). Clerici et al. (2011) aporta mayores cantidades de polifenoles totales para esta fruta. En el caso del aguacate, estudios donde se observa la diferencia en la cantidad de polifenoles totales según la polaridad del líquido utilizado en la extracción, se observa que en aquellos donde se extrajo con fracciones hidrosolubles utilizando acetona, metanol y/o agua, fue mayor que cuando se utilizó hexano (Gorinstein et al., 2010). En nuestro caso la extracción da un valor mucho menor a los que podrían esperarse por la naturaleza de los líquidos de extracción (metanol: agua y acetona: agua) pudiendo ser debido al tratamiento previo de liofilización de la muestra.

En el análisis estadístico de la varianza (ANOVA) para los datos nacionales de polifenoles totales, encontramos que no existe diferencia significativa ($p < 0,05$) dentro de los datos de cada fruta, sin embargo sí existe diferencia entre los datos de las diferentes frutas.

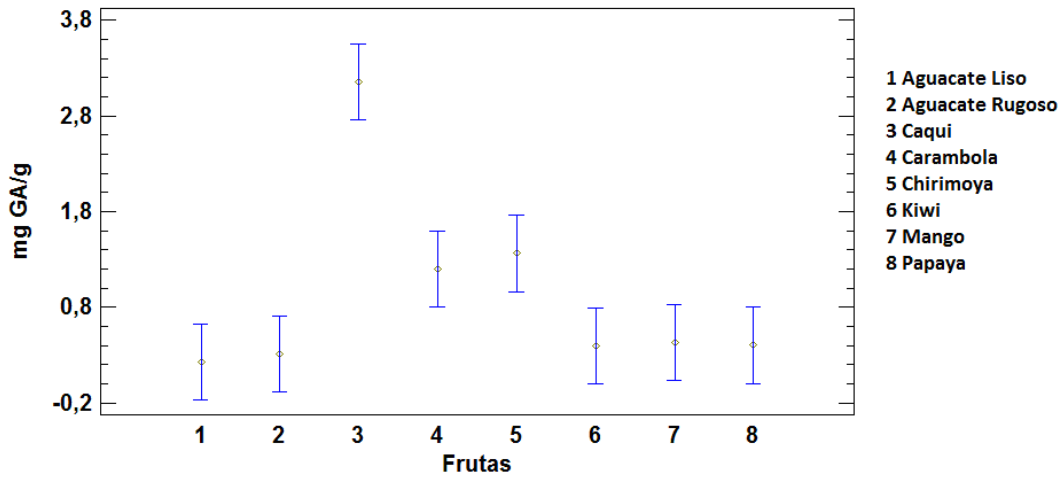


Figura 51. ANOVA de mg GA/g de las frutas estudiadas.

Como se puede apreciar en la **Figura 51**, de manera gráfica, existen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre el caqui y el resto de las frutas, y no existen diferencias entre las variedades de aguacate entre sí, entre carambola y chirimoya. Tampoco entre kiwi, mango y papaya.

El coeficiente de correlación de Pearson (r -valores) entre las cantidades de polifenoles totales de los frutos nacionales-no-nacionales se describe en la **Tabla 19**.

	Aguacate Liso	Aguacate Rugoso	Caqui	Carambola	Chirimoya	Kiwi	Mango
Aguacate Liso		0,091 0,669	-0,0785 0,7155	-0,509 0,0111*	-0,0129 0,9521	0,1829 0,3923	0,1001 0,6415
Aguacate Rugoso	0,091 0,669		-0,3482 0,0955	-0,0483 0,8226	-0,0665 0,7575	0,0494 0,8187	-0,2193 0,3032
Caqui	-0,078 0,715	-0,348 0,0955		0,1157 0,5903	-0,1979 0,354	0,0032 0,9883	-0,1811 0,397
Carambola	-0,50 0,011*	-0,0483 0,8226	0,1157 0,5903		-0,0369 0,8642	0,2214 0,2986	0,0328 0,8791
Chirimoya	-0,012 0,952	-0,0665 0,7575	-0,1979 0,354	-0,0369 0,8642		0,2738 0,1955	0,0898 0,6764
Kiwi	-0,182 0,392	0,0494 0,8187	0,0032 0,9883	0,2214 0,2986	0,2738 0,1955		0,1954 0,3601
Mango	0,100 0,641	-0,2193 0,3032	-0,1811 0,397	0,0328 0,8791	0,0898 0,6764	0,1954 0,3601	
Papaya	-0,152 0,477	-0,5586 0,004*	0,1482 0,4896	0,0482 0,823	-0,2318 0,2758	0,0368 0,8646	0,0939 0,6626

Tabla 19. Correlación del coeficiente de Pearson (r -value) entre las cantidades de polifenoles totales de las frutas tropicales seleccionadas.

En el estudio de la correlación con los distintos tipos de frutas, se observó correlación significativa en caqui ($r=0,115$), carambola ($r= 0,221$), chirimoya ($r=0,273$), kiwi ($r=0,195$) y papaya ($r=0,148$). En el diagrama de dispersión se puede observar más gráficamente estas diferencias (**Figura 52.**).

Los pares de frutas que mostraron valores de p por debajo de 0,05 y por tanto tienen diferencias significativas fueron: aguacate liso-carambola y aguacate rugoso-papaya.

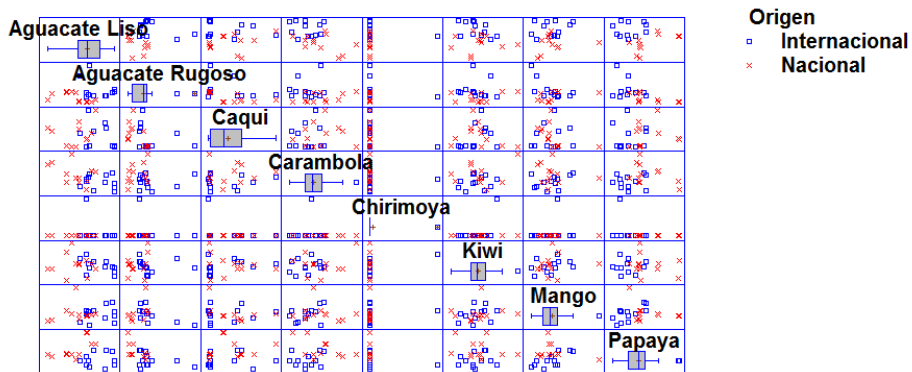


Figura 52. Diagrama de dispersión de los polifenoles totales de frutas tropicales.

5.4.1.2. Polifenoles individuales

Se llevó a cabo la cuantificación de 14 polifenoles, en la pulpa triturada de 7 frutas tropicales cultivadas en la zona de la Costa Tropical de Granada-Málaga. Las especies fenólicas analizadas por UPLC/Q-TOF fueron 5 ácidos hidroxicinámicos (ácido cafeico, ácido ferúlico, ácido sinápico, ácido p-cumárico y ácido clorogénico); 7 ácidos hidroxibenzoicos (ácido gálico, ácido vanílico, ácido elágico, ácido p-hidroxibenzoico, ácido protocatéquico, pirogaliol y ácido 3,5-dimetoxibenzoico). Estos fueron las especies fenólicas analizadas pertenecientes al grupo químico no-flavonoides, del grupo químico de flavonoides se analizaron 2 especies, la quercetina (dentro del grupo de flavonoles) y la naringenina (dentro del grupo de flavanonas).

En el Anexo III podemos ver de forma detallada la cantidad de cada polifenol en las diferentes muestras.

En la **Figura 53.** vemos un cromatograma tipo de los obtenidos para los diferentes patrones. En la **Figura 54.** vemos un cromatograma tipo de los obtenidos para las diferentes muestras, este ejemplo es el del mango.

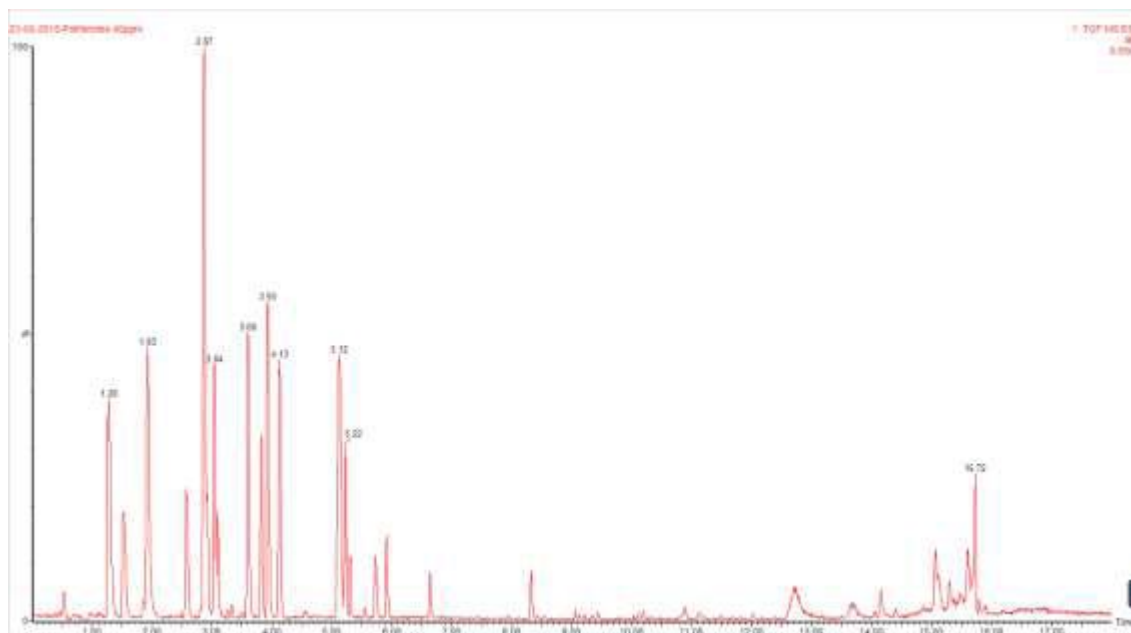


Figura 53. Espectro de masas de los patrones para polifenoles individuales.

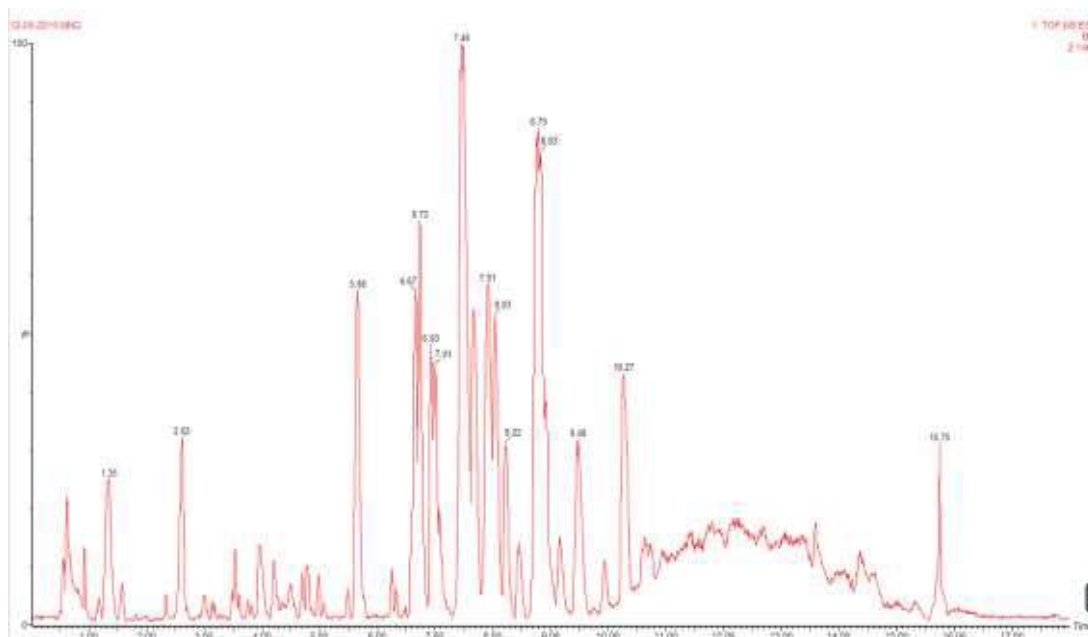
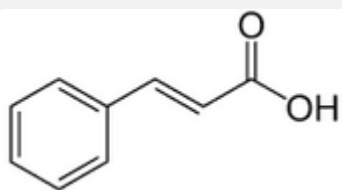


Figura 54. Espectro ejemplo de muestra de mango.

Ácidos Hidroxicinámicos



Los ácidos cinámicos pueden encontrarse combinados con moléculas de azúcar o de hidroxiácidos (quínico o tartárico). Su doble enlace hace que puedan encontrarse en dos formas isoméricas, de las cuales la trans es la más estable. La variabilidad con la que se presentan es muy grande, observando grandes diferencias entre estudios (Spinola et al., 2015).

En general los datos obtenidos para nuestras muestras para este grupo de fenoles es más bajo al encontrado en bibliografía (Latocha et al., 2010; Rinaldo et al., 2010; Abellán et al., 2010). Este grupo puede aparecer en una cantidad de 5-100 mg/ 100 g de fruta fresca en una amplia gama de frutas y hortalizas (Macheix et al., 1990).

El **ácido cafeico** fue el ácido hidroxicinámico que apareció en más frutas de las analizadas. Salvo en pitaya y paraguaya se cuantificó en las demás en un rango de $8,53E-03 \pm 0,001$ mg/100 g de papaya y $1,98E-01 \pm 0,011$ mg/100 g de chirimoya. Este polifenol de capacidad antioxidante muy superior a otros polifenoles como el ácido cumárico o ferúlico, también demuestra poseer un poder reductor más elevado que otros antioxidantes naturales y artificiales tales como BHA (Butilhidroxianisol), BHT (Butilhidroxitolueno), α -tocoferol (Gülçin et al., 2006).

El segundo más abundante en las frutas fue el **ácido ferúlico**, que apareció en 4 de las 7 frutas analizadas. Se determinó en un rango de $5,48E-02 \pm 0,002$ mg/100 g en el mango hasta un $2,84E-01 \pm 0,022$ mg/100 g en la carambola.

El ácido ferúlico es un antioxidante natural abundante en las paredes celulares de las plantas y se encuentra comúnmente en frutas y verduras (Buranov et al., 2009; Zhao et al., 2008). Se han descrito muchas funciones fisiológicas, incluyendo antimicrobianas, anti-inflamatorias, anti-trombosis, y anticancerígenas (Merlin et al., 2012; Ou et al., 2004); sin embargo presenta baja solubilidad en soluciones acuosas y en presencia de

la luz sufre isomerización trans-cis, con la formación de algunos productos de descomposición (Mota et al., 2008; Noubigh et al., 2007; Olga et al., 2015).

En otro estudio de Singh et al., 2004 se comprobó el efecto tanto antibacteriano como antifúngico del ácido cafeico y el ferúlico.

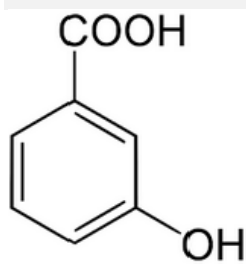
El **ácido clorogénico** tan sólo se pudo cuantificar en paraguaya ($4,84E-02 \pm 0,001$ mg/100 g fruta). Este polifenol está formado por esterificación de ácidos cafeico y quínico, es uno de los más abundantes polifenoles en la dieta humana (Lafay et al., 2006). Según Dos Santos et al., (2006), este polifenol presentó actividad antiinflamatoria, anticancerígena y antinociceptiva en ratas, lo que demuestra que presenta actividad antioxidante importante (Farah et al., 2008; Lafay et al., 2008).

El **ácido sinápico** se identificó en kiwi y papaya ($3,49E-02 \pm 0,002$ y $3,98E-02 \pm 0,001$ mg/100 g de fruta, respectivamente). En un estudio reciente de Zare et al., (2015) se demostró que tiene potencial como neuroprotector en la enfermedad de Parkinson en ratas (Silambarasan et al., 2015).

El ácido **p-cumárico** se identificó en tres frutas: carambola, chirimoya y mango ($4,00E-01 \pm 0,020$; $3,54E-01 \pm 0,031$ y $2,42E-02 \pm 0,002$ mg/100 g de fruta, respectivamente). Este polifenol desempeña un papel importante utilizándose como sustrato para determinar la actividad de la enzima colesterol-esterasa (Planutis et al., 1986)

Las frutas más ricas en estos polifenoles analizados son la carambola y la chirimoya con 0,821 y 0,791 mg/100 g de fruta fresca, respectivamente. De acuerdo a Macheix et al., (1990) que establece el rango de 5-100 mg/100 g de fruta fresca como lo habitual, con sólo el análisis de estos ácidos hidroxycinámicos ninguna de las frutas entra en él.

Ácidos Hidroxibenzoicos



El **ácido gálico** fue el único polifenol cuantificado en todas las frutas analizadas como se comentó anteriormente en un rango de $3,41E-01 \pm 0,008$ mg/100 g fruta en la papaya y $7,99E+00 \pm 0,585$ mg/100 g fruta en el kiwi. Este polifenol se encuentra en una amplia gama de frutas y hortalizas en un rango de 0,5 – 15 mg/100 g de fruta fresca según Macheix et al. (1990), por lo tanto dentro de la heterogeneidad de nuestras muestras todas ellas presentan una cantidad considerable dentro de este rango.

Se ha demostrado que el ácido gálico es el principal compuesto fenólico que se encuentra en el mango (Kim et al., 2007 y Robles-Sánchez et al., 2007); en nuestras muestras el mango contiene $4,86E-01 \pm 0,047$ mg/100 g de fruta, que si bien sólo supera en cantidad de este polifenol a la papaya en nuestras distintas frutas analizadas, de los polifenoles cuantificados en el mango el gálico es el mayoritario. Kim et al., (2009) observó que tras 4 días de almacenamiento, el ácido gálico en el mango permanece prácticamente inalterado.

Hay varios estudios sobre la acción anticancerígena del ácido gálico. Estudios in vitro han demostrado una gran eficacia contra el cáncer de próstata humano (Ji et al., 2009; Saxena et al., 2008) y efecto selectivo de muerte celular en células cancerígenas, así como fortalecimiento de la barrera de la mucosa gástrica en cáncer a nivel digestivo (Singh et al., 2004).

El **ácido protocatéquico** se identificó sólo en carambola $1,92E-01 \pm 0,010$ mg/100 g fruta. Tiene un efecto antiproliferativo sobre células HL-60 (utilizadas en el estudio de leucemia) induciendo apoptosis en las mismas (Tseng et al., 2000).

El **ácido vanílico** se identificó en carambola y paraguaya ($1,68E-01 \pm 0,002$ y $1,21E-01 \pm 0,002$ mg/100 g de fruta, respectivamente. Es un compuesto fenólico

Resultados y discusión

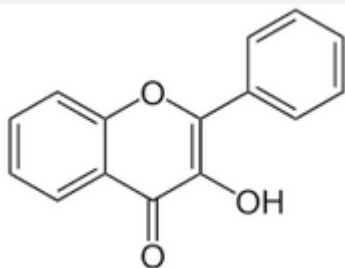
común que se encuentra en las hierbas o raíces utilizadas como medicina en China (Zheng et al., 2001).

El **ácido elágico** se identificó en carambola, pitaya y paraguayana ($7,43E-01 \pm 0,067$, $1,48E-01 \pm 0,001$ y $1,50E-01 \pm 0,241$ mg/100 g de fruta, respectivamente). Es un compuesto fenólico presente en algunas frutas, frutos secos, semillas y bayas, principalmente fresas y frambuesas. En varios estudios muestran sus actividades antioxidantes, estrogénica y/o antiestrogénica, antiinflamatoria, antimicrobiana y efectos prebióticos (Landete, 2011).

El **ácido p-hidroxibenzoico** se identificó en tres frutas, carambola, kiwi y mango ($8,17E-01 \pm 0,090$; $3,76E-01 \pm 0,009$ y $7,55E-03 \pm 0,003$ mg/100 g de fruta, respectivamente).

El kiwi fue la fruta con mayor cantidad de ácidos hidroxibenzoicos en comparación con las demás muestras analizadas (8,4561 mg/100 g de fruta). De acuerdo a Macheix et al., (1990) que establece el rango de ácidos hidroxibenzoicos en frutas y hortalizas entre 0,5-15 mg /100 g de fruta, con el análisis de estos ácidos salvo la papaya todas las frutas entran dentro del rango.

Flavonoles



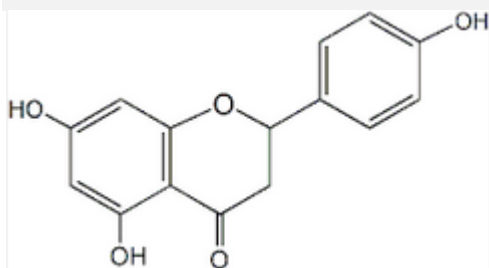
La **quercetina** se cuantificó en todas las frutas a excepción de en la chirimoya. Estuvo en un rango de $1,86E-03 \pm 0,001$ mg/100 g de fruta del mango, hasta un $1,45E-02 \pm 0,0012$ mg/100 g de fruta de la papaya.

Según Macheix et al., (1990) el rango habitual de flavonoles es de 0,5-25 mg/100 g de fruta. Con lo cual cabe esperar que estas frutas tuvieran otros flavonoles en su composición química.

El mango tiene en su composición polifenólica quercetina como se observa en diversos estudios (Ajila et al., 2010; Rinaldo et al., 2010; Abellán et al., 2010; Oliveira, 2012). En todos ellos se muestran valores bajos en torno al 0,15 mg/100 g de fruta.

Lako et al., (2007) cuantifica para el grupo de los flavonoles en papaya la cantidad de 9 mg/100 g de fruta. La papaya es, en comparación con otras frutas tropicales (Rinaldo et al., 2010) la más rica en este grupo de polifenoles.

Flavanonas



La **naringenina** se identificó y cuantificó en cuatro de las frutas analizadas, en un rango de $2,01E-03 \pm 0,002$ mg/100 g de fruta para el mango, hasta $4,20E-03 \pm 0,012$ mg/100 g de fruta para la paraguaya. Las otras dos frutas fueron chirimoya y carambola ($2,06E-03 \pm 0,018$ y $3,75E-03 \pm 0,002$ mg/100 g de fruta, respectivamente).

Según Macheix et al., (1990) el rango normal para las flavanonas es de 25 a 600 mg/100 g de frutas, y este polifenol se encuentra principalmente en cítricos. Con lo cual, nos llama la atención que siendo el kiwi una de las frutas con ácido cítrico más alto (ver apartado 5.2), este polifenol no haya sido detectado.

Resultados y discusión

Se realizó un análisis unidireccional de la varianza, (ANOVA) para ver si existían diferencias entre los distintos polifenoles que se cuantificaron en cada una de las frutas analizadas.

En la **carambola**, al realizar el ANOVA, sí existieron diferencias estadísticamente significativas entre los diferentes ácidos cuantificados, no siendo así entre los datos de cada una de las muestras. Aplicando el procedimiento de comparación múltiple para determinar qué medias son significativamente diferentes entre sí, encontramos que hay 17 pares que muestran diferencias estadísticamente significativas en el nivel de confianza del 95 %, se observó que en todos los pares que incluyen al ácido gálico a excepción del par ácido gálico-ácido p-hidroxibenzoico, existían dichas diferencias significativas. Del mismo modo los pares del ácido p-hidroxibenzoico con los demás polifenoles a excepción de, como dijimos, el ácido gálico existen diferencias significativas. Entre los demás ácidos cuantificados para la carambola no existían diferencias estadísticamente significativas al hacer el análisis de comparación múltiple (**Figura 55**).

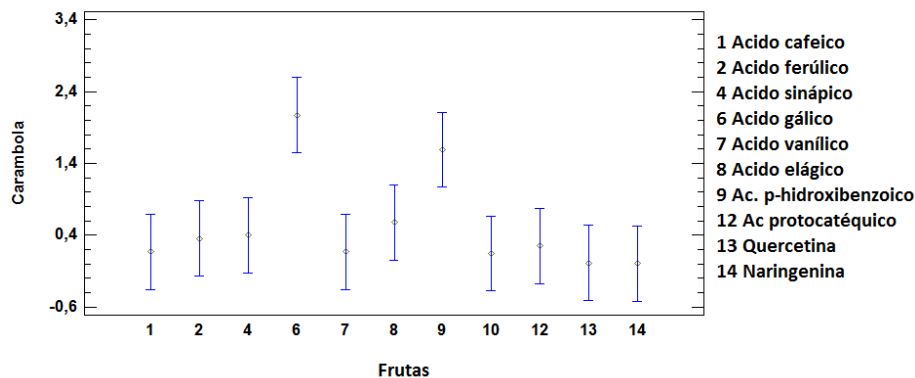


Figura 55. ANOVA de los polifenoles individuales en mg/100 g fruta carambola.

Con respecto a la **chirimoya** en el análisis unidireccional de la varianza, (ANOVA) también se apreciaron diferencias entre los polifenoles, no siendo así dentro de los datos de un mismo polifenol.

Aplicando el procedimiento de comparación múltiple para determinar qué medias son significativamente diferentes entre sí, encontramos que hay 4 pares que muestran diferencias estadísticamente significativas en el nivel de confianza del 95 %.

Dichas diferencias estadísticamente significativas encontradas entre los polifenoles de la chirimoya, como se muestra en la Figura 56. se hallan entre el ácido gálico y todas las demás frutas. Entre éstas no existen diferencias estadísticamente significativas (Figura 56).

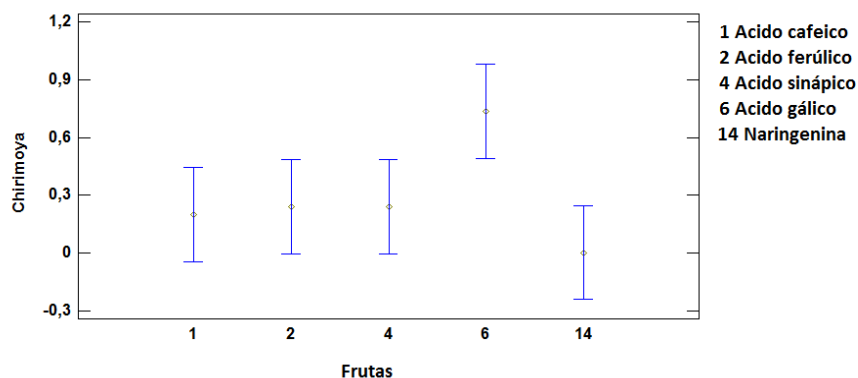


Figura 56. ANOVA de los polifenoles individuales en mg/100 g fruta chirimoya.

En el kiwi el análisis unidireccional de la varianza, (ANOVA) también mostró diferencias entre los polifenoles, no siendo así dentro de los datos de un mismo polifenol. Aplicando el procedimiento de comparación múltiple para determinar qué medias son significativamente diferentes entre sí, encontramos que hay 6 pares que muestran diferencias estadísticamente significativas en el nivel de confianza del 95 %. Las diferencias estadísticamente significativa encontradas entre los polifenoles del kiwi se dieron cuando el acido gálico se comparaba con los otros polifenoles identificados en esta fruta. Entre los demás polifenoles cuantificados no existieron diferencias estadísticamente significativas (Figura 57).

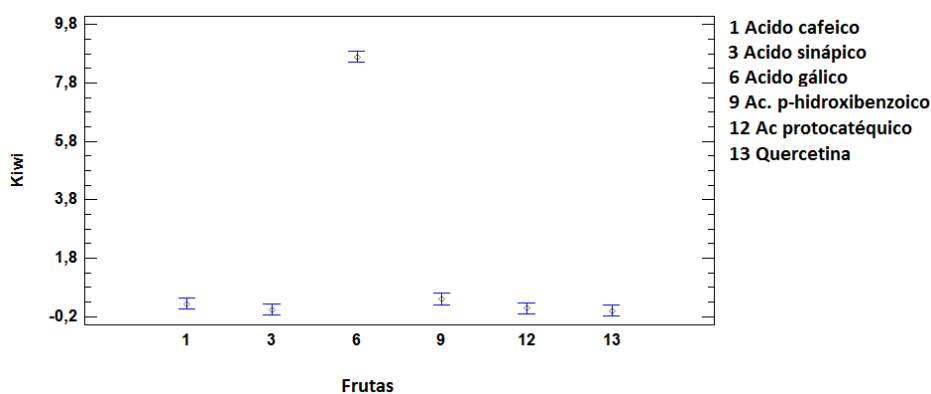


Figura 57. ANOVA de los polifenoles individuales en mg/100 g fruta kiwi.

Resultados y discusión

En el **mango** el análisis unidireccional de la varianza, (ANOVA) también mostró diferencias entre los polifenoles, no siendo así dentro de los datos de un mismo polifenol.

Aplicando el procedimiento de comparación múltiple para determinar qué medias son significativamente diferentes entre sí, encontramos que hay 7 pares que muestran diferencias estadísticamente significativas en el nivel de confianza del 95 %. Las diferencias estadísticamente significativa encontradas entre los polifenoles del mango se observan al comparar ácido gálico con cualquiera de los otros polifenoles cuantificados en esta muestra. Entre los demás polifenoles analizados no existen diferencias estadísticamente significativas (**Figura 58**).

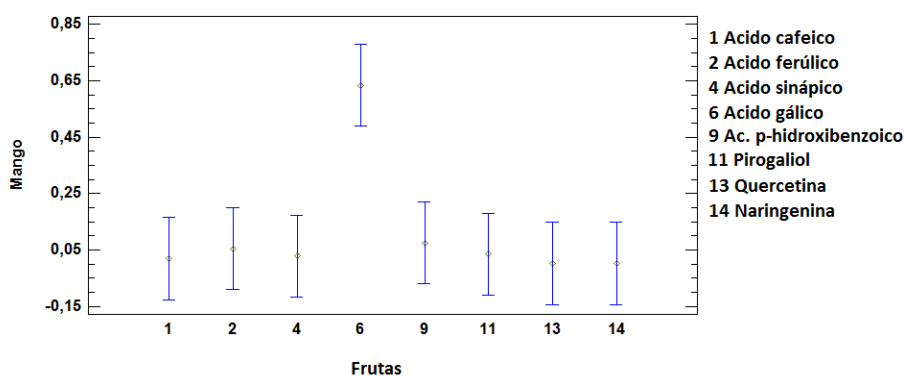


Figura 58. ANOVA de los polifenoles individuales en mg/100 g fruta mango.

En el análisis unidireccional de la varianza, (ANOVA), llevado a cabo para la muestra **papaya** se observaron diferencias entre los polifenoles, no siendo así dentro de los datos de un mismo polifenol.

Aplicando el procedimiento de comparación múltiple para determinar qué medias son significativamente diferentes entre sí, encontramos que hay 3 pares que muestran diferencias estadísticamente significativas en el nivel de confianza del 95 %. Las diferencias estadísticamente significativa encontradas entre los polifenoles cuantificados en la papaya, fueron entre el ácido gálico y todas los demás polifenoles cuantificados en esta muestra. Entre los ácidos cafeico, sinápico y la quercetina no existieron diferencias estadísticamente significativas (**Figura 59**).

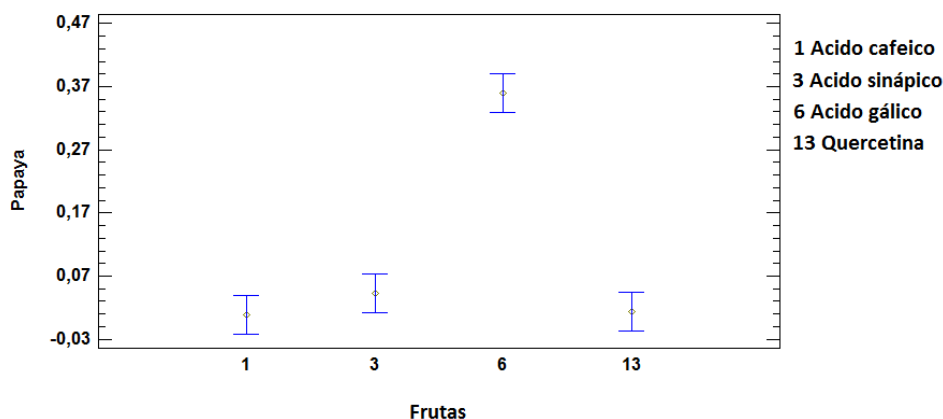


Figura 59. ANOVA de los polifenoles individuales en mg/100 g fruta papaya.

Con respecto a la **pitaya**, en el análisis unidireccional de la varianza, (ANOVA), llevado se observaron también diferencias entre los polifenoles, no siendo así dentro de los datos de un mismo polifenol.

Aplicando el procedimiento de comparación múltiple para determinar qué medias son significativamente diferentes entre sí, encontramos que hay 4 pares que muestran diferencias estadísticamente significativas en el nivel de confianza del 95 %. Las diferencias estadísticamente significativa encontradas entre los polifenoles cuantificados en la pitaya, fueron entre todos los pares que formaba el ácido gálico con los demás polifenoles cuantificados. Entre los ácidos cafeico, sinápico y la quercetina no existieron diferencias estadísticamente significativas (**Figura 60**).

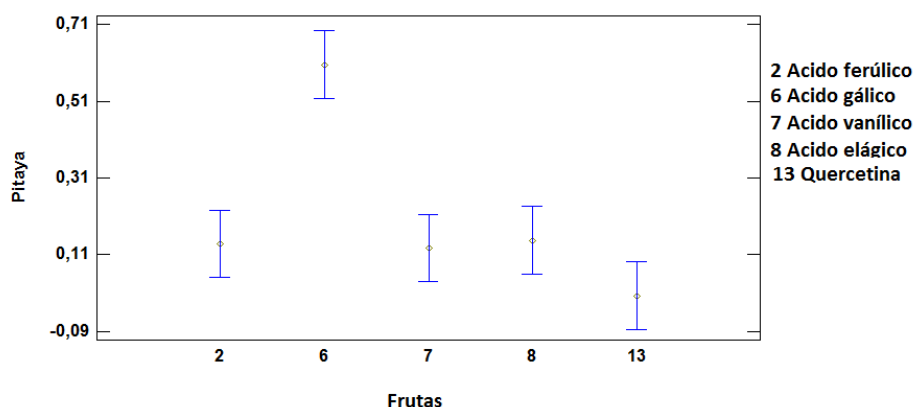


Figura 60. ANOVA de los polifenoles individuales en mg/100 g fruta pitaya.

Por último en el caso de la **paraguaya** en el análisis unidireccional de la varianza, (ANOVA), llevado se observaron también diferencias entre los polifenoles, no siendo así dentro de los datos de un mismo polifenol.

Aplicando el procedimiento de comparación múltiple para determinar qué medias son significativamente diferentes entre sí, encontramos que hay 5 pares que muestran diferencias estadísticamente significativas en el nivel de confianza del 95 %. Las diferencias estadísticamente significativa encontradas entre los polifenoles cuantificados en la paraguaya fueron entre todos los pares que formaba el ácido gálico con los demás polifenoles cuantificados, no siendo así entre los pares que formaban los demás polifenoles (**Figura 61**).

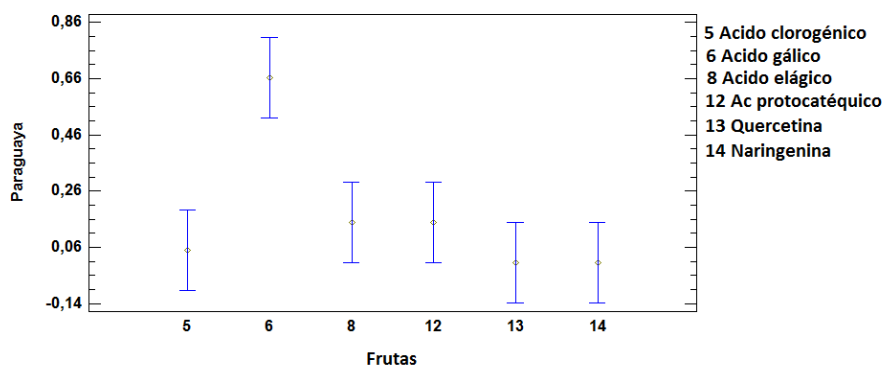


Figura 61. ANOVA de los polifenoles individuales en mg/100 g fruta paraguaya.

El ácido gálico ha sido el polifenol hidroxibenzoico de los 14 analizados que se ha cuantificado en todas las frutas y en cantidades más altas, dando como hemos visto diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) con los demás polifenoles cuantificados en todas las muestras. El rango en el que se han movido estos datos están dentro del rango de $3,41E-01 \pm 0,008$ mg/100 g en la papaya y $7,99E+00 \pm 0,585$ mg/100 g en el kiwi. El ácido gálico puede ejercer efectos especialmente importantes para la salud a través de su potencial anticancerígeno (De'corde et al., 2008) y cardioprotector (Priscila y Prince, 2009).

Agrupando los polifenoles en no-flavonoideos (ácidos hidroxicinámicos y ácidos hidroxibenzoicos) y flavonoideos (flavonoles y flavanonas), se realizó el cálculo del coeficiente de correlación relevante (Correlación lineal de Pearson) en el $p < 0,05$ nivel de confianza para ver si existían diferencias entre las distintas frutas.

En este análisis encontramos que las diferencias estadísticamente significativas encontradas entre los polifenoles cuantificados en las distintas frutas, se encontraban en los siguientes pares: carambola-chirimoya; carambola-papaya; chirimoya-papaya; chirimoya-paraguaya; kiwi-pitaya; mango-papaya y papaya-paraguaya (**Tabla 20.**)

	Carambola	Chirimoya	Kiwi	Mango	Papaya	Pitaya	Paraguaya
Carambola		0,8866	0,1630	0,4993	0,6753	0,3087	0,4775
		0,0001*	0,5946	0,0824	0,0113*	0,3048	0,0989
Chirimoya	0,8866		-0,0233	0,2208	0,6034	0,1032	0,5582
	0,0001*		0,9397	0,4684	0,0290*	0,7374	0,0474*
Kiwi	0,1630	-0,0233		0,0114	-0,1143	0,6354	-0,1535
	0,5946	0,9397		0,9704	0,7100	0,0196*	0,6166
Mango	0,4993	0,2208	0,0114		0,6770	0,0868	0,2793
	0,0824	0,4684	0,9704		0,0110*	0,7779	0,3555
Papaya	0,6753	0,6034	-0,1143	0,6770		-0,0777	0,8609
	0,0113*	0,0290*	0,7100	0,0110*		0,8007	0,0002*
Pitaya	0,3087	0,1032	0,6354	0,0868	-0,0777		-0,1096
	0,3048	0,7374	0,0196*	0,7779	0,8007		0,7215
Paraguaya	0,4775	0,5582	-0,1535	0,2793	0,8609	-0,1096	
	0,0989	0,0474*	0,6166	0,3555	0,0002*	0,7215	

* $p < 0,05$

Tabla 20. Correlaciones entre polifenoles no-flavonoides y flavonoides en las distintas muestras.

Resultados y discusión

En general la carambola fue la fruta más rica en los polifenoles analizados. Salvo ácido sinápico, ácido clorogénico y pirogalol, los demás polifenoles analizados fueron cuantificados en esta fruta, dentro del rango de $0,0038 \pm 0,002$ mg/100 g fruta fresca de la naringenina, a $1,48E+00 \pm 0,230$ mg/100 g fruta fresca del ácido gálico. Según Bonaventure (1999), García-Alonso et al. (2004) y Melo et al. (2008), esta fruta tiene 5,51 mg/100 g de fruta de polifenoles. Según nuestros datos el total de los polifenoles identificados y cuantificados es de 4,60 mg/ 100 g de fruta. El resto podrían ser gallotaninos y flavanoles como la catequina o epicatequina que también han sido identificadas en esta fruta en estudios anteriores (Shui et al., 2006). Los compuestos fenólicos principales en carambola son el ácido ascórbico y los carotenos (Tello et al., 2002, Clerici et al., 2011).

Dentro del grupo de ácidos hidroxicinámicos las frutas más ricas en estos polifenoles fueron la carambola y la chirimoya; el kiwi fue la fruta con mayor cantidad de ácidos hidroxibenzoico en comparación con las demás muestras analizadas. En el kiwi los compuestos que se encuentran en mayor cantidad son flavanoles y alcaloides (Muñoz et al., 2007).

La papaya es, en comparación con otras frutas tropicales (Rinaldo et al., 2010) la más rica en quercetina. Esto está de acuerdo con bibliografía donde Muñoz et al, (2007) afirma que los compuestos fenólicos principales en papaya son los flavonoles, además de taninos y carotenoides.

5.4.2. CAPACIDAD ANTIOXIDANTE

Dada la naturaleza hidrofílica y lipofílica de los componentes antioxidantes presentes en los frutos tropicales, varios autores proponen utilizar varios métodos para evaluar correctamente la capacidad antioxidantes de estos frutos (Prior et al., 2005; Huang et al., 2005). Nosotros llevamos a cabo tres métodos ABTS, DPPH, FRAP y el ensayo de fenoles totales, Método de Folin-Ciocalteu (ver apartado 5.3.1.1.).

5.4.2.1. Método ABTS

Los resultados obtenidos para las frutas tropicales nacionales, expresados como mmoles de TEAC por gramo de fruta, se muestran en la **Tabla 21**.

Fruta	ABTS	DPPH	FRAP
	Media \pm DS	Media \pm DS	Media \pm DS
Chirimoya	25,95 \pm 7,12	3,89 \pm 1,16	14,54 \pm 4,87
Aguacate	2,15 \pm 2,88	4,62 \pm 2,24	4,25 \pm 1,88
var. <i>Hass</i>	2,27 \pm 2,88	3,82 \pm 0,99	2,85 \pm 2,65
var. <i>Bacon</i>	1,86 \pm 1,19	6,48 \pm 3,60	6,09 \pm 3,44
Kiwi	5,16 \pm 0,84	8,48 \pm 2,15	5,12 \pm 1,50
Mango	6,37 \pm 3,48	0,67 \pm 2,40	7,21 \pm 2,29
Papaya	5,14 \pm 0,61	14,16 \pm 2,40	6,70 \pm 2,80
Caqui	40,90 \pm 1,71	228,71 \pm 1,10	34,97 \pm 2,85
Carambola	10,28 \pm 0,42	13,81 \pm 5,82	7,78 \pm 1,32

Tabla 21. Capacidad antioxidante de frutas tropical nacional, cultivada en la costa de Granada-Málaga (mmoles TEAC/g)

Fruta	ABTS	DPPH	FRAP
	Media \pm DS	Media \pm DS	Media \pm DS
Chirimoya	18,23 \pm 2,12	0,96 \pm 1,23	18,13 \pm 3,12
Aguacate	2,35 \pm 1,13	3,53 \pm 2,23	2,79 \pm 2,11
Kiwi	5,65 \pm 0,62	10,01 \pm 0,29	5,97 \pm 0,92
Mango	0,48 \pm 0,06	0,97 \pm 0,14	6,26 \pm 0,09
Papaya	3,13 \pm 0,42	10,65 \pm 1,98	4,38 \pm 2,23
Caqui	22,21 \pm 0,81	154,6 \pm 2,13	44,12 \pm 2,76
Carambola	7,18 \pm 5,08	15,69 \pm 4,51	6,14 \pm 2,66

Tabla 22. Capacidad antioxidante de fruta tropical no-nacional, comercializada internacionalmente (mmoles TEAC/g)

Todas las frutas tropicales evaluadas presentan capacidad antioxidante, algunas en mayor grado respecto a otras. Así, la actividad antioxidante de las muestras oscila entre los $1,86 \pm 1,19$ mmol/g del aguacate (variedad *Bacon*) y los $40,90 \pm 1,71$ mmol/g del caqui.

Junto al caqui, destaca por un elevado valor de capacidad antioxidante, la chirimoya con $25,95 \pm 7,12$ mmol/g. Estos elevados valores en el caqui pueden deberse a su alto contenido en vitamina C y provitamina A o betacaroteno (Illescas et al., 2008).

Los siguientes valores más elevados después de caqui y chirimoya, son carambola, kiwi y papaya (**Tabla 21.**) ($10,28 \pm 0,42$; $5,16 \pm 0,84$; $5,14 \pm 0,61$ mmoles/g, respectivamente). Al igual que el caqui, estas frutas poseen un buen contenido en vitamina C, pero su valor de betacarotenos no es tan alto como en el caqui, con lo que puede ser la razón de que su valor no sea tan elevado (Morillas-Ruiz et al., 2012).

Las determinaciones de mmoles/g por el método ABTS en las muestras no-nacionales, se muestran en la **Tabla 22**. Estos datos tiene un perfil parecido al de frutas nacionales; valores más altos para caqui y chirimoya ($22,21 \pm 0,81$ y $18,23 \pm 2,12$, mmoles/g, respectivamente), sin embargo en las frutas no-nacionales el valor más bajo lo encontramos en el mango ($0,48 \pm 0,06$ mmol/g).

El kiwi y aguacate tienen un valor similar a las nacionales ($5,65 \pm 0,62$ y $2,35 \pm 1,13$ mmoles/g) pero papaya y carambola dan valores más bajos que las fruta nacionales ($3,13 \pm 0,42$ y $7,18 \pm 5,08$ mmol/g, respectivamente).

Si consultamos datos aportados en estudios anteriores encontramos que por ejemplo la carambola presentó una capacidad antioxidante menor al aportado por otros autores (Muñoz et al., 2007; Clerici et al., 2011; Morillas-Ruiz et al., 2012). El kiwi y la papaya presentaron valores aproximados $5,16 \pm 0,84$ y $5,14 \pm 0,61$ mmoles/g, respectivamente, pero también menores a los aportados por estudios anteriores para la papaya (Zuhair et al., 2013; Morais et al, 2015) y para el kiwi (Du et al., 2009; Fei et al., 2013).

Para el caqui encontramos datos aportados por Fei et al. (2013), superiores a los determinados para nosotros tanto en fruta nacional como no-nacional.

El mango y la chirimoya también dan valores algo menores a los encontrados en bibliografía (Vasco et al. 2008) tango en nacionales como no-nacionales.

En el análisis unidireccional de la varianza (ANOVA) para los datos nacionales de los datos de capacidad antioxidante por el método ABTS, encontramos que no existe diferencia significativa ($p < 0,05$) dentro de los datos de cada fruta, sin embargo sí existe diferencia entre los datos de las diferentes fruta. Aplicando el procedimiento de comparación múltiple para determinar qué medias son significativamente diferentes entre sí, encontramos que hay 15 pares que muestran diferencias estadísticamente significativas en el nivel de confianza del 95 %. Los pares que no presentan diferencias significativas son las variedades de aguacate entre sí; ambas variedades de aguacate con kiwi, mango y papaya; estas tres frutas entre ellas y la carambola con kiwi, mango y papaya. En la **Figura 62** vemos gráficamente estas diferencias significativas.

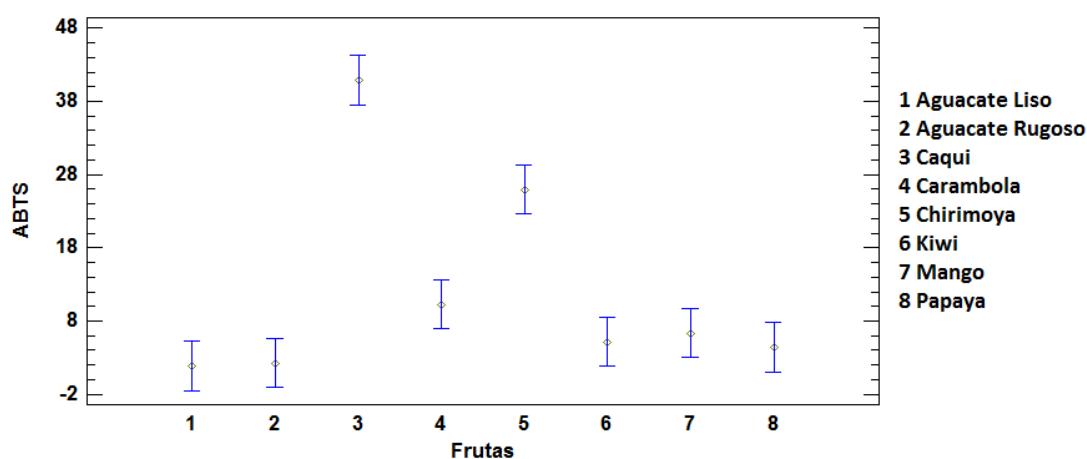


Figura 62. ANOVA de datos de ABTS (mmoles TEAC/G) de las frutas estudiadas.

La evaluación de la relación entre las muestras se llevó a cabo mediante el cálculo del coeficiente de correlación relevante (Correlación lineal de Pearson) en el $P < 0,05$ nivel de confianza. Con este análisis de los datos de ABTS de frutas nacionales con las no-nacionales analizadas, encontramos que existen correlaciones lineales muy bajas, en general.

Las correlaciones estadísticamente significativas ($p < 0,05$) que indican correlaciones en el nivel de confianza del 95 %, se dan entre los siguientes pares de frutas: caqui-chirimoya ($r=0,5542$), caqui-mango ($r=0,5366$), mango-papaya ($r=0,7172$) (**Tabla 22**).

	Aguacate	Caqui	Carambola	Chirimoya	Kiwi	Mango	Papaya
Aguacate		-0,3963	-0,0839	0,0723	0,3265	-0,4711	-0,3217
		0,0552	0,6966	0,7371	0,1194	0,0202*	0,1253
Caqui	-0,3963		-0,0099	0,5542	0,0266	0,5366	0,3640
	0,0552		0,9632	0,0050*	0,9018	0,0069*	0,0803
Carambola	-0,0839	-0,0099		-0,1130	0,1202	0,3606	0,2898
	0,6966	0,9632		0,5990	0,5759	0,0835	0,1695
Chirimoya	0,0723	0,5542	-0,1130		-0,1173	0,3800	0,1147
	0,7371	0,0050*	0,5990		0,5851	0,0670	0,5935
Kiwi	0,3265	0,0266	0,1202	-0,1173		-0,4072	-0,1641
	0,1194	0,9018	0,5759	0,5851		0,0483*	0,4435
Mango	-0,4711	0,5366	0,3606	0,3800	-0,4072		0,7172
	0,0202*	0,0069*	0,0835	0,0670	0,0483*		0,0001*
Papaya	-0,3217	0,3640	0,2898	0,1147	-0,1641	0,7172	
	0,1253	0,0803	0,1695	0,5935	0,4435	0,0001*	

Tabla 23. Correlación del coeficiente de Pearson (*r*-value) entre mmoles TEAC/g (con método ABTS) de las frutas tropicales seleccionadas.

En el diagrama de dispersión se puede observar más gráficamente estas diferencias (Figura 63.)

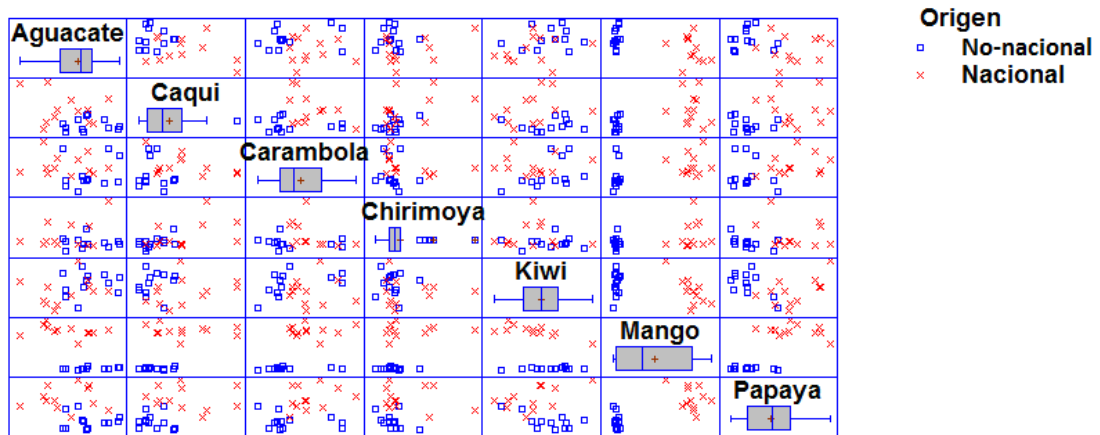


Figura 63. Diagrama de dispersión de mmoles TEAC/g (método ABTS) de frutas tropicales

5.4.2.2. Método DPPH

Los resultados obtenidos para las muestras nacionales, expresados como mmoles de TEAC por gramo de fruta se muestran en la **Tabla 20**.

Los valores medios encontrados oscilaron entre los $228,71 \pm 1,10$ mmoles/g del caqui y los $0,67$ mmoles/g del mango; al igual que el método ABTS, hay un amplio rango entre las muestras.

El caqui sigue siendo el de mayor capacidad antioxidante, sin embargo la chirimoya con este método da valores más bajos ($3,89 \pm 1,16$ mmoles/g), tanto en fruta nacional como no-nacional ($0,96 \pm 1,23$ mmoles/g). La papaya es el segundo valor más alto $14,16 \pm 2,40$ mmoles/g, muy cerca se queda la carambola con $13,81 \pm 5,82$ mmoles/g; el kiwi dio valores de $8,48 \pm 2,15$ mmoles/g, algo más bajos el aguacate $4,62 \pm 2,24$ mmoles/g, la chirimoya $3,89 \pm 1,16$ mmoles/g y por último, el mango con el valor más bajo de todas las frutas: $0,67 \pm 2,40$ mmoles/g.

Las determinaciones de mmoles/g por el método DPPH en las muestras no-nacionales, se muestran en la **Tabla 22**.

Al igual que en frutas nacionales el mayor valor lo encontramos en el caqui ($154,6 \pm 2,13$ mmoles/g) y el menor en mango ($0,97 \pm 0,14$ mmoles/g). La chirimoya también presenta un valor muy bajo, menor al encontrado en las frutas nacionales ($0,96 \pm 1,23$ mmoles/g), también aguacate y papaya dan valores menores en frutas no-nacionales ($3,53 \pm 2,23$; $10,65 \pm 1,98$ mmoles/g, respectivamente) pero tanto kiwi como carambola dan valores mayores a las frutas nacionales ($10,01 \pm 0,29$ y $15,69 \pm 4,51$ mmoles/g, respectivamente).

En comparación con bibliografía Albuquerque et al., (2015) aporta un dato inferior al nuestro en la chirimoya del cultivar Funchal, pero superior en la chirimoya del cultivar Madeira; queda demostrado en ese estudio la variabilidad que aporta las condiciones de cultivo para la capacidad antioxidantes de estas frutas.

Los datos de aguacate y papaya son inferiores a los referenciados para pulpa por Morais et al. (2015) y Morillas-Ruiz et al. (2012); sin embargo nuestros valores de papaya superan los encontrados por Zuhair et al. (2013). El valor de este método

Resultados y discusión

supera el dato aportado por Fei et al. (2013) para el caqui, tanto nacional como no-nacional.

Los valores analizados para el kiwi, son inferiores a los referidos por Du et al. (2009) y Morillas-Ruiz et al. (2012). La carambola, dio resultados inferiores a los determinados por Clerici et al. (2011), pero superiores a los aportados por Morillas-Ruiz et al. (2012). Este mismo autor aportó valores mayores para el mango, así como también Vasco et al. (2008) aportó resultados superiores a los nuestros.

En el ANOVA para los datos nacionales de los datos de capacidad antioxidante por el método DPPH encontramos que no existe diferencia significativa ($p < 0,05$) dentro de los datos de cada fruta, sin embargo sí existe diferencia entre los datos de las diferentes fruta. Aplicando el procedimiento de comparación múltiple para determinar qué medias son significativamente diferentes entre sí, encontramos que hay 7 pares que muestran diferencias estadísticamente significativas en el nivel de confianza del 95 %.

En la Figura X vemos que estas diferencias significativas se dan entre el caqui con respecto a todas las demás frutas. Las demás frutas entre sí, no presentan diferencias estadísticamente significativas.

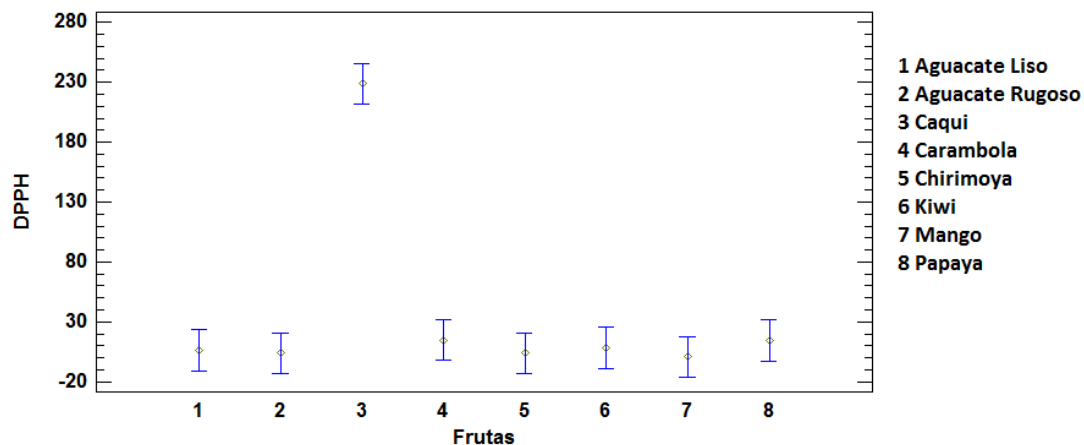


Figura 64. ANOVA de datos de DPPH (mmoles TEAC/G) de las frutas estudiadas.

En las correlaciones de Pearson de los datos de DPPH de frutas nacionales con las no-nacionales analizadas, encontramos que existen correlaciones lineales bastante

altas, en general. Las correlaciones estadísticamente significativas ($p < 0,05$) que indican correlaciones en el nivel de confianza del 95,0 %, se dan entre los siguientes pares de frutas: aguacate-papaya ($r = 0,5576$), caqui-chirimoya ($r = 0,4252$) y chirimoya-papaya ($r = 0,4849$) (Tabla 24).

	Aguacate	Caqui	Carambola	Chirimoya	Kiwi	Mango	Papaya
Aguacate		0,2784	0,0487	0,3057	-0,3813	0,0196	0,5576
		0,1877	0,8211	0,1463	0,0660	0,9277	0,0046*
Caqui	0,2784		0,0173	0,4252	0,1597	-0,1244	0,1516
	0,1877		0,9361	0,0383*	0,4560	0,5624	0,4794
Carambola	0,0487	0,0173		0,0862	-0,1502	0,1914	-0,3805
	0,8211	0,9361		0,6886	0,4835	0,3704	0,0666
Chirimoya	0,3057	0,4252	0,0862		-0,3491	-0,1495	0,4849
	0,1463	0,0383*	0,6886		0,0945	0,4857	0,0163*
Kiwi	-0,3813	0,1597	-0,1502	-0,3491		0,0045	-0,3686
	0,0660	0,4560	0,4835	0,0945		0,9834	0,0764
Mango	0,0196	-0,1244	0,1914	-0,1495	0,0045		-0,4433
	0,9277	0,5624	0,3704	0,4857	0,9834		0,0300*
Papaya	0,5576	0,1516	-0,3805	0,4849	-0,3686	-0,4433	
	0,0046*	0,4794	0,0666	0,0163*	0,0764	0,0300*	

Tabla 24. Correlación del coeficiente de Pearson (r -value) entre mmoles TEAC/g (con método DPPH) de las frutas tropicales seleccionadas.

En el diagrama de dispersión se puede observar más gráficamente estas diferencias (Figura 65).

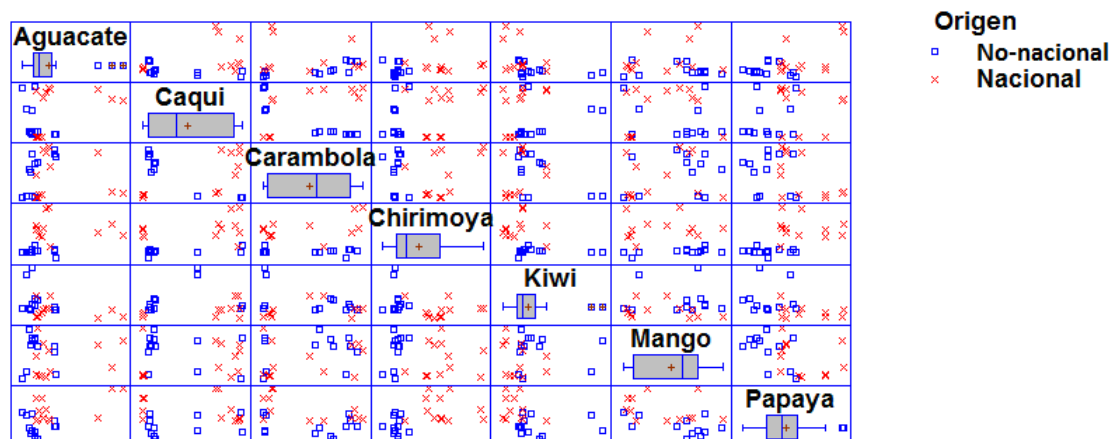


Figura 65. Diagrama de dispersión de mmoles TEAC/g (método DPPH) de frutas tropicales

5.4.2.3. Método FRAP

Los resultados obtenidos en muestras nacionales, expresados como mmoles de TEAC por gramo de fruta, se muestran en la **Tabla 21**.

La actividad antioxidante de las muestras de frutas nacionales oscila entre los $34,97 \pm 2,85$ mmol/g del caqui y los $2,85 \pm 2,65$ mmol/g del aguacate (variedad *Hass*).

Al igual que los métodos anteriores el caqui posee una alta actividad antioxidante comparándolo con las demás muestras, pero en este caso del aguacate es el que tiene la capacidad antioxidante más baja de las muestras analizadas al igual que ocurría en el método ABTS (ver apartado 5.3.2.1.). Dentro de las variedades de aguacate, destacar que la variedad *Bacon* ($6,09 \pm 3,44$ mmoles/g) da el triple que la variedad *Hass* ($2,85 \pm 2,65$ mmoles/g).

La chirimoya es el segundo valor más alto ($14,54 \pm 4,87$ mmoles/g), después del caqui, al igual que en el método ABTS. Las demás frutas tienen valores semejantes también a ese método: kiwi ($5,12 \pm 1,50$ mmoles/g), papaya ($6,70 \pm 2,80$ mmoles/g), mango ($7,21 \pm 2,29$ mmoles/g) y carambola ($7,78 \pm 1,32$ mmoles/g).

Las determinaciones de mmoles de TEAC/g en las muestras no-nacionales, se muestran en la **Tabla 22**. En estos, el caqui sigue dando el valor más alto ($44,12 \pm 2,76$ mmoles/g), también mayor al obtenido en las frutas nacionales. Aguacate, mango, carambola y papaya ($2,79 \pm 2,11$; $6,26 \pm 0,09$; $6,14 \pm 2,66$ y $4,38 \pm 2,23$ mmoles/g, respectivamente) dieron valores menores a los obtenidos en frutas nacionales. El kiwi superó levemente, la cantidad de la nacionales ($5,97 \pm 0,92$ mmoles/g).

Los datos de aguacate y papaya son inferiores a los referenciados para pulpa por Morais et al. (2015). Para este método el valor de la papaya de nuestras muestras superan los encontrados por Zuhair et al. (2013).

La carambola presentó una capacidad antioxidante menor al aportado por otros autores (Muñoz et al., 2007; Clerici et al., 2011; Morillas-Ruiz et al., 2012).

El kiwi también dio resultados menores a los aportados por estudios anteriores (Du et al., 2009; Fei Pu et al., 2013). Para el caqui encontramos datos aportados por Fei et al. (2013), superiores a los determinados para nosotros tanto en fruta nacional como no-nacional. El mango y la chirimoya también dan valores algo menores a los

Resultados y discusión

encontrados en bibliografía (Vasco et al. 2008) tanto en nacionales como no-nacionales.

En el ANOVA para los datos nacionales de los datos de capacidad antioxidante por el método FRAP, encontramos que no existe diferencia significativa ($p < 0,05$) dentro de los datos de cada fruta, sin embargo sí existe diferencia entre los datos de las diferentes frutas. Aplicando el procedimiento de comparación múltiple para determinar qué medias son significativamente diferentes entre sí, encontramos que hay 8 pares que muestran diferencias estadísticamente significativas en el nivel de confianza del 95 %. Las frutas que presentan diferencias significativas al ser comparadas, son el caqui y la chirimoya. El caqui presenta diferencias significativas al compararse con todas las frutas debido a que sus valores son mucho más altos que todas las demás y la chirimoya las presenta al ser comparada además de con el caqui, con la variedad *Hass* de aguacate que presenta los valores más bajos de todas. En la **Figura 66** vemos gráficamente estas diferencias significativas.

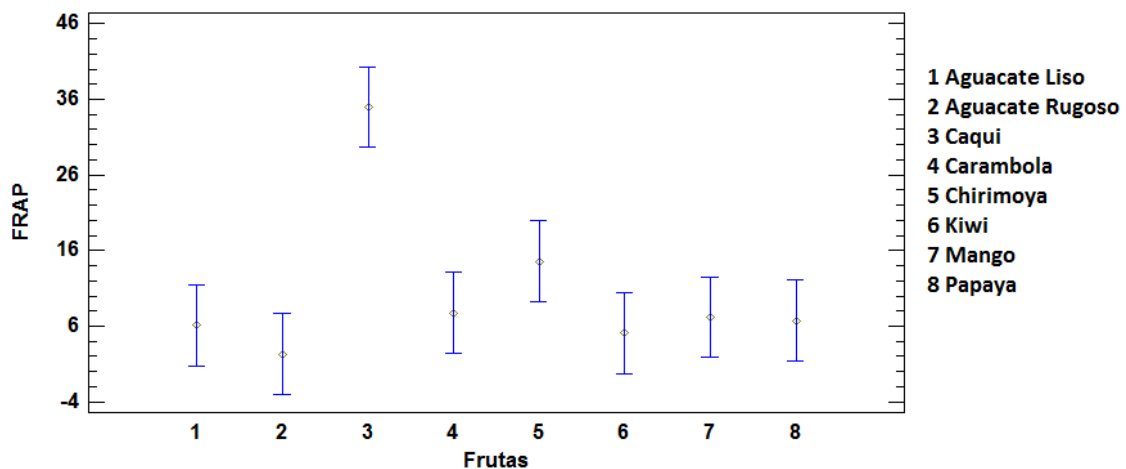


Figura 66. ANOVA de datos de FRAP (mmoles TEAC/g) de las frutas estudiadas.

En las correlaciones de Pearson de los datos de FRAP de frutas nacionales con las no-nacionales analizadas, encontramos que existen correlaciones lineales muy bajas, en general. Las correlaciones estadísticamente significativas ($p < 0,05$) que indican correlaciones en el nivel de confianza del 95,0 %, se dan entre los siguientes pares de frutas: aguacate-papaya ($r = 0,5258$), aguacate-chirimoya ($r = -0,4363$) y carambola-kiwi ($r = -0,5938$) (**Tabla 25.**).

	Aguacate	Caqui	Carambola	Chirimoya	Kiwi	Mango	Papaya
Aguacate		-0,0539	0,2985	-0,4363	-0,1413	-0,0116	0,5258
		0,8025	0,1565	0,0330*	0,5102	0,9571	0,0083*
Caqui	-0,0539		-0,1712	0,0055	0,1808	-0,3979	0,0233
	0,8025		0,4239	0,9797	0,3978	0,0541	0,9140
Carambola	0,2985	-0,1712		0,1856	-0,5938	-0,0790	0,3314
	0,1565	0,4239		0,3854	0,0022*	0,7136	0,1137
Chirimoya	-0,4363	0,0055	0,1856		-0,1921	-0,2107	-0,1287
	0,0330*	0,9797	0,3854		0,3685	0,3230	0,5489
Kiwi	-0,1413	0,1808	-0,5938	-0,1921		0,1677	-0,3053
	0,5102	0,3978	0,0022*	0,3685		0,4335	0,1468
Mango	-0,0116	-0,3979	-0,0790	-0,2107	0,1677		-0,1340
	0,9571	0,0541	0,7136	0,3230	0,4335		0,5324
Papaya	0,5258	0,0233	0,3314	-0,1287	-0,3053	-0,1340	
	0,0083*	0,9140	0,1137	0,5489	0,1468	0,5324	

Tabla 25. Correlación del coeficiente de Pearson (*r*-value) entre mmoles TEAC/g (con método FRAP) de las frutas tropicales seleccionadas.

En el diagrama de dispersión se puede observar más gráficamente estas diferencias

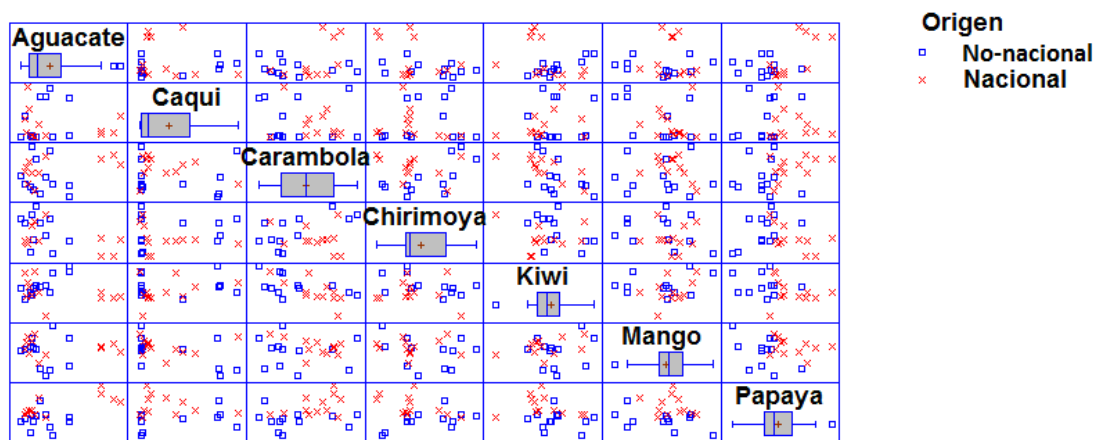


Figura 67. Diagrama de dispersión de mmoles TEAC/g (método FRAP) de frutas tropicales

Cada método solamente proporciona una estimación de la capacidad antioxidante que es subjetivo a sus condiciones y reactivos. Por lo tanto, el uso de diferentes métodos ayuda a identificar las variaciones en la respuesta de los compuestos extraídos de las muestras de fruta y la respuesta de los compuestos puros.

Los tres métodos dieron información sobre la capacidad antioxidante pero

Resultados y discusión

FRAP y ABTS fueron más fáciles de manejar en términos de cinética y cálculos. El método DPPH tiene una interpretación diferente y de ahí que sus valores fueran algo diferentes a los otros dos métodos.

Los resultados mostraron una amplia gama de variación con respecto al contenido fenólico total y de la capacidad antioxidante en los diferentes ensayos. Pero si tuviéramos que agrupar nuestra frutas y ser identificadas como de alto, medio y bajo contenido fenólicos y capacidad antioxidante, diríamos que caqui y chirimoya serían del grupo de alto contenido fenólico y capacidad antioxidante. Kiwi, papaya, carambola y mango pertenecerían al grupo de medio y el del grupo de bajo contenido fenólico y capacidad antioxidantes, dentro de estas frutas, sería el aguacate.

El coeficiente de correlación de Pearson (r -valores) entre el contenido de polifenoles totales y capacidad antioxidante de los frutos se describen en la **Tabla 26**.

	ABTS	DPPH	FRAP	Folin-Ciocalteu
ABTS		0,5320	0,6245	0,6996
		0,0000*	0,0000*	0,0000*
DPPH	0,5320		0,3190	0,3474
	0,0000*		0,0015*	0,0005*
FRAP	0,6245	0,3190		0,5369
	0,0000*	0,0015*		0,0000*
Folin-Ciocalteu	0,6996	0,3474	0,5369	
	0,0000*	0,0005*	0,0000*	

Tabla 26. Correlación del coeficiente de Pearson (r -value) entre contenido de polifenoles totales y capacidad antioxidante.

Existe una correlación lineal entre los diferentes métodos empleados: ABTS, DPPH, FRAP y Folin-Ciocalteu bastante alta. Se observa que los métodos que más se correlacionan entre sí son: FRAP y ABTS. Además estos mismo frente a polifenoles totales obtienen el r más alto (0,6996). Esto puede ser debido a que el procedimiento de los métodos FRAP y ABTS son similares en la preparación de reactivos y el tiempo de funcionamiento del lector de placas.

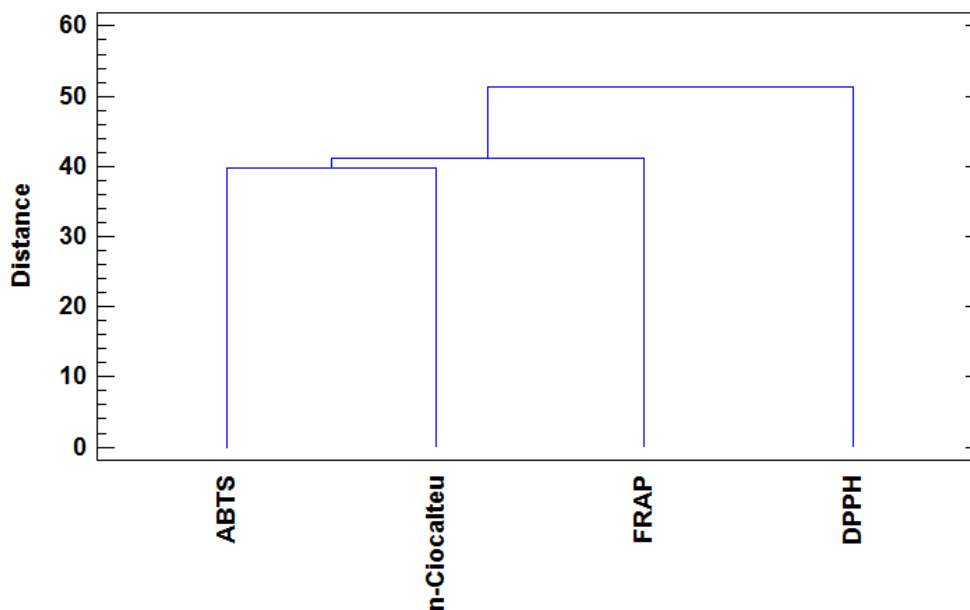


Figura 68. Análisis cluster de los distintos métodos empleados para determinar capacidad antioxidante y polifenoles totales de frutas tropicales.

En el método de Folin-Ciocalteu destacar que se obtienen valores similares en todas las muestras, con excepción del caqui, al igual que los métodos ABTS, DPPH y FRAP, lo cual se manifiesta como una fuerte correlación entre la capacidad antioxidante y los compuestos fenólicos totales, indicando que estos polifenoles contribuyen a la capacidad antioxidante de manera determinante. Esta misma observación fue aportada por Morillas-Ruiz et al. (2012).

Los alta capacidad de reducción de unas especies químicas indica un alta capacidad antioxidante capacidad, pero lo contrario no siempre es cierto; porque la alta capacidad antioxidante, podría ser una consecuencia de la capacidad antioxidante de la transferencia de átomos de H a los radicales, que es uno de los mecanismos implicados en el método DPPH (Singleton y Rossi, 1965; Benzie y Strain, 1996; El-Massry et al., 2002). Es probable por lo tanto que la capacidad antioxidante de los compuestos de las muestras detectadas por FRAP no sean los mismos con los evaluados por DPPH.

En general en nuestro estudio, los niveles de capacidad antioxidante en todas las frutas analizadas son, en el mayor número de los casos, inferiores a datos encontrados en bibliografía. Partiendo de que la calidad de las frutas iniciales es de

Categoría Extra (ver apartado 5.1.) y que el método de extracción utilizado (ver apartado 4.2.2.) es el mismo al de otros estudios que han dado valores superiores, nos hace pensar que el tratamiento inicial de la muestra, antes de la extracción, la liofilización (ver apartado 4.1.1.) haya mermado las cantidades originales de compuestos bioactivos de estas frutas. Morais et al., (2015) observó que el proceso de liofilización redujo de forma considerable la cantidad de antioxidantes, en aguacate y papaya, tanto en pulpa, semillas como piel. Se podría considerar que este efecto hubiese ocurrido igualmente en todas nuestras frutas, ya que han sido analizadas de la misma forma.

Otra posible razón para es que aún siendo la misma extracción, los polifenoles al poder crear puentes de hidrógeno entre sus grupos hidroxilos y los átomos de hidrógeno de los polisacáridos de la pared celular, hubiesen creando una estructura en gel en la que se encapsulan los compuestos fenólicos, lo cual hubiese dificultado su extracción (De Freitas et al., 2003).

Destacar del análisis conjunto, el aguacate. Que demuestra una baja capacidad antioxidante y cantidad de polifenoles totales para los tres métodos. Sin embargo, Morais et al., (2015), encuentran los valores más elevados en esta fruta en comparación con otras frutas tropicales brasileñas. También en este estudio se destaca la diferencia de capacidad antioxidante y cantidad de polifenoles extraídos en las diferentes partes de un fruto. Siendo siempre mayoritaria la piel.

5.5. Compuestos volátiles en *Annona cherimolla* Mill

A fin de obtener una caracterización más profunda de la química volátil de chirimoyas (*Annona cherimolla* Mill.) procedentes de Brasil y Costa Tropical de Granada-Málaga, se llevó a cabo un análisis mediante cromatografía gaseosa y espectrometría de masas (TOF-MS) para identificar y cuantificar los compuestos volátiles en todas las partes del fruto. En este análisis se incluyó piel, pulpa y semillas, para conocer los aromas tal y como un consumidor los percibe en el momento de su degustación.

Estudio preliminar del estado de madurez de las muestras.

Inicialmente, para evaluar el estado de madurez se determinó el contenido de azúcares libres que tenían las muestras. Para ello se determinaron los distintos monosacáridos (manosa, glucosa y galactosa) tras la hidrólisis, reducción y acetilación de las muestras (ver apartado 4.2.1.9.1.).

Se utilizó la sacarosa como patrón externo y se determinó así la cantidad de monosacáridos existentes en la muestra mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID).

La repetibilidad del método cromatográfico, expresada como desviación estándar relativa (RSD), se comprobó con diez inyecciones consecutivas de una solución patrón que contenía 100 mg / L de sacarosa (**Tabla 27**).

Patrón externo	R ²	Rango lineal (mg/L)	RSD (%)
Sacarosa	0,993	0,2 - 1	3,4

Tabla 27 Parámetros de calidad para la determinación cromatográfica de azúcares neutros.

Como se puede observar en la **Tabla 28.** que recoge los datos, el contenido de monosacárido en las muestras fue similar.

Origen <i>Annona cherimolla</i> Mill.	Humedad % Media \pm DS	Monosacaridos g/100 g fruta fresca Media \pm DS	Sacarosa g/100 g fruta fresca Media \pm DS
Almuñécar	74,42 \pm 4,29	17,66 \pm 6,18	0,60 \pm 0,08
Nerja	71,18 \pm 1,22	21,29 \pm 6,50	0,20 \pm 0,17
Brasil	73,10 \pm 1,17	22,88 \pm 4,18	0,83 \pm 0,36

Tabla 28.. Cuantificación de monosacáridos y sacarosa (patrón externo) de las distintas muestras de *Annona cherimolla* Mill.

Se realizó un análisis unidireccional de la varianza, (ANOVA) para ver si existían diferencias, pero no se hallaron diferencias estadísticamente significativas en los datos. Todo eso nos llevó a pensar que el estado de madurez en el momento del análisis era igual en los frutos de la tres muestras, a partir de ahí procedimos a evaluar los compuestos volátiles que contenían.

Estudio compuestos volátiles de Annona cherimolla Mill.

Los compuestos volátiles que forman el flavor de la fruta, se producen a través de las vías metabólicas durante la maduración, cosecha, post-cosecha y almacenamiento, y depende de muchos factores relacionados con la especie, variedad y tipo de tratamiento tecnológico (Ibáñez et al., 1998; Ferreira et al., 2009).

Para el análisis del gráfico de contornos se utilizó el sistema automático de datos del HS-SPME/GC x GC-ToFMS para hacer una identificación inicial de todos los picos en el cromatograma de GCxGC con un umbral en el ruido de la señal mayor a 50. La pantalla con todos los iones del cromatograma (**Figura 70.**) muestra unos cientos de picos en cada una de las muestras.

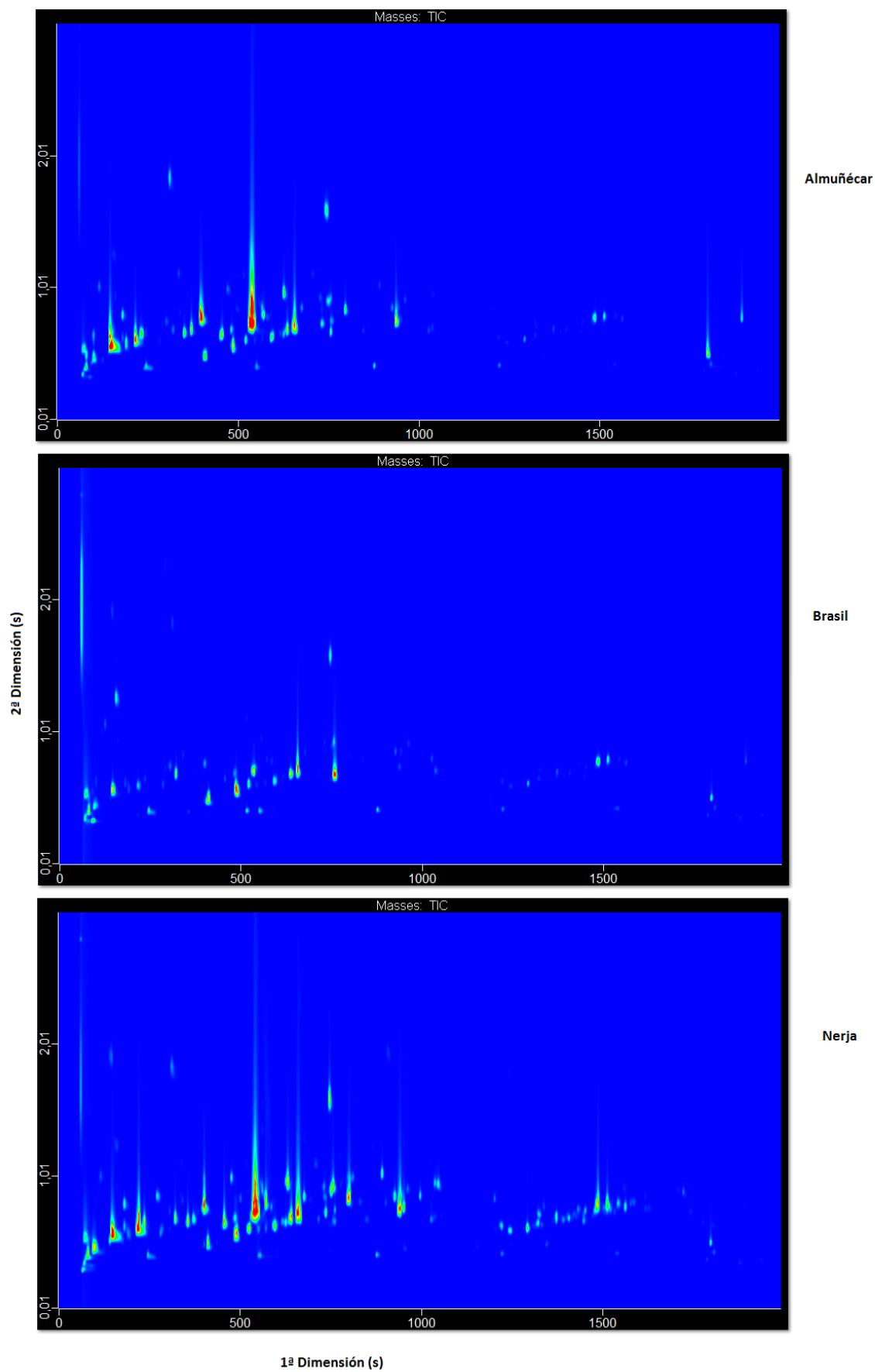


Figura 70. Cromatogramas de compuestos volátiles de *Annona cherimolla* Mill

A simple vista en la Figura anterior se ve que la chirimoya procedente de Nerja (Málaga) era la más rica en compuestos volátiles y la de Brasil presentaba el menor número de contornos en el gráfico (**Figura 70.**).

La rutina para encontrar picos basada en la deconvolución, es decir, la separación matemática de espectro de los picos que co-eluyen, nos permitió detectar los compuestos, que fueron tentativamente identificados basándonos en la comparación de sus espectros de masas con una base de datos de referencia. También por comparación del índice de retención calculado (RI_{calc}) con los valores aportados en la literatura y estudios anteriores ($RI_{\text{lit.}}$); todo esto para una columna del 5% de polifenilsiloxano (o equivalente). Se consideró razonable una diferencia menor al 5 % entre el RI_{cal} y el $RI_{\text{lit.}}$.

Tras este tratamiento de todas las señales registradas en los cromatogramas de las muestras, se observó que los compuestos pertenecían a los grupos: aldehídos, hidrocarburos, alcoholes, ésteres, furanos, terpenos (monoterpenoides y sesquiterpenoides) y fenoles (**Figura 71**).

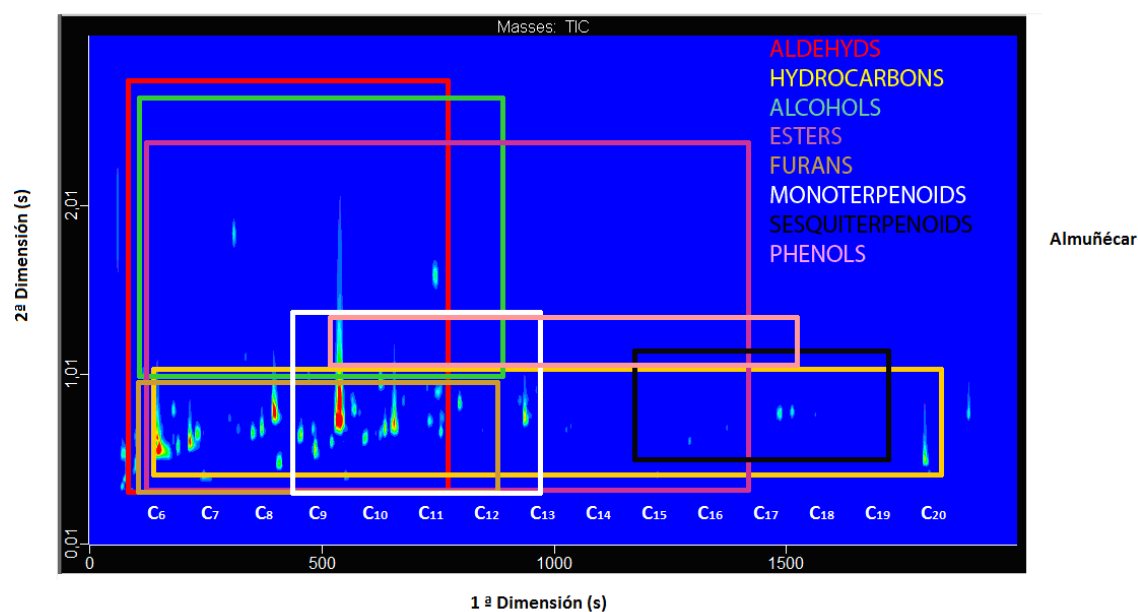


Figura 71. Cromatograma GCxGC de *Annona cherimola* Mill. de Almuñécar (Granada) con las zonas identificadas de los grupos de compuestos volátiles identificados.

Resultados y discusión

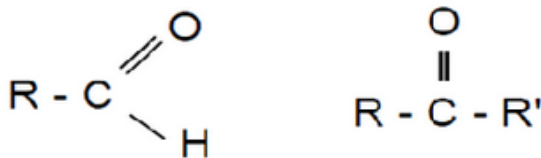
Los componentes de cada grupo químico se dispersaron a través del gráfico de contorno de acuerdo con su volatilidad (1ª dimensión) y su polaridad (2ª dimensión). Es difícil establecer en el cromatograma el espacio específico de las dos dimensiones para cada grupo químico. La serie de alcanos (C₆- C₂₀) que se superpone abajo (**Figura 71.**) fue utilizada para el cálculo experimental de índices de retención en el cromatograma; también nos ayuda a ver que la volatilidad disminuye conforme aumenta el número de carbonos (Perestrelo et al., 2011). El menos volátil fue el grupo de los sesquiterpenos y los elementos más polares pertenecían al grupo de alcoholes y/o ésteres.

Toda la identificación detallada por grupos se puede observar en el Anexo III; de forma simplificada, en la **Tabla 29**, vemos que en las tres muestras el grupo mayoritario de compuestos volátiles es el grupo de los ésteres (73,50 % en chirimoya de Almuñécar, 53,45 % en chirimoya de Nerja y 42,45 % en chirimoya de Brasil). Esto concuerda con datos aportados por otros autores Idstein et al., (1984); Pino, J. A., (1997); Ferreira et al., (2009).

Tabla 29. Cuadro resumen del % de grupos volátiles identificados en *Annona cherimolla* Mill.

Grupo de compuestos	<u>Almuñécar</u>			<u>Nerja</u>			<u>Brasil</u>		
	Area media \pm DS	CV	%Total	Area media \pm DS	%Total	CV	Area media \pm DS	CV	%Total
Aldehídos y cetonas	2,24E+07	19	3,18	2,79E+07	2,72	22	9,42E+06	28	4,93
Hidrocarburos	1,28E+07	16	1,82	1,07E+07	1,05	25	5,51E+06	19	2,89
Alcoholes	1,88E+07	14	2,67	2,80E+07	2,73	27	1,65E+07	31	8,65
Esteres	5,17E+08	18	73,50	5,48E+08	53,45	27	8,11E+07	20	42,45
Furanos	3,10E+05	19	0,04	7,09E+05	0,07	26	1,69E+05	12	0,09
Monoterpenoides	9,01E+07	17	12,81	2,17E+08	21,20	26	5,52E+07	22	28,89
Sesquiterpenoides	3,06E+07	13	4,35	1,89E+08	18,43	22	2,12E+07	19	11,12
Fenoles	2,81E+05	22	0,04	1,19E+06	0,12	14	2,06E+05	18	0,11
Otros	1,40E+04	2	0,00	1,13E+04	0,00	16	3,37E+03	19	0,00
TOTAL	6,92E+08		98,41	1,02E+09	99,78		1,89E+08		99,13

Aldehídos y cetonas



En nuestras muestras los aldehídos y cetonas aparecen con un 4,93% del total de volátiles en la chirimoya de Brasil, con un 3,18 % del total de volátiles en la chirimoya de Almuñécar y con un 2,72 % del total de volátiles en la chirimoya de Nerja (**Tabla 29.**)

Se encontró este grupo de compuestos en el rango 70-1165 s. de la 1ª dimensión y en el rango 0,315-3,150 s. de la segunda dimensión (**Figura 71.**)

En la chirimoya de Brasil el mayoritario es el acetaldehído con un área media que supone el 42,48 % de los aldehídos y cetonas para esta fruta, seguido del 3-hidroxi-2-butanona con un 17,11 % y el 2-nonanona con 8.99 %.

En la chirimoya de Almuñécar con un 33,18 % es el becenacetaldéhído el de mayor cantidad, después encontramos al acetaldehído con 16,74 % y como tercero más abundante en esta chirimoya al nonanal con 14,17 %.

En la chirimoya de Nerja el más abundante es al igual que en la de Brasil el 3-hidroxi-2-butanona con un 30,75 %, seguido del acetaldehído con un 22,06 % y la acetona con un 16,08 %. (Anexo IV).

En estudios anteriores, como el de Ferreira et al., (2009) que analiza con la misma técnica los compuestos volátiles en chirimoyas de diferentes variedades (Madeira, Funchal y Perry Vidal), este grupo era el segundo contribuyente mayor al total del perfil de volátiles, en nuestro caso este es el tercer grupo más abundantes después de ésteres y terpenos (**Tabla 29.**)

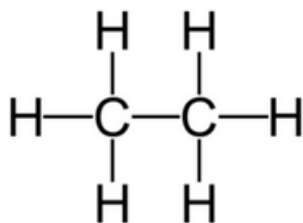
Destacar que el propanal tan solo aparece en la chirimoya de Almuñécar. Según la guía de olores de algunos compuestos químicos (Flavornet, 2015), el propanal tiene o proporciona un olor 'picante' o 'especiado', así como otros compuestos como hexanal,

octanal y nonanal son característicos del olor a 'grasa'. Undecanal es propio del olor a 'aceite' y heptanal en concreto al olor 'rancio'.

El hexenal que aparece entre el 0,50 % y el 1,40 % en estas frutas, siendo el mayor % para la chirimoya de Nerja, es propio del olor a 'verde'.

Podemos considerar que el grupo de aldehídos y cetonas contribuye al flavor **graso** de esta fruta y un poco al olor 'verde' propio de las frutas y vegetales.

Hidrocarburos



En nuestras muestras los alcoholes aparecen con un 2,72% del total de volátiles en la chirimoya de Nerja, con un 3,18 % del total de volátiles en la chirimoya de Almuñécar y con un 4,93 % del total de volátiles en la chirimoya de Brasil (**Tabla 29.**)

Aparecen en el gráfico de contornos (**Figura 71.**) entre el rango 135-1810 s. de la 1ª dimensión y 0,380-1,130 s. de la segunda dimensión. Son por tanto algo menos volátiles que el grupo anterior, pero de polaridad similar.

En la muestra de Nerja encontramos que el compuesto mayoritario es el tolueno con un 35,42% de los hidrocarburos de esta fruta, seguido del estireno (11,95 %) y del 1,3-dimetil benceno (10,70 %).

En la chirimoya de Almuñécar tiene un 25,10 % de 1,3-dimetil benceno, seguido de un 17,55 % de tolueno y como tercero más abundante el estireno con 14,38 %.

En la de origen brasileño el compuesto mayoritario es el 1,3-dimetil benceno (41,99 %), seguido del tolueno con un 16,22 % y del etilbenceno con un 4,22 %.

Resultados y discusión

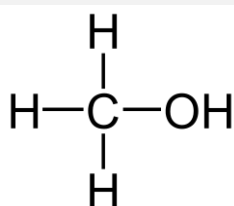
En las tres frutas encontramos al tolueno y al 1,3-dimetil benceno en mayor o menor %, el estireno es común también en las frutas nacionales. Ninguno de estos compuestos es destacable en estudios similares.

Según la guía de olores de algunos compuestos químicos (Flavornet, 2015), el tolueno es propio del olor a 'pintura', y el 1,3-dimetil benceno puede estar dentro del grupo de compuesto que dan olor 'especiado'. El etilbenceno de la chirimoya de Brasil también está dentro del grupo de olor 'especiado'.

El estireno y derivados por su parte bastante abundante en las chirimoyas de Almuñécar y Nerja es propio del olor a 'pino', 'balsámico' y 'dulce'.

Es un grupo de volátiles poco destacado, que quizás pueda tener algo de mayor importancia en las chirimoyas nacionales agregando un poco de olor *pino* o *resinoso*.

Alcoholes



Los alcoholes fue uno de los grupos mayoritarios de volátiles (junto con ésteres y terpenos) en el primer análisis que se hizo de volátiles en chirimoya por Idstein et al. (1984). Están formados por productos de la degradación enzimática de ácidos grasos insaturados (Ibáñez et al., 1998).

Este grupo se enmarca entre el rango 85-750 s. de la primera dimensión y 0,710-2,420 s. de la segunda dimensión, lo que le caracteriza como un grupo de elevada volatilidad y polaridad (**Figura 71.**)

Esta familia química contribuye al perfil de nuestras muestras con: un 2,72% del total de volátiles en la chirimoya de Nerja, con un 3,18 % del total de volátiles en la chirimoya de Almuñécar y con un 4,93 % del total de volátiles en la chirimoya de Brasil (**Tabla 29.**)

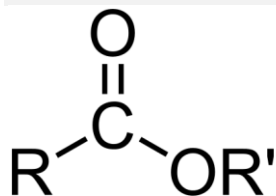
En la chirimoya de Almuñécar el mayoritario es el 1-hexanol con un 66,07% de los alcoholes identificados, seguido del iso-amil-alcohol (13,85 %) y el 1-butanol (11,09 %). En la chirimoya de Nerja el mayoritario es el iso-amil-alcohol (51,36 %), por detrás encontramos al 1-hexanol (25,16 %) y el siguiente más abundante es el 1-butanol (9,33 %). En la chirimoya de Brasil el alcohol mayoritario es de nuevo el iso-amil-alcohol (68,20 %), el siguiente el 1-hexanol (10,39 %) y el tercero más abundante 3-hexen-1-ol (6,82 %). En la chirimoya de Brasil el 1-butanol es el 1,22 % de los alcoholes identificados.

De los 14 alcoholes identificados en las tres frutas (Anexo IV) son, como vemos, comunes los tres más abundantes en las chirimoyas nacionales, pero la chirimoya de Brasil difiere en el tercero más abundante. Los datos de la fruta nacional concuerdan con los encontrados por Idstein et al. (1984).

En el perfil de chirimoya aportado por Ferreira et al. (2009) coinciden con nosotros en la presencia de iso-amil-alcohol y 1-butanol en algunas de sus chirimoyas analizadas.

En esta ocasión con la guía de olores de algunos compuestos químicos (Flavornet, 2015), descubrimos que este grupo aporta gran cantidad de atributos al flavor **fruta**. Los componentes más abundantes como son el hexanol, iso-amil-alcohol y 1-butanol, pueden dar muchos matices al flavor de esta fruta. El hexanol es característico del olor a 'flores' y algunos derivados de éste a 'verde', 'resina', 'rosa' y 'dulce'. El iso-amil-alcohol aparece como olor a 'banana' y el 1-butanol también contribuye al olor 'fruta'. Algunos derivados de butanol, también a 'quemado', 'malta' y 'vino'. El tercero más abundante en la chirimoya de Brasil el 3-hexen-1-ol tiene también está presente en los olores: 'fruta', 'hierba', 'verde', 'hojas', 'verde', 'nogal', 'fresco' y 'vino'. Otros compuestos de este grupo siguen estando relacionados con el olor 'fruta' y 'especiado' como propanol y pentanol. El nonanol 'verde' y 'pepino'.

Esteres



Según Idstein et al. (1984), este grupo era muy numeroso. En nuestras muestras es el grupo en el que mayor número de compuestos se identificaron, exactamente 71 (Anexo IV).

Su presencia en el gráfico de contornos va desde el rango 80-1320 s. de la 1ª dimensión y el rango 0,410-3,370 s. de la 2ª dimensión (**Figura 71.**), lo que lo hace un grupo muy volátil y muy polar, con lo que al ser el mayoritaria predominarán sus cualidades en el olor de esta fruta.

En nuestras muestras los ésteres aparecen con un 73,50 % del total de volátiles en la chirimoya de Almuñécar, con un 53,45 % del total de volátiles en la chirimoya de Nerja y con un 42,45 % del total de volátiles en la chirimoya de Brasil (**Tabla 29.**) Son el grupo más abundante en las tres muestras, dato que concuerda con los autores Idstein et al. (1984); Ferreira et al. (2009).

De los 71 compuestos ésteres identificados en la chirimoya de Almuñécar estaban todos, a excepción de etilacetato. En esta muestra los más abundantes fueron: metil-butanoato (24,56 %); butil-2-metil-propanoato (9,22 %); metil-hexanoato (7,01 %); etil-hexanoato (5,52 %) y etil-butanoato (5,02 %).

En la chirimoya de Nerja se identificaron 67 ésteres de los 71 que fueron identificados en total. De estos el más abundante fue etil butanoato (10,39 %); metil-butanoato (9,09 %); butil-2-metil-propanoato (7,69 %); metil-hexanoato (6,79 %) y etil-acetato (5,31 %).

De los 71 compuestos totales identificados en la chirimoya de Brasil se identificaron 55 ésteres, cifra bastante menor a los que se encontraron en las frutas nacionales. En esta muestra los más abundantes fueron: pentil butanoato (23,21 %); 3-metil-butil-acetato (22,31 %); metil-butanoato (9,97 %); metil-acetato (7,25 %) y butil-2-metil-propanoato (4,17 %).

El metil-butanoato y butil-2-metil-propaonato aparece en las tres muestras así como en los más abundantes en la piel de chirimoya según Ferreira et al. (2009).

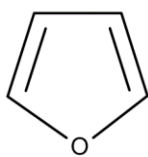
Aunque no se realizó un análisis sensorial, es de esperar que el aroma característico de esta fruta sea resultado de numerosos constituyentes presentes, entre los que deben tener un aporte significativo los ésteres.

Las características en el flavor que dan los ésteres y que serán en las chirimoyas de Almuñécar y Nerja superior al encontrado en la chirimoya de Brasil son, según Flavornet (2015) y Bicas et al. (2011): olor **fruta** fundamentalmente, aportado por metil butanoato y derivados, isobutirato y derivados y derivados de propinoato. También destaca el olor **dulce**, aportado por metil butanoato y sus derivados, derivados de isobutirato y derivados de metilbutanoato.

Los derivados de metil butanoato que son los mayoritarios aportan olores a 'verde', 'hierba', 'malvavisco', 'manzana' y 'caramelo'.

De manera minoritaria encontramos a etil acetato y propanoato que aportan el olor 'piña', éste último también el olor 'flores'. El olor 'rosa' es aportado por derivados de etil acetato, isobutirato. También olor 'coco' por undecanoato y 'miel' por derivados de etil acetato.

Furanos



Los furanos aparecen en bajas proporciones en las tres chirimoyas, así según la Tabla Y. encontramos un 0,09 % en la fruta de Brasil, 0,07 en la chirimoya de Nerja y un 0,04 en la de Almuñécar (**Tabla 29.**)

Están entre el rango 110-750 s. de la primera dimensión y 0,410-1,000 s. de la segunda dimensión (**Figura 71.**)

Los furanos identificados fueron 4: tetrahydrofurano, 2-etilfurano, 2-pentilfurano y 3-(4-metil-3-pentenil)-furano. Los tres primero fueron identificados en las 3 muestras, pero el último no se encontró en la chirimoya de Brasil.

Resultados y discusión

De acuerdo a la dimensión 2 (polaridad), se observó que salvo el 3-(4-metil-3-pentenil)-furano, los otros 3 compuestos identificados tenían una polaridad similar. La polaridad en furanos aumenta con la presencia de anillos aromáticos ($-C_6H_6$) o un grupo formilo ($-CHO$) (Perestrelo et al., 2011).

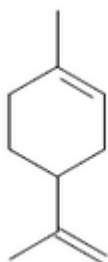
Los furanos son muy abundantes en el vino debido a que son generados por la pirólisis de carbohidratos, deshidratación de azúcares por la reacción de Maillard y la caramelización, lo cual se da durante la elaboración y envejecimiento del vino (Moreno et al., 2007; Ramírez-Jiménez et al., 2000).

Los furanos identificados en estas chirimoyas aportan olor 'balsámico' (2-etil furano) y 'mantequilla' y 'guisante' (2-pentil furano).

Terpenos

Los dividiremos en dos grandes familias: monoterpenos y sesquiterpenos.

Monoterpenos



Los monoterpenos son un grupo de compuestos volátiles muy abundante y ampliamente estudiados en numerosas especies vegetales (López-Rubalcava et al, 2006; Jalali et al., 2012).

Algunos como el β -cariophyllene, β -selienene, β -cubebene y linalool podrían explicar efectos ansiolíticos en extractos de hojas de chirimoya (López-Rubalcava et al., 2006).

En nuestras muestras fueron identificados 20 monoterpenos siendo con ello el segundo grupo más abundante. Fueron identificados en las tres muestras. En la chirimoya de Brasil este grupo fue el 28,89 % de todos los compuestos volátiles identificados en esta muestra; en la chirimoya de Nerja el 21,20 % y en la chirimoya de Almuñécar el 12,81 % (**Tabla 29.**)

En el gráfico de contorno (**Figura 71.**) aparecen entre el rango del 410-900 s de la primera dimensión y el rango 0,470-1,390 s de la segunda dimensión.

El monoterpeno mayoritario es común en las muestras de Brasil, Almuñécar y Nerja: el β -pinene (39,58 %, 21,96 % y 17,57 %, respectivamente).

El segundo mayoritario es común en las chirimoyas nacionales de Almuñécar y Nerja, el linalool (18,35 % y 14,44 %, respectivamente). Este monoterpeno es el tercero más abundante en la chirimoya de Brasil (12,59 %), en ésta el segundo más abundante es el β -ocimene con un 16,20 %. Este β -ocimene es el tercero más abundante en la chirimoya de Nerja (14,12 %) y en la chirimoya de Almuñécar el tercero más abundante es el α -pinene (18,34 %).

En la muestra de Almuñécar siguen siendo abundantes monoterpenos como β -ocimene, β -myrcene, δ -limonene y eucalyptol (8,49 %, 8,19 %, 7,82 % y 6,83 %, respectivamente).

En la muestra de Nerja siguen siendo abundantes β -myrcene, δ -limonene, α -pinene y α -terpinolene (11,82 %, 11,59 %, 9,26 % y 5,16 %, respectivamente).

En la chirimoya de Brasil también aparece el β -myrcene, δ -limonene (12,52 % y 6,74 %, respectivamente).

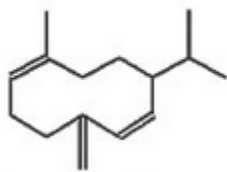
El β -pinene que es el monoterpeno más abundante contribuye al olor 'pino' y 'resina' según Flavournet (2015); otros como α -pinene, α -terpinene y 4-terpinenol también contribuyen al aroma 'pino'. El linalool por su parte el segundo más abundante contribuye a los olores de 'madera', 'cítrico', 'flores', 'verde' y 'lavanda'.

Otros abundantes como β -myrcene participan del olor 'balsámico' y 'especiado'; el δ -limonene por su parte caracteriza con olor 'cítrico', 'fresco', 'fruta', 'limón' y 'naranja'.

Otros minoritarios aportan olores 'tremontina', 'menta', 'fruta', 'hierba', 'pimienta' o 'dulce'.

Analizando en conjunto los olores, podríamos decir que los monoterpenos contribuyen al aroma de la chirimoya con dos matices diferentes. Por un lado el olor a **pino** y por otra parte un olor más **floral y cítrico**.

Sesquiterpenos



Los sesquiterpenos son terpenos con ciclos condensados que también están presentes en los aceites esenciales de muchas especies vegetales y tienen gran capacidad odorífica (Rocha et al., 2006; Jalali et al., 2013).

Nosotros identificamos 18 sesquiterpenos (Anexo IV).

En la chirimoya de Almuñécar este grupo de compuestos representó el 4,35 % (**Tabla 29.**) del total de compuestos volátiles siendo así el tercer grupo más abundante después de ésteres y monoterpenos.

En la chirimoya de Brasil representó el 11,12 % de los compuestos volátiles identificados en esta muestra, siendo también el tercer grupo más abundante después de ésteres y monoterpenos.

En la muestra de Nerja este grupo representó un 18,43 % de los compuestos volátiles de esta fruta, siendo también el tercer grupo después de ésteres y monoterpenos. En esta muestra la cantidad de monoterpenos y sesquiterpenos elevada (21,20 % y 18,43 %, respectivamente) si se comparan las tres muestras, con lo que al ser esta chirimoya la más olorosa sensorialmente y sabiendo que estos compuestos proporcionan un amplio espectro de aromas, que en su mayoría se perciben como muy agradable, y que son responsables de la percepción del aroma de varios productos naturales (Rocha et al., 2006), podríamos decir que gran parte del olor de esta muestra sería consecuencia de la cantidad de terpenos.

En el gráfico de contornos (**Figura 71.**) observamos que la zona donde aparecen los sesquiterpenos corresponde al rango de 1220-1590 s en la primera dimensión y al rango 0,600-1080 s de la segunda dimensión. Con esto vemos que la volatilidad de estos compuestos es de las más bajas, quizás debido a su alto peso molecular ya que como comentamos, la volatilidad disminuye conforme aumenta el número de átomos de carbonos (Perestrelo et al., 2011).

En nuestras muestras el sesquiterpeno mayoritario fue diferente según el origen. En la muestra de Almuñécar y Brasil el mayoritario fue el germacrene-D (41,19 % y 39 %, respectivamente), seguido en ambas muestras por el γ -elemene (21,33 % y 22,51 %, respectivamente). El tercero en estas chirimoyas también fue común el α -copaene con un 8,84 % y 9,62 %, respectivamente.

Por tanto para estas dos muestras el perfil de sesquiterpenos de los 3 mayoritarios es similar.

En la chirimoya de Nerja sin embargo fue algo diferente, el mayoritario en esta fruta fue el caryophyllene con un 26,46 %, seguido del 16,27% del β -cubebene y como tercero más abundante se encontró al γ -elemene con un 14,54 %. El α -copaene también tuvo un aporte considerable del 8,70 % y el α -cubebene que en las otras muestras apenas roza el 4% en la chirimoya de Nerja llega al 6,63 %.

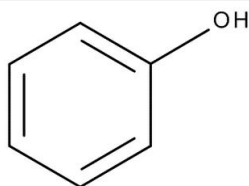
El perfil de aromas que da este grupo de volátiles según Flavornet (2015), es mayoritariamente **madera**. Así los tres sesquiterpenos mayoritarios en las chirimoyas de Almuñécar y Brasil dan el olor 'madera' (germacrene-D, γ -elemene y α -copaene). Además estos sesquiterpenos contribuyen con matices de olor como 'especiado', 'verde', 'tierra', 'fresco' y 'hierba'.

El sesquiterpeno mayoritario de la chirimoya de Nerja tiene otro perfil, por lo que justifica que el aroma de esta fruta sea sensorialmente diferente. Así el caryophyllene contribuye con olores a 'madera' (igualmente que en las otras chirimoyas), además de 'hierba', 'musgo', 'especiado', 'tierra' y 'dulce'. De todos los sesquiterpenos que identificamos es el único que tiene capacidad de dar un matiz *dulce* al aroma. Con lo que siendo el mayoritario y junto con el primer grupo de volátiles, los ésteres, que también contribuyen a este olor, es totalmente atribuible el olor intensamente **dulce** de la chirimoya de Nerja a los ésteres y sesquiterpenos presentes en esta fruta.

Además el γ -elemene contribuye con el matiz 'madera' y los demás 'fresco', 'verde' y 'hierba'. Su tercero más abundante el β -cubebene aporta también matices 'cítrico' y 'frutal'.

Entre los demás sesquiterpenos minoritarios en las tres chirimoyas predomina el matiz 'madera' y 'hierba'.

Fenoles



En nuestras muestras los fenoles son poco abundantes. La chirimoya de Almuñécar cuenta con un 0,04 %, en la chirimoya de Nerja aparecen en un 0,12 % y en la chirimoya de un Brasil un 0,11 %.

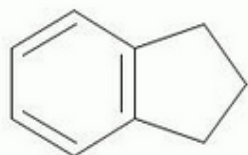
En el gráfico de contorno (**Figura 71.**) este grupo aparece entre el rango 55-1540 s de la primera dimensión y el rango 1310-1380 s de la segunda dimensión.

Se identificaron 3 fenoles los cuales aparecen en las 3 muestras. Así el 1-metoxi-2-metil-benceno aparece con un 74,86 % en la chirimoya de Brasil, con un 63,21 % en la de Nerja y con un 57,89 % en la de Almuñécar. Es el fenol más abundante en las tres muestras. Un isómero de éste, el 1-metoxi-4-metil-benceno, es un 23,83 % en la chirimoya de Nerja, un 17,60 % en la de Almuñécar y un 7,31 % en la de Brasil. El tercer fenol, el butilhidroxitolueno, es al contrario que el anterior más abundante en la chirimoya de Almuñécar (24,51 %) y Brasil (17,84 %) y menos en la chirimoya de Nerja (12,96 %) (**Tabla 29.**)

La presencia de un grupo -OH en estos compuestos incrementa la polaridad, en consecuencia, son mayores los valores de retención observados en la segunda dimensión, también la posición de los radicales altera la polaridad, así 1-metoxi-4-metil-benceno, presenta una polaridad mayor que 1-metoxi-2-metil-benceno.

Estos fenoles de alto peso molecular contribuyen según Flavornet (2015) al aroma 'especiado' y 'de almendra amarga'.

Indano



El indano es un compuesto aromático-alifático que se encuentra en el alquitrán de hulla (Morrison et al., 1998). Lo encontramos en muy baja cantidad en las tres frutas, pero no aporta ningún tipo de matiz al olor, con lo que no es relevante.

Las frutas tropicales pueden ser clasificadas en dos categorías basadas en si predominan en sus volátiles ésteres o terpenos (Ferreira et al., 2009).

Analizando el perfil aromático de estas tres muestras podemos considerar que la chirimoya de Almuñécar y Brasil pertenecen claramente a la categoría de frutas tropicales con ésteres como volátiles predominantes. Esta categoría concuerda con estudios anteriores de perfil aromático en *Annona cherimolla* Mill. (Idstein et al., 1984; Ferreira et al., 2009; Bicas et al., 2011) y en otros estudios donde son estudiadas otras especies del género *Annona* (Augusto et al., 2000; Reis et al., 2009; Pareek et al., 2011; Lasekan et al., 2012).

Sin embargo, la chirimoya de Nerja (costa de Málaga), presenta un perfil terpénico. Si bien cuantitativamente, pudiera ser que los compuestos ésteres fueran mayoritarios, su también alta cantidad de terpenos (aunque menor que ésteres) contribuye poderosamente en el perfil aromático de la fruta haciéndola mucho más apetecible sensorialmente que las otras chirimoyas.

De forma general las chirimoyas con predominio de compuestos ésteres en su perfil de volátiles (chirimoyas de Almuñécar y Brasil) presentan, como aromas primarios, **dulce, frutal, resinoso y graso** debidos a los grupos ésteres, aldehído-cetonas y alcoholes. Dentro de la similitud del perfil, cabe destacar que la chirimoya de Almuñécar al tener mayor cantidad de compuestos volátiles tenía un aroma más intenso que la de origen brasileño.

Las chirimoyas con predominio de compuestos terpénicos en su perfil de volátiles (chirimoya de Nerja) presentan, como aromas primarios, **madera, dulce, frutal, resinoso y cítrico** debidos a los grupos ésteres, terpenos y alcoholes.

De forma secundaria los grupos minoritarios como hidrocarburos y la aportación de compuestos de grupos mayoritarios pero con baja proporción, se podrían encontrar en un análisis sensorial, olores a **trementina, especias y flores**.

5.6. Evaluación nutricional

El riesgo de que aparezcan deficiencias en la ingesta de nutrientes y situaciones patológicas asociadas, depende de muchos factores diferentes, tales como la magnitud de la ingesta, las prácticas de producción y procesamiento o condición fisiológica y la salud de la persona, entre otros (Barberá et al. 1992). Por lo tanto, la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), insistió en la producción de informes de composición de alimentos producidos y consumidos localmente, con el fin de calcular mejor la ingesta de nutrientes (García, 2006; FAO/OMS, 2003). Como se ha indicado en apartados anteriores, las frutas tropicales cultivadas en la costa de Granada-Málaga mostraron diferente contenido en minerales (ver apartado 5.3) y en antioxidantes (ver apartado 5.4).

En función de su consumo habitual en la dieta española, estas frutas tropicales de la Costa Granada-Málaga, podrían proporcionar diferentes cantidades de estos nutrientes.

Repercusión nutricional de minerales

Es ampliamente reconocida, la importancia de hacer ingestas adecuadas de elementos minerales esenciales para el mantenimiento de la condición de salud (Hardisson, 2001a).

La contribución de los españoles a la ingesta de minerales con el consumo de frutas tropicales se muestra en la **Tabla 30**.

La ingesta de minerales diaria se ha calculado teniendo en cuenta el consumo diario de cada fruta tropical en España en 2014 (Rivero, 2007; Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2014) y también en función de la porción regular de cada fruta (Carbajal y Sánchez-Muniz, 2003). En este caso, también se calculó el aporte a las ingestas diarias recomendadas (IDR) (McCarron, 2000; Navarro y Vaquero, 2003).

La IDR representan los conocimientos científicos más actuales sobre las necesidades nutricionales de las poblaciones sanas. La selección para este estudio fueron las recomendaciones para hombre y mujer adulta entre 18-50 años.

Tabla 30. Ingesta española diaria de minerales a partir del consumo de frutas tropicales nacionales e ingesta mineral por porción de fruta fresca.

Fruta	Ingesta diaria de minerales por consumo nacional					Ingesta mineral por porción				
	Ingesta diaria de fruta (g/habitante/día)	P (mg)	Ca (mg)	K (mg)	Na (mg)	Porción regular (g)	P (mg/%DRI)	Ca (mg/%DRI)	K (mg/%DRI)	Na (mg/%DRI)
Chirimoya	2,36	0,61	0,18	5,37	0,16	200	51,6/7,4	15,4/1,5	454,8/11,7	13,2/0,6
Aguacate	2,42	0,47	0,21	8,87	0,09	90	39,2/1,9	5,9/0,6	249,2/6,4	2,4/0,1
Kiwi	8,44	2,29	1,99	21,29	0,16	150	40,7/5,8	35,4/3,5	378,5/9,7	2,9/0,1
Mango	1,42	0,17	0,13	1,96	0,02	200	23,8/3,4	18,0/1,8	276,6/7,1	2,6/0,1
Papaya	1,12	0,11	0,22	3,18	0,08	200	20,0/2,9	38,4/3,8	568,4/14,6	14,4/0,6
Caqui	1,01	0,23	0,10	2,15	0,01	200	44,8/6,4	19,6/2,0	426,2/10,9	3,2/0,1
Carambola	0,26	0,11	0,02	1,41	0,01	120	13,8/2,0	2,4/0,2	169,6/4,3	1,3/0,1

N.D. No disponible IDRs para un adulto de la población: P = 700 mg/día; Ca = 1000 mg/día; K = 3900 mg/día; Na = 2300 mg/día.

El consumo de frutas tropicales en España es bajo, va desde 0,4 a 0,9 kg/año, excepto en el caso del kiwi, cuyo consumo es muy superior (3,0 kg/año). En consecuencia, la contribución diaria de frutas tropicales a la ingesta de minerales es inferior a 1 mg/día con la excepción del K.

El kiwi es el fruto que contribuye en gran medida a la ingesta de minerales debido a su mayor consumo de toda España.

La contribución a la dieta real personal, se calcula mejor utilizando la porción regular o normal de cada fruta. Dicha porción va desde 68 hasta 200 g. Por lo tanto, la ingesta de minerales con el consumo de una porción de fruta tropical es mucho mayor que la encontrada para el consumo medio español. Con la excepción de sodio (cuya contribución era muy baja), la ingesta de minerales por porción oscilaban entre 2,4 mg de Ca en carambola, hasta 568 mg de K para papaya.

De acuerdo con los resultados, la contribución de las frutas tropicales para la ingesta diaria de minerales necesarios para mantener el estado de salud de la población adulta era 0,2% y 2,0% de Ca y P, respectivamente, y despreciable para la ingesta de Na (0,1%). Al contrario, el consumo de una porción de frutas tropicales (especialmente caqui, chirimoya y papaya) es suficiente para abastecer a más de un 10% de la IDR para el potasio. Esto es muy importante ya que las últimas tendencias de la nutrición mineral recomienda una disminución de la ingesta de sodio y el aumento de las cantidades de potasio (McCarron, 2000; Pérez y Chang, 2014).

Repercusión nutricional de antioxidantes y polifenoles

En los últimos años ha ido en aumento el interés por la gama de fitoquímicos dietéticos, debido en particular a su posible acción protectora contra las enfermedades cardiovasculares y determinados tipos de cáncer. Comprenden los isotiocianatos, los polifenoles, los flavonoides, las isoflavonas, los lignanos, las saponinas y el cumestrol (AICR, 2015; Pennington, 2002).

La capacidad antioxidante de los compuestos bioactivos de los alimentos es interesante tanto desde el punto de vista de la tecnología de los alimentos como de la nutrición. Los polifenoles influyen en múltiples propiedades sensoriales de los alimentos, tales como el sabor y el color, y contribuyen al aroma y el sabor de numerosos productos alimenticios de origen vegetal por lo cual desde hace algún tiempo están adquiriendo gran relevancia en la industria alimentaria (Lule et al., 2005).

Conociendo en nuestras muestras, la capacidad antioxidantes (ver apartado 5.4.2.) y la cantidad de polifenoles totales, (ver apartado 5.4.1), podemos evaluar la ingesta de compuestos con actividad antioxidante y la cantidad de polifenoles que nos aportaría cada porción de estas frutas.

La ingesta de capacidad antioxidante y polifenoles diaria se ha calculado teniendo en cuenta el consumo diario de cada fruta tropical en España en 2014 (Mercasa, 2014; Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2014) y también en función de la porción regular de cada fruta (Carbajal y Sánchez-Muniz, 2003).

La contribución de la capacidad antioxidante fue referida como mmoles Trolox/ día y en el caso de la ingesta de antioxidantes por porción comestible, los resultados se expresaron como mmoles Trolox/ porción. En el caso de polifenoles totales la contribución diaria se expresó como mg GA/ día y en caso de ingesta de polifenoles por porción comestible se expresaron los resultados en mg GA/ porción.

En este caso el cálculo del aporte a las ingestas diarias recomendadas (IDR) no ha sido posible, ya que no existen datos de referencia. Se realizó un cálculo del aporte teniendo en cuenta el dato de la capacidad antioxidante total de la dieta española

Resultados y discusión

Tabla 31. Ingesta española diaria de capacidad antioxidante y polifenoles a partir del consumo de frutas tropicales nacionales e ingesta por porción de fruta fresca.

Fruta	Ingesta diaria de capacidad antioxidante y polifenoles por consumo nacional					Ingesta de capacidad antioxidante y polifenoles por porción				
	Ingesta diaria de fruta (g habitante/día)	ABTS (mmoles TROLOX)	DPPH (mmoles TROLOX)	FRAP (mmoles TROLOX)	Folin-Ciocalteu (mg GA)	Porción comestible (g)	ABTS (mmoles TROLOX/% ¹)	DPPH (mmoles TROLOX/% ¹)	FRAP (mmoles TROLOX/% ¹)	Folin-Ciocalteu (mg GA/% ²)
Chirimoya	2,36	61,242	9,1804	34,3144	88,372206	120	4,41E+03/ 124,1	1,10E+03/ 31,1	4,12E+03/ 116,1	1,06E+04/ 315,6
Aguacate	2,42	5,203	11,1804	10,285	1,61293	90	4,68E+02/13,2	1,01E+03/ 28,3	9,26E+02/ 26,1	1,45E+02/ 4,81
Kiwi	8,44	43,5504	71,5712	43,2128	16,723354	130,5	5,68E+03/ 160,1	9,34E+03/ 263,2	5,64E+03/ 158,9	2,18E+03/ 72,36
Mango	1,42	9,0454	0,9514	10,2382	3,4101158	120	1,09E+03/ 30,6	1,14E+02/ 3,21	1,23E+03/ 34,6	4,09E+02/13,5
Papaya	1,12	5,7568	15,8592	7,504	1,8536896	174	1,00E+03/ 28,2	2,76E+03/ 77,7	1,31E+03/ 36,8	3,23E+02/ 10,7
Caqui	1,01	41,309	230,9971	35,3197	101,74407	174	7,19E+03/ 202,5	4,02E+04/1132,5	6,15E+03/173,1	1,77E+04/ 586,9
Carambola	0,26	2,6728	3,5906	2,0228	2,8705872	108	2,89E+02/ 8,1	3,88E+02/10,9	2,18E+02/6,1	3,10E+02/ 10,3

¹ Se calcula el % de la ingesta, teniendo en cuenta la capacidad antioxidante total de la dieta española: 3,549 mmol Trolox / día (Saura-Calixto y Goñi, 2007).

² Se calcula el % de la ingesta diaria de polifenoles/persona/día, teniendo en cuenta el dato de: 2590-3016 mg polifenoles/persona/día (Pérez-Jiménez et al., 2006),

aportado por Saura-Calixto y Goñi (2007) y en el caso de los polifenoles utilizamos el dato de ingesta diaria de polifenoles por persona y día aportado por Pérez-Jiménez et al. (2006).

La contribución de los españoles a la ingesta de capacidad antioxidante y polifenoles con el consumo de frutas tropicales se muestra en la **Tabla 31**.

Como se comentó anteriormente el consumo de frutas tropicales en España es bajo, va desde 0,4 a 0,9 kg/año, excepto en el caso del kiwi, cuyo consumo es muy superior (3,0 kg/año). Con la ingesta diaria de kiwi se cubre más del 100% de la capacidad antioxidante total y el 72% de la ingesta de polifenoles calculado para un día en la dieta española (Pérez-Jiménez et al., 2006), con lo cual al igual que en minerales el kiwi contribuye en gran medida a la ingesta de capacidad antioxidante debido a su mayor consumo de toda España.

La contribución a la dieta real personal, se calcula mejor utilizando la porción comestible de cada fruta. Dicha porción va desde 90 del aguacate hasta 130 del kiwi. El consumo de una porción comestible de aguacate aporta el 25% de capacidad antioxidante y el 5% de polifenoles en la dieta española. El caqui destaca con la mayor contribución diaria con valores de 202% en capacidad antioxidante y del más de 5 veces el 100%, en polifenoles. La chirimoya también supera el 100% de la contribución diaria en capacidad antioxidante y 3 veces el 100% de la contribución en polifenoles. La carambola es la fruta que menor contribución manifiesta, 8% para la capacidad antioxidante total y 10% para la cantidad de polifenoles en la dieta española.

Con el fin de aumentar la ingesta de capacidad antioxidante y polifenoles, un mayor consumo de las frutas tropicales producidas en la costa de Granada-Málaga podrían ser utilizada en el asesoramiento nutricional para tal fin.

La presencia de otros nutrientes en estos alimentos (especialmente grasas y azúcares con sus posibles consecuencias para la salud) deben ser tomados en cuenta; también es importante considerar la cantidad de polifenoles que realmente serían biodisponibles (Srinivasan, 2001).

CONCLUSIONES/CONCLUSIONS

Los resultados obtenidos en la presente Memoria de Tesis Doctoral, permiten inferir las siguientes conclusiones:

1. Todas las frutas tropicales cultivadas en la zona subtropical de Granada-Málaga cumplieron con los parámetros estándar para considerarlas de primera categoría, y ofrecer así una mejora de las posibilidades para la exportación de frutas frescas de alta calidad, sobre todo debido a la proximidad a otros países europeos.
2. El aguacate destaca como la fruta con mayor cantidad de polifenoles totales. Carambola, chirimoya y caqui son también muy ricas en estos compuestos bioactivos. Los altos niveles de ácido oxálico y otros ácidos orgánicos contribuyen al buen estado de calidad y características organolépticas de estas frutas locales.
3. El contenido mineral de los frutos que crecen en esta área local es nutricionalmente aceptable, contribuyendo a las ingestas correspondientes de los elementos minerales esenciales. El bajo contenido de sodio de estos frutos, vinculado con el alto contenido de potasio los hacen alimentos útiles para el mantenimiento de la condición de salud, especialmente para la prevención de la hipertensión y las enfermedades cardiovasculares. Destacar el kiwi, papaya y caqui como las frutas más ricas en calcio.
4. De los 14 polifenoles individuales estudiados, la carambola fue la fruta donde mayor cantidad de todos ellos se obtuvo con nuestra técnica de extracción líquido-líquido y análisis mediante UPLC/TOF. Chirimoya y kiwi fueron las más ricas en polifenoles no-flavonoides y la papaya en los flavonoides estudiados. El ácido gálico, dentro de los 14 polifenoles estudiados, ha sido el que se ha cuantificado en todas las frutas y presentó cantidades más altas.
5. En todos los métodos utilizados para evaluar la capacidad antioxidante, el caqui sobresalió considerablemente por encima de las frutas, pero sin ello menospreciar la alta capacidad antioxidante, y por tanto a la potencial actividad beneficiosa, de las demás frutas tropicales locales.

Conclusiones

6. En el estudio de compuesto volátiles se detectaron e identificaron 172 compuestos en las chirimoyas de la Costa Tropical, 25 compuestos más que en chirimoyas no acogidas a la Denominación de Origen Fino de Jete. La mayor parte de los compuestos pertenecieron al grupo de ésteres y sesquiterpenoides, los cuales podrían relacionarse con descriptores sensoriales positivos para la aceptación o preferencia del consumidor por estas frutas.

7. Nuestros estudios aportan datos locales a tablas de composición nutricional en referencia a azúcares solubles, composición mineral, polifenoles flavonoideos y no-flavonoideos y ácidos orgánicos. También aportan datos de ingesta de polifenoles totales y capacidad antioxidante que supone el consumo de una porción comestible de estas frutas en relación a la ingesta diaria española, observando que con el consumo de una porción de chirimoya, caqui o kiwi supera el 100% de la ingesta diaria para un adulto sano.

The results obtained in this ~~Report~~ Doctoral Thesis, allow us to infer the following conclusions:

1. All the tropical fruits grown in this subtropical area Granada-Malaga met the standard parameters to be considered top-notch, which could improve the possibilities for the export of such fresh fruits to other near European countries.
2. Avocado was the fruit with larger amount of polyphenols. Carambola, anonna and persimmon were also rich in these bioactive components. High levels of oxalic acid and other organic acids contribute to good quality and good organoleptic characteristics of these fruits.
3. The mineral content of the fruits grown in this local area is nutritionally acceptable, contributing to the corresponding intakes of the essential mineral elements. The low sodium content of these fruits, linked to the high potassium content make them useful foods for maintaining the health status, especially for the prevention of hypertension and cardiovascular disease. It is also noteworthy to mention that kiwi, papaya and persimmon were the fruits with the highest content in calcium.
4. Taking into account the 14 individual polyphenols studied, carambola was the fruit which showed all of them. These phenols were identified by means of our liquid-liquid extraction technique and analysis by UHLC/TOF. Anonna and kiwi were the richest fruits in the non-flavonoid polyphenols studied while was papaya in flavonoid ones. Gallic acid, among the studied polyphenols, was analyzed and quantified in all fruits.
5. In all the methods used to evaluate the antioxidant capacity, persimmon stood considerably above the rest of the fruits. However, the high antioxidant capacity and the potential health benefit of the others local tropical fruits should not be underestimated.

Conclusiones

6. *In the study of volatile compounds, 172 compounds were detected and identified in the Annona from Costa Tropical, being 25 more compounds than those identified in the Annona from Brazil. The majority of these compounds belong to ester group and sesquiterpenoid group, which might relate to positive sensory descriptors of consumer preference for these fruits.*

7. *The tables of local nutritional composition can be completed with our data; referring to soluble sugars, mineral composition, flavonoid polyphenols, non-flavonoid polyphenols and organic acids. In addition, the data of intake of total polyphenols and antioxidant capacity derived from the consumption of the edible portion of these fruits is also included. Thus, the consumption of a portion of custard apple, persimmon or kiwi exceeds 100% the daily intake of antioxidant capacity of a Spanish adult.*

BIBLIOGRAFÍA

- ABAD-GARCÍA, B., BARRUETA, L. A., GARMÓN-LOBATO, S., GALLO, B., VICENTE, F.** A general analytical strategy for the characterization of phenolic compounds in fruit juices by high-performance liquid chromatography with diode array detection coupled to electrospray ionization and triple quadrupole mass spectrometry. *J Chromatogr A* 2009, 1216:5398-415.
- ABELLÁN, P., GARCÍA-VLLANOVA, B., RUÍZ, M. D.,** Frutas y Productos Derivados. En: Gil, A., Tratado de Nutrición, Tomo II. Composición y Calidad Nutritiva de los Alimentos. 2ª Edición. Madrid: Médica Panamericana; 2010. 269-293.
- ADAMS, R. T.,** 10. Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography. *Mass Spectrometry*, 1995; 237-243.
- ADAMS, R. P., ELIZONDO, M. S. G., ELIZONDO, M. G., SLINKMAN, E.,** DNA fingerprinting and terpenoid analysis of *Juniperus blancoi* var. *huehuentensis* (Cupressaceae), a new subalpine variety from Durango, Mexico. *Biochemical systematics and ecology*, 2006; 34(3), 205-211.
- ADLERCREUTZ, H., MAZUR, W.,** Phyto-oestrogens and Western diseases. *Ann ed* 1997, 29:95–120.
- AGUILERA, Y.,** Zafarraya impulsa el cultivo del caqui como alternativa a los hortícolas. El Ideal, 22 Octubre 2014. Provincia-Granada, 2014. Disponible en: <http://www.ideal.es/granada/v/20110302/provincia/zafarraya-impulsa-cultivo-caqui-20110302.html> Acceso a: 22 Agosto 2015.
- AICHA, N., INES, S., MOHAMED, B. S., INES, B., SOUMAYA, K., KAMEL, G., LEILA, C. G.,** Chemical composition, mutagenic and antimutagenic activities of essential oils from (Tunisian) *Artemisia campestris* and *Artemisia herba-alba*. *Journal of Essential Oil Research*, 2008; 20(5): 471-477.
- AICR,** Disponible en: <http://www.aicr.org/> Acceso a 10 octubre 2015.
- AJILA, C. M., AALAMI, M., LEELAVATHI, K., RAO, U. J. S. P.,** Mango peel powder: A potential source of antioxidant and dietary fiber in macaroni preparations. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2010; 11(1): 219–224.
- AL-AWADI, N. A., SHUAIB, N. M., ABBAS, A., EL-SHERIF, A. A., EL-DISSOUKY, A., AL-ALEH, E.,** Synthesis, Characterization, and Biological Activity of-Methyl-2-(-1, 2, 3-Benzotriazol-1-y1)-3-Oxobutan-ethioamide Complexes with Some Divalent Metal (II) Ions. *Bioinorganic chemistry and applications*, 2008.

- ALBUQUERQUE, T. G., SANTOS, F., SANCHES-SILVA, A., BENTO, A. C., COSTA, H. S.,** Nutritional and phytochemical composition of *Annona cherimolla* Mill. fruits and by-products: Potencial health benefits. *Food Chemistry*, 2016; 193, pp. 187-195.
- ALMEIDA, M. M. B., DE SOUSA, P. H. M., FONSECA, M. L., MAGALHAES, C. E. C., LOPES, M. F. G., DE LEMOS, T. L. G.,** Evaluation of macro and micro-mineral content in tropical fruits cultivated in the northeast of Brazil. *Food Science & Technology (Campinas)*, 2009; 29: 581-586.
- ANDERSEN, O., MARKHAM, K.,** Flavonoids. Chemistry, Biochemistry and Applications, 2005; p. 471.
- ANGIONI, A., BARRA, A., CORONEO, V., DESSI, S., CABRAS, P.,** Chemical composition, seasonal variability, and antifungal activity of *Lavandula stoechas* L. ssp. *stoechas* essential oils from stem/leaves and flowers. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2006; 54(12): 4364-4370.
- AOAC.** Official Methods of Analysis, 16th ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington, DC., 2000.
- ARNAL, L.; DEL RÍO, M. A.** Effect of cold storage and removal astringency on quality of persimmon fruit (*Diospyros kaki*, L.) cv. Rojo Brillante. *Food science and technology international*, 2004, vol. 10, no 3, p. 179-185.
- ARPAIA, M. L., COLLIN, S., SIEVERT, J., OBENLAND, D.,** Influence of cold storage prior to and after ripening on quality factors and sensory attributes of 'Hass' avocados. *Postharvest Biology and Technology*, 2015; 110: 149-157.
- ARRIETA, A., BAQUERO, U. y BARRERA, J.,** Caracterización fisicoquímica del proceso de maduración del plátano "Papocho" (*Musa ABB Simmonds*), *Agronomía Colombiana*, 2006; 24(1): 48-53.
- ARUNJYOTHI, B., VENKATESH, K., CHAKRAPANI, P., ANUPALLI, R. R.,** Phytochemical and Pharmacological potential of *Annona cherimola*-A Review. *International Journal of Phytomedicine*, 2011; 3(4): 439.
- ASUMING, W. A., BEAUCHAMP, P. S., DESCALZO, J. T., DEV, B. C., DEV, V., FROST, S., MA, C. W.,** Essential oil composition of four *Lomatium* Raf. species and their chemotaxonomy. *Biochemical systematics and ecology*, 2005; 33(1): 17-26.

- ATTORRI, L., DI BIASE, A., DI BENEDETTO, R., RIGATO, P., DI VIRGILIO, A., SALVATI, S.,** Micronutrient-enriched rapeseed oils reduce cardiovascular disease risk factors in rats fed a high-fat diet. *Atherosclerosis*, 2010; 213(2), 422-428.
- AUGUSTO F., PIRES, A. L., TADA, E. S., RIVELLINO, S. R.,** Screening of Brazilian fruit aromas using solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 2000; 873: 117-127.
- AVILA, J.,** Frutos tropicales para vivir más. *Sesenta y más*. Nº. 252, 2006 , págs. 40-43.
- AZCÓN-BIETO, J., TALÓN, M.,** Fundamentos de Fisiología Vegetal. Barcelona, España. *Ediciones McGraw-Hill Interamericana*. 2000; 520 p.
- BAKOUMÉ, C.** Sector palmero en África. *Revista Palmas*, 2007, vol. 28, no especial,, p. 257-268.
- BALBONTIN, C., GAETE-EASTMAN, C., VERGARA, M., HERRERA, R., MOYA-LEON, M. A.,** Treatment with 1-MCP and the role of ethylene in aroma development of mountain papaya fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 2007; 43(1): 67-77.
- BARANAUSKIENE, R., VENSKUTONIS, P. R., VISKELIS, P., DAMBRAUSKIENE, E.,** Influence of nitrogen fertilizers on the yield and composition of thyme (*Thymus vulgaris*). *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 2003; 51(26): 7751-7758.
- BARBERÁ, R., FARRÉ, R., LOZANO, A.,** Biodisponibilidad de los elementos traza. *Revista Española de Ciencia y Tecnología de los Alimentos*, 1992;34: 381–399.
- BARRERA, J., ARRAZOLA, G., CAYÓN, D.,** Caracterización fisicoquímica y fisiológica del proceso de maduración de plátano Hartón (musa AAB Simmonds) en dos sistemas de producción, *Acta Agronómica*, 2010; 59 (1): 20-29.
- BARRETO, J. C., TREVISAN, M. T. S., HULL, W. E., ERBEN, G., DE BRITO, E. S., PFUNDSTEIN, B., OWEN, R. W.** Characterization and quantitation of polyphenolic compounds in bark, kernel, leaves, and peel of mango (*Mangifera indica* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008; 56(14), 5599–5610. <http://doi.org/10.1021/jf800738r>

Bibliografía

- BAYRAM, S., ALPER, M., TURGUROGLU, E., ERKAN, M.,** The performance of some avocado cultivars under Mediterranean coastal conditions in Turkey. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 2012; 10(2): 588-592.
- BEAULIEU, J. C., GRIMM, C. C.,** Identification of volatile compounds in cantaloupe at various developmental stages using solid phase microextraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001: 49(3), 1345-1352.
- BELANDRIA, D., VELANDRIA, V., NAVARRO, C.,** Caracterización física, química y organoléptica de los frutos de lechosa (*Carica papaya* L.) en variedades Tailandia y Maradol. *Agroalimentaria*. 2010, pag. 45-49.
- BELLO, J.** Principios generales de los alimentos. Ediciones Díaz de Santos, S. A. Madrid. España; 2000.
- BENKACI-ALI, F., BAALIOUAMER, A., MEKLATI, B. Y., CHEMAT, F.,** Chemical composition of seed essential oils from Algerian *Nigella sativa* extracted by microwave and hydrodistillation. *Flavour and fragrance journal*, 2007; 22(2): 148-153.
- BENZIE, I. F. F., STRAIN, J. J.,** Simultaneous automated measurement of total 'antioxidant' (reducing) capacity and ascorbic acid concentration, *Redox Report*, 996, 3(4):233-2238.
- BERLITZ H. D., GROSCH W.,** Tablas de Composición de Alimentos. Editorial Acribia. Zaragoza. España; 1999.
- BICALHO, B., PEREIRA, A. S., AQUINO-NETO, F. R., PINTO, A. C., REZENDE, C. M.,** Application of high-temperature gas chromatography-mass spectrometry to the investigation of glycosidically bound components related to cashew apple (*Anacardium occidentale* L. var. *nanum*) volatiles. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2000; 48(4): 1167-1174.
- BICAS, J. L., MOLINA, G., DIONISIO, A. P., BARROS, F. F. C., WAGNER, R., MARÓSTICA, M. R., PASTORE, G. M.,** Volatile constituents of exotic fruits from Brazil. *Food Research International*, 2011; 44(7); 1843-1855.
- BONAVENTURE, L. A.,** Cultura da cherimóia e de seu híbrido, a atemóia. São Paulo, Nobel, 1999.

- BORRAS-LINARES, M.I.** Uso de técnicas separativas acopladas a espectrometría de masas de alta resolución para estudios metabolómicos de nutraceuticos y matrices vegetales. *Tesis Doctoral*. Universidad de Granada. 2013
- BOULANGER, R., CROUZET, J.**, Identification of the aroma components of acerola (*Malpighia glabra* L.): free and bound flavour compounds. *Food Chemistry*, 2001; 74(2): 209-216.
- BRAND-WILLIAMS, W., CUVELIER, M. E., BERSET, C.**, Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity, *LWT-Food Science and Technology*, 1995; 28(1): 25-30.
- BRAVO, J.**, El mercado de fruta fresca. 2010. In: Disponible en: www.odepa.cl/odepaweb/publicaciones/doc/2474.pdf Acceso en: 26 jul. 2015.
- CABRERA-BAUTISTA, S., SALAZAR-GARCÍA, S.** Cinco años de manejo integrado de la tristeza (*Phytophthora cinnamomi* Rands) del aguacate y su efecto sobre los daños causados por el barrenador de ramas (*Copturus aguacate* Kiss.). *Rev. Mex. Fitopatol*, 1991, vol. 9, no 1, p. 38-43.
- CAETANO, V., TEIXEIRA, H., GIUSTI, M. M.**, Anthocyanin and other phenolic compounds in Ceylon gooseberry (*Dovyalis hebecarpa*) fruits. *Food Chemistry* 2015; 176: 234–243.
- CANO, M. P., TORIJA, E., MARIN, M. A., CAMARA, M.** Determinación simple de los ácidos orgánicos no volátiles en algunas frutas exóticas españolas, mediante cromatografía de intercambio iónico. *Zeitschrift fuer Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 1994; 214(218), 199.
- CAPDR**, Áreas de actividad, 2008. Disponible en: <http://www.juntadeandalucia.es/organismos/agriculturapescaydesarrollorural.html> Acceso a: 12 marzo 2015.
- CARBAJAL, A., ARBONÉS, G., GONZALVO, B., GONZÁLEZ-GROSS, M., JOYANES, M., MARQUES-LOPES, I., VAQUERO, M.**, Nutrición y recomendaciones dietéticas para personas mayores: Grupo de trabajo" Salud pública" de la Sociedad Española de Nutrición (SEN). *Nutrición hospitalaria*, 2003; 18(3): 109-137.

- CARIDI, D., TRENERRY, V. C., ROCHFORT, S., DUONG, S., LAUGHER, D., JONES, R.,** Profiling and quantifying quercetin glucosides in onion (*Allium cepa* L.) varieties using capillary zone electrophoresis and high performance liquid chromatography. *Food Chemistry*, 2007, 105: 691–699.
- CASP, A., ABRIL, J., GRAELL, J., ROMERO, M. P.,** Tecnología de los alimentos de origen vegetal. *Edición Síntesis*, 2014.
- CASTAÑEDA-OVANDO, A., PACHECO-HERNÁNDEZ, M. L., PÁEZ-HERNÁNDEZ, M. E., RODRÍGUEZ, J. A., GALÁN-VIDAL, C. A.,** Chemical studies of anthocyanins: A review, *Food Chemistry*, 2009, 113: 859–871.
- CAZORLA, F. M., TORÉS, J. A., OLALLA, L., PÉREZ, A., FERRÉ, J. M., DE VICENTE, A.,** Bacterial apical necrosis of mango in southern Spain. A disease caused by *Pseudomonas syringae* pv. *Syringae*. *Phytopathology*, 1998, 88:614-620.
- CHAN-YUEN, K., SÁENZ, M. V.,** Efecto del 1-metil-ciclopropeno (1-MCP) en la maduración de banano. *Agronomía Costarricense*, 2005; 29(3).
- CHOI, H. S.** Character impact odorants of Citrus Hallabong [(C. unshiu Marcov× C. sinensis Osbeck)× C. reticulata Blanco] cold-pressed peel oil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2003; 51(9): 2687-2692.
- CHORIANOPOULOS, N., EVERGETS, E., MALLOUCHOS, A., KALPOUTZAKIS, E., NYCHAS, G. J., HAROUTOUNIAN, S. A.,** Characterization of the essential oil volatiles of *Satureja thymbra* and *Satureja parnassica*: Influence of harvesting time and antimicrobial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006; 54:3139–3145.
- CHUN, S. K., CHUNG, S., KIM, H-D., LEE, C. S., KIM, K.,** A synthetic cryptochrome inhibitor induces anti-proliferative effects and increases chemosensitivity in human breast cancer cells, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, (2015), 467 (2): 441-446.
- CIAZYNSKA-HALAREWICZ, K., KOWALSKA, T.,** Mathematical models of solute retention in gas chromatography as sources of thermodynamic data. Part II. Aldehydes as the test analytes. *Acta Chromatographica*, 2003; (13): 81-94.
- CLERICI, M. T. P. S., CARVALHO-SILVA, L. B.,** Nutritional bioactive compounds and technological aspects of minor fruits grown in Brazil, *Food Research International*, 2011, 44:1658-1670.

CLIFFORD, M. N., Anthocyanins nature, occurrence and dietary burden. *J Food Sci Agric*, 2000, 80:1063–1072.

CMAOT, Regiones climáticas de Andalucía, 2015. Disponible en:

<http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/portalweb/menuitem.7e1cf46ddf59bb227a9ebe205510e1ca/?vgnnextoid=3beae207c1935310VgnVCM2000000624e50aRCRD&vgnnextchannel=871e4d0e54345310VgnVCM100001325e50aRCRD>

Acceso a: 20 agosto 2015.

COMISIÓN EUROPEA, REGLAMENTO (UE) Nº260/2010 DE LA COMISIÓN de 25 de marzo de 2010 por el que se inscribe una denominación en el Registro de Denominaciones de Origen Protegidas y de Indicaciones Geográficas Protegidas [Chirimoya de la Costa tropical de Granada-Málaga (DOP)]. Disponible en: <http://www.besana.es/legislacion/leg/doce/REG2010-260-34-35.pdf> Acceso a: 23 Agosto 2015.

COMUNIDAD DE ANDALUCÍA. Guía de las mejores frutas y hortalizas 2002-2008. *Junta de Andalucía, Conserjería de Agricultura y Pesca*, 2008.

CONSERJERÍA DE MEDIO AMBIENTE Y ORDENACIÓN DEL TERRITORIO (CMAOT).

Junta de Andalucía. Disponible en:

<http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/site/portalweb/menuitem.7e1cf46ddf59bb227a9ebe205510e1ca/?vgnnextoid=3beae207c1935310VgnVCM2000000624e50aRCRD&vgnnextchannel=871e4d0e54345310VgnVCM100001325e50aRCRD> Acceso en: 29 julio 2015.

CORDÉ de, A., BUJALSKA, M., TATARKIEWICZ, J., GUMULKA, S. W., Effect of cyclooxygenase and nitric oxide synthase inhibitors on streptozotocin-induced hyperalgesia in rats. *Pharmacology*, 2008; 81(2): 151-157.

CORDEIRO, N., SOUSAA, L., FREITAS, N., GOUVEIA, M., Changes in the mesocarp of *Annona cherimola* Mill. 'Madeira' during postharvest ripening. *Postharvest Biology and Technology*, 2013; 85: 179–184.

CORONEL., R. E. Collection, propagation an conservation of indigenous fruits in the Philippines. *Acta Hort.* 2001, 575:211-219.

- COULADIS, M., BAZIOU, P., PETRAKIS, P. V., HARVALA, C.,** Essential oil composition of *Hypericum perforatum* L. growing in different locations in Greece. *Flavour and fragrance journal*, 2001; 16(3): 204-206.
- COUTINHO-NETTO, J., FONTANA, A. C. K., BELEBONI, R. O., PIZZO, A. B., SANTOS, W. F., THOMAZINI, J. A., et al.** Purification and biochemical characterization of a convulsant neurotoxin from the star fruit (*Averrhoa carambola*): Specific neurotransmitter release on rat cerebral cortex synaptosomes. *XIV Reunião Anual da Federação de Sociedade de Biologia Experimental, Caxambu- mc, Livro de Resumos*, 1999; pag-393-393.
- DELEUZE, P.** Código Alimentario Español. 6ª ed. Tecnos. (2003) Madrid.
- DEMBITSKY, V. M., POOVARODOM, S., LEONTOWICZ, H., LEONTOWICZ, M., VEARASILP, S., TRAKHTENBERG, S., GORINSTEIN, S.** The multiple nutrition properties of some exotic fruits: biological activity and active metabolites. *Food Research International*, 2011; 44(7), 1671-1701.
- DEVALARAJA, S., JAIN, S., YADAV, H.,** Exotic fruits as therapeutic complements for diabetes, obesity and metabolic syndrome. *Food Research International*, 2011; 44(7), 1856-1865.
- DÍAZ-GARCÍA, M. C., OBÓN, J. M., CATERLLAR, M. R., COLLADO, J., ALACID, M.,** Quantification by UHPLC of total individual polyphenols in fruit juices, *Food Chemistry*, 2013, 138 (2-3), pp. 938-949.
- DICKSCHAT, J. S., BODE, H. B., WENZEL, S. C., MÜLLER, R., SCHULZ, S.,** Biosynthesis and identification of volatiles released by the myxobacterium *Stigmatella aurantiaca*. *ChemBioChem*, 2005; 6(11): 2023-2033.
- DREHER, J. G., ROUSEFF, R. L., NAIM, M.,** GC-olfactometric characterization of aroma volatiles from the thermal degradation of thiamin in model orange juice. *Journal of Agricultural and food chemistry*, 2003; 51(10): 3097-3102.
- DREHER, M. L., DAVENPORT, A. J.,** Hass avocado composition and potential health effects. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2013; 53: 738–750.
- DU, G., LI, M., MA, F., LIANG, D.,** Antioxidant capacity and the relationship with polyphenol and vitamin C in Actinidia fruits. *Food Chemistry*, 2009; 113(2): 557-562.

- DUCKHAM, S. C., DODSON, A. T., BAKKER, J., AMES, J. M.,** Volatile flavour components of baked potato flesh. A comparison of eleven potato cultivars. *Food/Nahrung*, 2001; 45(5): 317-323.
- DUSCHKY, C. B., ALMEIDA, N. V., POSSETTO, M., MICHIS, F., SCAPPINI, E., DE LAMPASONA, M. P., SCHUFF, C.,** Essential oil composition of *Heterothalamus alienus* (Spreng.) Kuntze (Romerillo) from Argentina. Effect of harvesting period on the essential oil composition. *Flavour and fragrance journal*, 2007; 22(1): 39-41.
- DUTHIE, G. G., GARDNER, P. T., KYLE, J. A. M.,** Plant polyphenols: are they the new magic bullet?, 2003, *Proc. Nutr. Soc.*, 2003; 62: 599-603.
- EL-MASSRY, K. F., EL-GHORAB, A. H. FAROUK, A.,** Antioxidant activity and volatile components of Egyptian *Artemisia judaica* L. *Food Chemistry*, 2002, vol. 79, no 3, p. 331-336.
- EL-SAYED, A. M., HEPPELTHWAITE, V. J., MANNING, L. M., GIBB, A. R., SUCKLING, D. M.** Volatile constituents of fermented sugar baits and their attraction to lepidopteran species. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2005; 53(4): 953-958.
- ENGEL, E., BATY, C., LE CORRE, D., SOUCHON, I., MARTIN, N.,** Flavor-active compounds potentially implicated in cooked cauliflower acceptance. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2002; 50(22): 6459-6467.
- ENSING, B., BUDA, F., BAERENDS, E. J.,** Fenton-like chemistry in water: Oxidation catalysis by Fe(III) and H₂O₂, *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107(30):5722-5731.
- EVOLI d', L., MOSCATELLO, S., LUCARINI, M., AGUZZI, A. GABRIELLI, P., PROIETTI, S., BATTISTELLI, A., FAMIANI, F., BOHMD, V, LOMBARDI-BOCCIA, G.,** Nutritional traits and antioxidant capacity of kiwifruit (*Actinidia deliciosa* Planch., cv. Hayward) grown in Italy. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2015; 37: 25–29.
- FALLER, A. L. K.; FIALHO, E.** Polyphenol availability in fruits and vegetables consumed in Brazil. *Rev. Saúde Pública*, v. 43, n. 2, p. 211-218, 2009.

Bibliografía

- FAN, W., QIAN, M. C.**, Characterization of aroma compounds of Chinese “Wuliangye” and “Jiannanchun” liquors by aroma extract dilution analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006; 54(7): 2695-2704.
- FAO/OMS** Expert Consultation. Diet, nutrition and the prevention of chronic disease, WHO Technical Report Series, N° 916 World Health Organization, 2013.
- FAO**, Tropical fruits, 2012. Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/006/y5143e/y5143e1a.htm> Acceso a: 20 Agosto 2015.
- FAO**. Metodología analítica para medir la fibra dietética. Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/010/ah833s/ah833s18.htm> Acceso en: 15 septiembre 2015.
- FAO AGRICULTURAL STATISTICS**. 2015. Disponible en: <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/S> Acceso en: 26 jul. 2015.
- FEI, P., XIAO-LIN, R., XIN-PING, Z.**, Phenolic compounds and antioxidant activity in fruits of six *Diospyros kaki* genotypes. *Eur Food Research Technology*, 2013; DOI 10.1007/s00217-013-2065-z
- FERNÁNDEZ, A. M., SOUSA, L., SOUTO, C. K., NEVES, W., ALBUQUERQUE, R., SOUZA, O., SIMÕES, T.** Total phenolic content and antioxidant activity of some Malvaceae family species. *Antioxidants*, 2012; 1(1), 33-43.
- FERNÁNDEZ, C.T.**, Cultivo del Mango. Hoja Divulgatoria, 20-68H. Ministerio de Agricultura, 1958. Disponible en: http://www.magrama.gob.es/app/MaterialVegetal/Docs/hoja_mapa_mango.pdf Acceso a: 11 Agosto 2015.
- FERREIRA, L., PERESTRELO, R., CAMARA, J. S.**, Comparative analysis of the volatile fraction from *Annona cherimola* Mill. cultivars by solid-phase microextraction and gas chromatography-quadrupole mass spectrometry detection. *Talanta*, 2009; 77: 1087–1096
- FIGUEREDO, G., CABASSU, P., CHALCHAT, J. C., PASQUIER, B.**, Studies of Mediterranean oregano populations. VIII—Chemical composition of essential oils of oreganos of various origins. *Flavour and fragrance journal*, 2006; 21(1): 134-139.

- FINKEL, T., HOLBROOK, N. J.**, Oxidants, oxidative stress and the biology of ageing. *Nature*, 2000, vol. 408, no 6809, p. 239-247.
- FLAVORNET**, 2004 Disponible en: <http://www.flavornet.org/flavornet.html>, Acceso a: 31 Octubre 2015.
- FREITAS de, V., AZEVEDO, J., FERNANDES, I., FARIA, I., OLIVEIRA, J., FERNANDES, A., MATEUS, N.**, Antioxidant properties of anthocyanidins, anthocyanidin-3-glucosides and respective portisins. *Food Chemistry*, 2010; 119(2): 518-523.
- FUHRMANN, E., GROSCH, W.**, Character impact odorants of the apple cultivars Elstar and Cox Orange. *Food/Nahrung*, 2002; 46(3): 187-193.
- GAETANO de, G., DE CURTIS, A., DI CASTELNUOVO, A., DONATI, M. B., IACOVIELLO, L., ROTONDO, S.**, Antithrombotic effect of polyphenols in experimental models: a mechanism of reduced vascular risk by moderate wine consumption. *Annals of the New York Academy Sciences*, 2002, 957:174-188.
- GALÁN-SAÚCO, V.**, Frutales tropicales, en: La horticultura española en la C.E., Rallo Romero, Luis, Nuez Viñals, Fernando (Ed) Sociedad Española de Ciencias Hortícolas, Reus, 1991: 74-93.
- GALÁN-SAÚCO, V.**, Mango, Manga. En: *Horticultura Española*, Pag. 324-325. Coord. Nuez, F. y Llácer, G. Coed. SECH y Ediciones de Horticultura, S.L. 2001.
- GALÁN-SAÚCO, V., FARRÉ MASSIP, J. M.** Tropical and Subtropical Fruit Production in Spain. *Chronica Horticulturae*, Vol 46, 2006a, num 2; 26-30.
- GALÁN-SAÚCO, V., RODRÍGUEZ PASTOR, C.**, Greenhouse cultivation of papaya. *Acta Hort.* 2006b (in press).
- GALÁN-SAÚCO, V.**, Adaptación y desarrollo de frutales tropicales y subtropicales menores en España. *Actas de Horticultura*, 2007, num 48. Sociedad Española de Ciencias Hortícolas; 360-369.
- GALÁN-SAÚCO, V.**, Global Overview of Underutilized Tropical and Subtropical Fruits. *Actas de Horticultura*, 2008, num 770. International society for horticultural science; 77-85.
- GARBANZO, M.**, Manual de aguacate; buenas prácticas de cultivo variedad Hass, 2ª Edición. San José, C.R.; Ministerio de Agricultura y Ganadería. 2010, ISBN: 978-9968-877-44-2.

Bibliografía

- GARCÍA-ALONSO, M., PASCUAL-TERESA, S., SANTOS-BUELGA, C., RIVASGONZALO, J. C.,** Evaluation of antioxidant properties of fruits. *Food Chemistry*, 2004; 84: 13–18.
- GARCÍA, A.,** Ingesta de nutrientes: Conceptos y Recomendaciones Internacionales (2ª parte). *Nutrición Hospitalaria*, 2006; 21(4): 437-447.
- GARCÍA-SARTAL, C., TAEBUNPAKUL, S., STOKES, E., DEL CARMEN, M., BERMEJO-BARRERA, P., GOENAGA-INFANTE, H.,** Two-dimensional HPLC coupled to ICP-MS and electrospray ionisation (ESI)-MS/MS for investigating the bioavailability in vitro of arsenic species from edible seaweed. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2012; 402(10), 3359-3369.
- GARCÍA, J. C., GARCÍA, G., CIORDIA, M.,** Variedades del Kiwi. *Tecnología alimentaria*. Actualidad. 2014. Disponible en: <http://www.serida.org/pdfs/6001.pdf> Acceso a: 1 septiembre 2015.
- GENERALITAT VALENCIANA,** Pliego condiciones Denominación Origen Kaki Ribera del Xúquer, 2010.
- GHIASVAND, A. R., SETKOVA, L., PAWLISZYN, J.,** Determination of flavour profile in Iranian fragrant rice samples using cold-fibre SPME–GC–TOF–MS. *Flavour and fragrance journal*, 2007; 22(5): 377-391.
- GÖKMEN, V., SERPEN, A., FOGLIANO, V.,** Direct measurement of the total antioxidant capacity of foods: the 'QUENCHER' approach. *Trends in Food Science & Technology*, 2009, vol. 20, no 6, p. 278-288.
- GONTHIER, M. P., RÍOS, L. Y., VERNY, M., RÉMÉSY, C., SCALBERT, A.,** Novel liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry method for the quantification in human urine of microbial aromatic acid metabolites derived from dietary polyphenols. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 2003, 789:247-55.
- GORISTEIN, S., ZEMSER, M., HARUENKIT, R., CHUTHAKORN, R., GRAUER, F., MARTÍN-BELLOSO, O., TRAKHTENBERG, S.,** Comparative content of total polyphenols and dietary fiber in tropical fruits and persimmon. *J. Nutr. Biochem*, 1999, 10: 367–371.
- GORINSTEIN, S., ZACHWIEJA, Z., FOLTA, M., BARTON, H., PITROWICZ, J., ZEMSER, M., WEISZ, M., TRAKHTENBERG, S., MARTÍN-BELLOSO, O.,**

- Comparative contents of dietary fiber, total phenolics, and minerals in persimmons and apples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001; 49: 952-957.
- GORINSTEIN, S., HARUENKIT, R., POOVARODOM, S., VEARASILP, S., RUAMSUKE, P., MANIESNIK, J., SHENG, G. P.**, Some analytical assays for the determination of bioactivity of exotic fruits. *Phytochemical Analysis*, 2010; 21(4), 355-362.
- GUTIERREZ, M.** Postharvest changes in total soluble solids and tissue pH of cherimoya fruit stored at chilling and non-chilling temperatures. *Journal of Horticultural Science*, 1994, vol. 69, no 3, p. 459-463.
- GRACE, S. C., YAMASAKI, H., PRYOR, W. A.**, Spin stabilizing approach to radical characterization of phenylpropanoid antioxidants: an ESR study of chlorogenic acid oxidation in the horseradish peroxidase, tyrosinase, and ferrylmyoglobin protein radical systems. *Basic life sciences*, 1999, 66: 435-450.
- HAGERMAN, A. E., RIEDL, K. M., RICE, R. E.**, Tannins as biological antioxidants. *Basic life sciences*, 1999, 66: 495-505.
- HALLIWELL, B., GUTTERIDGE, J. M. C.**, Free radicals in biology and medicine (3rd Ed). *Oxford University Press*, 1999.
- HAMM, S., BLETON, J., CONNAN, J., TCHAPLA, A.**, A chemical investigation by headspace SPME and GC-MS of volatile and semi-volatile terpenes in various olibanum samples. *Phytochemistry*, 2005; 66(12): 1499-1514.
- HARDISSON, A., RUBIO, C., BÁEZ, A., MARTÍN, M. M., ALVAREZ, R.**, Mineral composition in four varieties of avocado (*Persea gratissima*, L.) from the island of Tenerife. *European Food Research Technology*, 2001a; 213: 225-230.
- HARDISSON, A., RUBIO, C., BÁEZ, A., MARTÍN, M. M., ALVAREZ, R.**, Mineral composition of the papaya (*Carica papaya* variety sunrise) from Tenerife island. *European Food Research and Technology*, 2001b; 212: 175-181.
- HASHIMOTO, K., KAWAMATA, S., USUI, N., TANAKA, A., UDA, Y.**, In vitro induction of the ticsarcinogenic marker enzyme, quinone reductase, in human hepatoma cells by food extracts. *Cancer Lett.*, 2002, 180: 1-5.

Bibliografía

- HASLAM, E.**, Practical polyphenolics: from structure to molecular recognition and physiological action. *Cambridge University Press*, 1998.
- HAYES Jr, P. C., ANDERSON, S. D.**, Quantitative determination of hydrocarbons by structural group-type via high-performance liquid chromatography with dielectric constant detection. *Analytical Chemistry*, 1985; 57(11): 2094-2098.
- HAZZIT, M., BAALIOUAMER, A., FALEIRO, M. L., MIGUEL, M. G.**, Composition of the essential oils of Thymus and Origanum species from Algeria and their antioxidant and antimicrobial activities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006; 54(17): 6314-6321.
- HERNÁNDEZ, P. M., FERNÁNDEZ, D.**, La carambola, *Departamento de Fruticultura Tropical*, Gobierno de Canarias, 2013. Disponible en: <http://www.icia.es/icia/download/Publicaciones/carambola6.pdf> Acceso en: 22 Agosto 2015.
- HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, C., MORENO, L. G., CAMEÁN, A., GONZÁLEZ, A. G., GONZÁLEZ-WELLER, D., CASTILLA, A., GUTIÉRREZ, A., RUBIO, C., HARDISSON, A.** Differentiation of mangoes (*Mangifera indica* L.) conventional and organically cultivated according to their mineral content by using support vector machines. *Talanta*, 2012; 97: 325–330.
- HIERRO, E., DE LA HOZ, L., ORDOÑEZ, J. A.**, Headspace volatile compounds from salted and occasionally smoked dried meats (cecinas) as affected by animal species. *Food chemistry*, 2004; 85(4): 649-657.
- HILL, V. M., ISAACS, N. S., LEDWARD, D. A., AMES, J. M.**, Effect of high hydrostatic pressure on the volatile components of a glucose-lysine model system. *Journal of agricultural and food chemistry*, 1999; 47(9): 3675-3681.
- HOFFMANN E., STROOBANT, V.**, Mass spectroscopy, principles and applications. Wiley. New York, 2001.
- HÖGNADOTTIR, A., ROUSEFT, R. L.**, *J. Chromatogr. A* 998 (2003) 201.
- HORWITZ, W.**, *Official methods of analysis of AOAC International*. AOAC international, 2000.
- HUANG, J., GIANNASI, D. E., PRICE, R. A.**, Phylogenetic relationships in *Ephedra* (Ephedraceae) inferred from chloroplast and nuclear DNA sequences. *Molecular Phylogenetics and Evolution* , 2005, 35(1):48-59.

- IBÁÑEZ, E., LÓPEZ-SEBASTIÁN, S., RAMOS, E., TABERA, J., REGLERO, G.,** Analysis of volatile fruit components by headspace solid-phase microextraction. *Food Chemistry*, 1998; 63: 281–286.
- IDSTEIN, H., SCHREIRE, P.,** Volatile constituents from guava (*Psidium guajava*, L.) fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1985; 33(1): 138-143.
- IGNAT, I., VOLF, I., POPA, V. I.,** A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chemistry*, 2011, 126: 1821–1835.
- ILLESCAS, J. L., BACHO, O., FERRER, S.,** Análisis de los principales frutos tropicales comercializados. *Distribución y Consumo*. 2007, Pags, 33-85.
- ILLESCAS, J. L., BACHO, O., FERRER, S.,** Frutas y Hortalizas. Guía práctica, *Editor: Juste Mata, Ángel*, MERCASA, Madrid, 2008.
- ISIDOROV, V. A., KRAJEWSKA, U., DUBIS, E. N., JDANOVA, M. A.,** Partition coefficients of alkyl aromatic hydrocarbons and esters in a hexane–acetonitrile system. *Journal of Chromatography A*, 2001; 923(1): 127-136.
- ISIDOROV, V. A., ZENKEVICH, I. G., KRAJEWSKA, U., DUBIS, E. N., JAROSJYNSKA, J., BAL, K.,** Gas chromatographic analysis of essential oils with preliminary partition of components. *Phytochemical Analysis*, 2001; 12(2): 87-90.
- ISIDOROV, V., JDANOVA, M.,** Volatile organic compounds from leaves litter. *Chemosphere*, 2002; 48(9); 975-979.
- ISIDOROV, V., PURYNSKA, A., MODZELEWSKA, A., SEROWIECKA, M.,** Distribution coefficients of aliphatic alcohols, carbonyl compounds and esters between air and Carboxen/polydimethylsiloxane fiber coating. *Analytica chimica acta*, 2006; 560(1): 103-109.
- JACKSON, D. I., LOONEY, N. E.,** Temperate and Subtropical Fruit Production. *CABI Publishing* (2^a Ed) 1999.
- JALALI, H. T., PETRONILHO, S., VILLAVERDE, J. J., COIMBRA, M. A., DOMINGUES, M. R. M., EBRAHIMIAN, Z. J., SILVESTRE, A. J. D., ROCHA, S. M.,** Deeper insight into de monoterpenic composition of *Ferula gummosa* oleo-gum-resin from Iran, *Industrial Crops and Products* 2012; 36:500-507.
- JALALI, H. T., PETRONILHO, S., VILLAVERDE, J. J., COIMBRA, M. A., DOMINGUES, M. R. M., EBRAHIMIAN, Z. J., SILVESTRE, A. J. D., ROCHA, S. M.,** Assessment

Bibliografía

of sesquiterpenic profile of *Ferula gummosa* oleo-gum-resin (galbanum) from Iran. Contributes to its valuation as a potencia source of sesquiterpenic compounds, *Industrial Crops and Products* 2013; 44: 185-191.

JANZANNTTI, N. S., FRANCO, M. R. B., LANÇAS, F. M. Identification of the volatile compounds of Fuji apples (*Malus domestica*) by high resolution gas chromatography-mass spectrometry. *Food Science and Technology (Campinas)*, 2000; 20(2); 164-171.

JAVIDNIA, K., MIRI, R., KAMALINEJAD, M., EDRAKI, N., Chemical composition of *Ferula persica* Wild. essential oil from Iran. *Flavour and fragrance journal*, 2005; 20(6): 605-606.

JI, B. C., HSU, W. H., YANG, J. S., HSIA, T. C., LU, C. C., CHIANG, J. H., Gall ic acid induces apoptosis via caspase-3 and mitochondrion-dependent pathways in vitro and suppresses lung xenograft tumor growth in vivo. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009; 57(16): 7596–7604.

JIMÉNEZ, J. A., Manual práctico para el cultivo de la papaya hawaina, Ed Earth, 2002. Disponible en: <http://usi.earth.ac.cr/glas/sp/90022688.pdf> Acceso en: 23 Agosto 2015.

JORDAN, M. J., MARGARIA, C. A., SHAW, P. E., GOODNER, K. L., Aroma active components in aqueous kiwi fruit essence and kiwi fruit puree by GC-MS and multidimensional GC/GC-O. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002; 50(19), 5386-5390.

JULIANI, H. R., ZYGADLO, J. A., SCRIVANTI, R., DE LA SOTA, E., SIMON, J. E., The essential oil of *Anemia tomentosa* (Savigny) Sw. var. *anthriscifolia* (Schrad.) Mickel. *Flavour and fragrance journal*, 2004; 19(6), 541-543.

JUNTA DE ANDALUCÍA, Pliego de Condiciones de la Denominación de Origen “Chirimoya de la Costa Tropical de Granada-Málaga”, 2007. Disponible en: http://www.juntadeandalucia.es/agriculturaypesca/portal/export/sites/default/comun/galerias/galeriaDescargas/cap/industrias-agroalimentarias/denominacion-de-origen/Pliegos/Pliego_chirimoya.pdf Acceso en: 23 Agosto 2015.

JUNTA DE ANDALUCÍA, Informe de seguimiento de los cultivos Subtropicales en Andalucía. Conserjería de Agricultura y Pesca. 2010. Disponible en:

http://www.juntadeandalucia.es/agriculturaypesca/portal/export/sites/default/comun/galerias/galeriaDescargas/cap/servicio-estadisticas/Estudios-e-informes/agricultura/frutale-no-citrico/Seguimiento_Subtropicales_050210.pdf Acceso a: 1 septiembre 2015.

- KALIORA, A. C., DEDOISSIS, G. V. Z., SCHMIDT, H.,** Dietary antioxidants in preventing atherogenesis. *Atherosclerosis*, 2006, 187: 1–17.
- KARIOTI, A., SKAL TSA, H., DEMETZOS, C., PERDETZOGLOU, D., ECONOMAKIS, C. D., SALEM, A. B.,** Effect of nitrogen concentration of the nutrient solution on the volatile constituents of leaves of *Salvia fruticosa* Mill. in solution culture. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2003; 51(22): 6505-6508.
- KHOKHAR, S., OWUSUN APENTEN, R. K.,** Iron binding characteristics of phenolic compounds: Some tentative structure-activity relations, *Food Chemistry*, 2003, 81: 133-140.
- KIM, Y., BRECHT, J. K., TALCOTT, S. T.,** Antioxidant phytochemical and fruit quality changes in mango (*Mangifera indica* L.) following hot water immersion and controlled atmosphere storage. *Food Chemistry*, 2007; 105(4): 1327–1334.
- KIM, Y., LOUNDS-SINGLETON, A. J., TALCOTT, S. T.,** Antioxidant phytochemical and quality changes associated with hot water immersion treatment of mangoes (*Mangifera indica* L.). *Food Chemistry*, 2009; 115(3): 989–993.
- KONG, J. M., CHIA, L. S., GOH, N. K., CHIA, T. F., BROUILLARD, R.,** Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochemistry* 2003, 64: 923-933.
- KONIG, W. A., GIANG, P., SON, P. T.,** Chemical composition of the resin essential oil of *Canarium album* from Vietnam. *Chemistry of natural compounds*, 2006; 42(5): 523-524.
- LAKO, J., TRENERRY, V. C., WAHLQVIST, M., WATTANAPENPAIBOON, N., SOTHEESWARAN, S., PREMIER, R.,** Phytochemical flavonols, carotenoids and the antioxidant properties of a wide selection of Fijian fruit, vegetables and other readily available foods. *Food Chemistry*, 2007; 101(4): 1727-1741.
- LANDETE, J. M.,** Updated Knowledge about Polyphenols: Functions, Bioavailability, Metabolism, and Health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2012; 52(10): 936–948.

- LARSEN, T. O., FRISVAD, J. C.,** Chemosystematics of *Penicillium* based on profiles of volatile metabolites. *Mycological Research*, 1995; 99(10): 1167-1174.
- LASEKAN, O., ABBAS, K. A.,** Distinctive exotic flavor and aroma compounds of some exotic tropical fruits and berries: a review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 2012; 52(8): 726-735.
- LATOCHA, P., KRUPA, T., WOLOSIAK, R., WOROGIEJ, E., WILCZAK, J.** Antioxidant activity and chemical difference in fruit of different *Actinidia* sp. *International journal of food sciences and nutrition*, 2010; 61(4), 381-394.
- LEFFINGWELL, J. C., ALFORD, E. D.,** Volatile constituents of perique tobacco. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 2005; 4(2): 899-915.
- LEIFERT, W. R., ABEYWARDENA, M. Y.,** Cardioprotective actions of grape polyphenols. *Nutrition Research (New York, N.Y.)*, 2008, 28(11): 729–737.
- LETERME, P., BULDEN, A., ESTRADA, F., LONDOÑO, A. M.,** Mineral content of tropical fruits and unconventional foods of the Andes and the rain forest of Colombia. *Food Chemistry*, 2006; 95: 644-652.
- LI, H. F., CHEN, S. A., WU, S. N.,** Evidence for the stimulatory effect of resveratrol on Ca(2+)-activated K⁺ current in vascular endothelial cells. *Cardiovascular Research*, 2000, 45: 1035-1045.
- LIM, Y. Y., LIM, T. T., TEE, J. J.,** Antioxidant properties of several tropical fruits: A comparative study. *Food chemistry*, 2007; 103(3), 1003-1008.
- LIMBERGER, R. P., SOBRALT, M., HENRIQUES, A. T.,** Intraspecific volatile oil variation in *Myrceugenia cucullata* (Myrtaceae). *Biochemical systematics and ecology*, 2005; 33(3): 287-293.
- LIU, R. H.,** Potential synergy of phytochemicals in cancer prevention: mechanisms of action. *J. Nutr.*, 2004, 134, S3479-S3485.
- LÓPEZ-RUBALCAVA, C., PIÑA-MEDINA, B., ESTRADA-REYES, R., HEINZE, G., MARTÍNEZ-VÁZQUEZ, M.,** Anxiolytic actions of the hexan eextract from leaves of *Annona cherimolia* two paradigms: possible involvement of the GABA/benzodiazepine receptor complex. *LifeScience* 2006; 78: 730–737.

- LUCERO, M., ESTELL, R. E., FREDRICKSON, E. L.**, The essential oil composition of *Psoralea scoparius* (A. Gray) Rydb. *Journal of Essential Oil Research*, 2003; 15(2): 108-111.
- LULE, S., XIA, W.**, Food phenolics, pros and cons: a review. *Food Reviews International*, 2005; 21(4): 367-388.
- MACHEIX, J. J., FLEURIET, A.**, Fruit phenolics. *CRC press*, 1990.
- MADRID, A., ESTEIRE, E., CENZANO, J. M.**, Ciencia y tecnología de los alimentos. *AMV Ediciones*, 2013.
- MAGRAMA**, Kiwi, Materia Vegetal, 2000a. Disponible en: <http://www.magrama.gob.es/app/MaterialVegetal/fichaMaterialVegetal.aspx?idFicha=1168#> Acceso en : 20 Agosto 2015.
- MAGRAMA**, El Kiwi, 2000b. Disponible en: http://alimentacion.es/imagenes/es/kiwi_tcm5-39164.pdf y http://www.magrama.gob.es/es/ministerio/servicios/informacion/Kiwi_tcm7-315334.pdf Acceso en : 23 Agosto 2015.
- MAGRAMA**, El consumo alimentario en España, Año 2013. Gobierno de España. Disponible en: http://www.magrama.gob.es/es/alimentacion/temas/consumo-comercializacion-y-distribucion-alimentaria/PRESENTACION_DATOS_CONSUMO_2013_tcm7-321988.pdf Acceso a: 20 Agosto 2015.
- MAHATTANATAWEE, K., MANTHEY, J. A., LUZIO, G., TALCOTT, S. T., GOODNER, K., BALDWIN, E. A.**, Total antioxidant activity and fiber content of select Florida-grown tropical fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006; 54(19): 7355-7363.
- MAIA, J. G. S., ANDRADE, E. H. A., MARIA DAS GRAÇAS, B. Z.**, Aroma volatiles from two fruit varieties of jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* Lam.). *Food chemistry*, 2004; 85(2): 195-197.
- MANACH, C., SCALBERT, A., MORAND, C., RÉMÉSY, C., JIMENEZ, L.**, Polyphenols: Foodsources and bioavailability. *American Journal of Clinical Nutrition*, 2004, 79(5), 727–747.

- MANSILLA, J. P., VÁZQUEZ, R. A., ABELLEIRA, A., SALINERO, M. C.,** Problemática fitosanitaria de la Actinidia en Galicia, *Bol. San Veg. Plagas*, 1988; 14: 279-293.
- MARIA DO SOCORRO, M. R., ALVES, R. E., DE BRITO, E. E., PÉREZ-JIMÉNEZ, J., SAURA-CALIXTO, F., MANCINI-FILHO, J.** Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. *Food chemistry*, 2010; 121(4), 996-1002.
- MARTIN, F. W., CAMPBELL, C. W., RUBERTÉ, R. M.,** Perennial edible fruits of the Tropics, An inventory. U.S. Dept. of Agr. *Agriculture Handb.* 1987, 242:252.
- MASELLA, R., BENEDETTO, R., VARI, R., FILESI, C., GIOVANNINI, C.,** Novel mechanisms of natural antioxidant compounds in biological systems: involvement of glutathione and glutathione-related enzymes. *J. Nutr Biochem.* 2005, 16, 577-586.
- McCARRON, D. A.,** The dietary guideline for sodium: Should we shake it up? Yes! *American Journal of Clinical Nutrition*, 2000; 71: 1013-1019.
- MEDINA, L. A.,** Técnicas para la determinación de compuestos antioxidante en alimentos. *Revista electrónica autodidacta*, ISSN: 1989-9041, 2010.
- MELO, E. A., MACIEL, M. I. A., LIMA, V. L. A. G., NASCIMENTO, R. J.,** Capacidade antioxidante de frutas. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 2008; 44: 193–201.
- MENA, P., GARCÍA-VIGUERA, C., NAVARRO-RICO, J., MORENO, D., BARTUAL, J., SAURA, D., MARTÍ, N.,** Phytochemical Characterization for Industrial use of Pomegranate (*Punica granatum* L.) Cultivars Grown in Spain. *J. Sci. Food Agric.*, 2011; 91: 1893-1906.
- MENÉNDEZ, O.,** Cambios en la actividad de α -amilasa, pectinmetilesterasa y poligalacturonasa durante la maduración del maracuyá amarillo (*Passiflora edulis* var. *Flavicarpadegener*), *Interciencia*, 2006; 31(10): 728-733.
- MERCASA,** La alimentación en España, http://www.mercasa-ediciones.es/alimentacion_2014/index2.html. Accessed 27th August 2015.
- MIR-MARQUÉS, A., DOMINGO, A., CERVERA, M. L., DE LA GUARDIA, M.,** Mineral profile of kaki fruits (*Diospyros kaki* L.). *Food Chemistry*, 2015; 172: 291–297.

- MIYAMOTO, K., et al.**, Prevention of leukostasis and vascular leakage in streptozotocin-induced diabetic retinopathy via intercellular adhesion molecule-1 inhibition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1999, vol. 96, no 19, p. 10836-10841.
- MOLYNEUX, P.**, The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. *J Sci Technol* 2004, 26:211-9.
- MOORE, J., YIN, J. J., YU, L.**, Novel fluorometric assay for hydroxyl radical scavenging capacity (HOSC) estimation. *J. Agric. Food chem*, 2006, 54, 617-626.
- MORAIS D. R., ROTTA, E. M., SARGI, S. C., SCHMIDT, E., M., GUTENDORFER-BONAFE, E., EBERLIN, M. N., SAWAYA, A., VISENTAINER, J. V.**, Antioxidant activity, phenolics and UPLC–ESI(–)–MS of extracts from different tropical fruits parts and processed peels, *Food Research International*, 2015, Article in press.
- MORENO, N. J., AZPILICUETA, C. A.**, Binding of oak volatile compounds by wine lees during simulation of wine ageing. *LWT-Food Science and Technology*, 2007; 40(4): 619-624.
- MORILLAS-RUIZ, J. M., DELGADO-ALARCÓN, J. M.**, Análisis nutricional de alimentos vegetales con diferentes orígenes: Evaluación de capacidad antioxidante y compuestos fenólicos totales. *Nutr. clín. diet. Hosp.* 2012; 32(2):8-20.
- MORRISON, R. T., BOYD, R. N.**, Química orgánica. *Pearson Educación*, 1998.
- MULLEN, W., BORGES, G., LEAN, M. E., ROBERTS, S. A., CROZIER, A.**, Identification of metabolites in human plasma and urine after consumption of a polyphenol-rich juice drink. *J Agric Food Chem* 2010, 24:2586-95.
- MUÑOZ, A. M., RAMOS-ESCUADERO, D. F., ALVARADO-ORTIZ, C., CASTAÑEDA, B.**, Evaluación de la capacidad antioxidante y contenido de compuestos fenólicos en recursos vegetales promisorios. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 2007; 73(3): 142-149.
- MURPHY, K. J., CHRONOPOULOS, A. K., SINGH, I., FRANCIS, M. A., MORIARTY, H., PIKE, M. J., TURNER, A. H., MANN, N. J., SINCLAIR, A. J.**, Dietary

Bibliografía

- flavanols and procyanidin oligomers from cocoa (*Theobroma cacao*) inhibit platelet function. *American Journal Clinic Nutritional* 2003, 77: 1466-1473.
- NACZK, M., SHAHIDI, F.,** Phenolics in cereals, fruits and vegetables: occurrence, extraction and analysis, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2006, 41: 1523-1542.
- NAVARRO, M. P., VAQUERO, M. P.,** Potassium, Physiology. In: B. Caballero, L. Y. Trugo & P. Finglas (eds) *Encyclopedia of food sciences and Nutrition* (pp. 135-137), 2nd ed, London, *Elsevier*, 2003.
- NETO, M. M., COSTA, J. A., GARCÍA –CAIRASCO, N., NETTO, J. C., NAKAGAWA, B., DANTAS, M.,** Intoxication by star fruit (*Averrhoa carambola*) in 32 uremic patients: Treatment and outcome. *Nephrology, Dialysis, Transplantation*, 2003; 18: 120-125.
- OCHSE, J. J., SOULE, M., WEHLGURG, C.,** Cultivo y mejoramiento de plantas tropicales y subtropicales. Volumen 2. *Editorial Limusa, S.A.* 1986.
- OCK, K. C., KIM, D. O., SMITH, N., SCHROEDER, D., HAN, J. T., LEE, C. Y.,** Daily consumption of phenolics and total antioxidant capacity from fruit and vegetables in the American diet. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2005; 85(10): 1715-1724.
- OLIVEIRA FOX, E. M.,** 2012 Disponible en: <http://ri.uaq.mx/bitstream/123456789/443/1/RI000081.pdf> Acceso a : 31 Octubre 2015.
- OLMEDO, D.,** Axarquía: Geografía Humana y Económica. *Centro de Desarrollo Rural de la Axarquía. CEDER-Axarquía, Málaga, 2004. ISBN (obra completa): 978-84-689-4981-9.*
- ORDEN APA/3120/2002,** de 27 de noviembre, por la que se ratifica el Reglamento de la denominación de origen protegida «Chirimoya de la Costa Tropical de Granada-Málaga» y de su Consejo Regulador. BOE núm. 296, Miércoles 11 diciembre 2002, 43089. Disponible en: https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2002-24137 Acceso a: 23 Agosto 2015.
- OWUSU, S. K.,** Bell's palsy and diabetes in Ghana, *Ghana medical journal* 1978; 17(3):150-151.

- PANDEY, K. B., RISVI, S. I.,** Current understanding of dietary polyphenols and their role in health and disease. *Curr. Nutr. Food Sci.* 2009; 5:249–263.
- PARÉS, J., BASSO, C.,** Efecto del cloruro de sodio sobre el crecimiento y estado nutricional de plantas de papaya | [Effect of sodium chloride on growth and mineral content of papaya plant], *Bioagro*, 2013; 25 (2): pp. 109-116.
- PAREEK, S., YAHIA, E. M., PAREEK, O. P., KAUSHIK, R. A.,** Postharvest physiology and technology of *Annona* fruits, *Food Research International*, 2011; 44: 1741-1751.
- PELÁEZ, A.,** Crean en Málaga una nueva variedad que permitirá tener chirimoyas todo el año. *Diario Sur*. 04 Febrero 2013; Vélez-Málaga. Disponible en: <http://www.diariosur.es/v/20130204/malaga/crean-malaga-nueva-variedad-20130204.html> Acceso a: 10 Agosto 2015.
- PENNINGTON, J. A. T.,** Food composition databases for bioactive food components. *J. Food Compos. Anal.* 2002; 15: 419–434.
- PERALTA, E.,** Caja Rural analiza las frutas subtropicales. *Ideal*. 13 Marzo 2011; Expectativas: 4(1).
- PERESTRELO, R., BARROS, A. A., CÂMARA, J. S., ROCHA, S. M.,** In-depth search focused on furans, lactones, volatile phenols, and acetals as potential age markers of Madeira wines by comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry combined with solid phase microextraction. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2011; 59(7): 3186-3204.
- PÉREZ, V., CHANG, E. T.,** Sodium-to-potassium ratio and blood pressure, hypertension, and related factors. *Advances in Nutrition*, 2014, 5: 712-741.
- PÉREZ, F., DUARTE, J., ADRIANTSITOHAINA, R.,** Endothelial function and cardiovascular disease: effects of quercetin and wine polyphenols. *Free Radical Research*, 2006, 40:1054-1065.
- PÉREZ-JIMÉNEZ, R. M., ZEA-BONILLA, T., INBRODA-SOLANO, I., PLIEGO-ALFARO, F., LÓPEZ, C. J., BARCELÓ-MUÑOZ, A.,** Selección de portainjertos de aguacates tolerantes a la podredumbre blanca causada por *Rosellinia necatrix*. *Proc. V World Avocado Congreso, Málaga*. 2003, Vol. II: 537-542.

- PÉREZ-JIMÉNEZ, J., SAURA-CALIXTO, F.,** Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. *Food Research International*, 2006, 39; 791-800.
- PÉREZ-JIMÉNEZ, J., ARRANZ, S., TEBERNERO, M., DÍAS-RUBIO, M. E., SERRANO, J., GOÑI, I., SAURA-CALIXTO, F.,** Updated methodology to determine antioxidant capacity in plant foods, oils and beverages: Extraction, measurement and expression of results. *Food Research International*, 2008, vol. 41, no 3, p. 274-285.
- PIERSON, J. T., DIETZGEN, R. G., SHAW, P. N., ROBERTS-THOMSON, S. J., MONTEITH, G. R., GIDLEY, M. J.,** Major Australian tropical fruits biodiversity: Bioactive compounds and their bioactivities. *Molecular nutrition & food research*, 2012; 56(3), 357-387.
- PINO, J. A.** Volatile compounds of tropical fruits, 4: Kiwi, carambola and mangosteen. *Alimentaria (España)*, 1997.
- PINO, J. A., ALMORA, K., MARBOT, R.,** Volatile components of papaya (*Carica papaya* L., Maradol variety) fruit. *Flavour and fragrance journal*, 2003; 18(6): 492-496.
- PINO, J. A., MARBOT, R., ROSADO, A., BATISTA, A.,** Chemical composition of the essential oil of *Zingiber officinale* Roscoe L. from Cuba. *Journal of essential oil research*, 2004; 16(3): 186-188.
- PINO, J. A., MUÑOZ, J., MUÑOZ, Y., MARTÍ, M. P., MARBOT, R.,** Volatile components from mango (*Mangifera indica* L.) cultivars. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2005; 53(6): 2213-2223.
- PINO, J., SAURI-DUCH, E., MARBOT, R.,** Changes in volatile compounds of Habanero chile pepper (*Capsicum chinense* Jack. cv. Habanero) at two ripening stages. *Food chemistry*, 2006; 94(3): 394-398.
- PITAROKILI, D., TZAKOU, O., LOUKIS, A., HARVALA, C.,** Volatile metabolites from *Salvia fruticosa* as antifungal agents in soilborne pathogens. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2003; 51(11): 3294-3301.
- PLASENCIA, G.,** Espectrometría de masas. 2013. Disponible en: http://www.ibt.unam.mx/computo/pdfs/met/Spec_Masas.pdf Acceso a: 31 Agosto 2015.

- PLAZA L., COLINA, C., DE ANCOS, B., SÁNCHEZ-MORENO, C., CANO, M. P.,** Influence of ripening and astringency on carotenoid content of high-pressure treated persimmon fruit (*Diospyros kaki* L.), *Food Chemistry*, 2012, 130:591-597.
- POKORNÝ, J.** Are natural antioxidants better—and safer—than synthetic antioxidants?. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2007; 109(6), 629-642.
- POMARES, F.,** Necesidades nutricionales del cultivo del caquí [Cultivos Frutales], *Vida Rural* 2014; pag:14-18.
- PRIESTAP, H. A., VAN BAREN, C. M., LIRA, P. D. L., COUSSIO, J. D., BANDONI, A. L.,** Volatile constituents of *Aristolochia argentina*. *Phytochemistry*, 2003; 63(2): 221-225.
- PRIOR, R. L., CAO, G., MARÍN, A., SOFIC, E., McEWN, J., O'BRIEN, CH., LISHCNER, N., EHLENFELDT, M., KALT, W., KREWER, G., MINLAND, C. M.,** Antioxidant capacity as influenced by total phenolic and anthocyanin content, maturity, and variety of *Vaccinium* species. *J. Agric. Food Chem*, 2000, 46: 2686-2693.
- PRIOR, R. L., WU, X., SCHAICH, K.,** Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2005; 53(10): 4290-4302.
- PRISCILA, D. H., PRINCE, P. S. M.,** Cardioprotective effect of gallic acid on cardiac troponin-T, cardiac marker enzymes, lipid peroxidation products and antioxidants in experimentally induced myocardial infarction in Wistar rats. *Chemico-biological interactions*, 2009; 179(2): 118-124.
- QIAN, M., REINECCIUS, G.,** Potent aroma compounds in Parmigiano Reggiano cheese studied using a dynamic headspace (purge-trap) method. *Flavour and fragrance journal*, 2003; 18(3), 252-259.
- QUIJANO, C. E., SALAMANCA, G., PINO, J. A.,** Aroma volatile constituents of Colombian varieties of mango (*Mangifera indica* L.). *Flavour and Fragrance Journal*, 2007; 22(5): 401-406.
- QUIÑONES, M., MIGUEL, M., ALEIXANDRE, A.,** Los polifenoles, compuestos de origen natural con efectos saludables sobre el sistema cardiovascular.

Bibliografía

Nutrición Hospitalaria :Organo Oficial de La Sociedad Española de Nutrición Parenteral Y Enteral, 2012, 27: 76–89.

RAFFO, A., KELDERER, M., PAOLETTI, F., ZANELLA, A., Impact of innovative controlled atmosphere storage technologies and postharvest treatments on volatile compound production in cv. Pinova apples. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2009; 57(3): 915-923.

RAGAZZINI, D., El kaki, Madrid, *Ediciones Mundi-prensa*, 1985, 176p.

RALI, T., WOSSA, S. W., LEACH, D. N., WATERMAN, P. G., Volatile chemical constituents of *Piper aduncum* L and *Piper gibbilimum* C. DC (Piperaceae) from Papua New Guinea. *Molecules*, 2007; 12(3): 389-394.

RAMARATHNAM, N., RUBIN, L. J., DIOSADY, L. L. Studies on meat flavor. 4. Fractionation, characterization, and quantitation of volatiles from uncured and cured beef and chicken. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1993; 41(6), 939-945.

RAMÍREZ-JIMÉNEZ, A., GUERRA-HERNÁNDEZ, E., GARCÍA-VILLANOVA, B., Browning indicators in bread. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000; 48(9): 4176-4181.

RAMOS, M. F., CARLOS, A., ROMERO, M. R., CAVALCANTE, A., LAHOZ, J. E., Essential oils from oleoresins of *Protium* spp. of the Amazon region. *Flavour and fragrance journal*, 2000; 15(6): 383-387.

RAMOS, K. P., ZABALETA, K. S., Elaboración de un yogur estandarizado con Adición de *Hibiscus Sabdariffa* (Flor de Jamaica), con propiedad funcional (antioxidante). 2013. Disponible en:

<http://190.25.234.130:8080/jspui/bitstream/11227/372/1/ELABORACION%20UN%20YOGUR%20ESTANDARIZADO%20CON%20ADICION%20DE%20HIBISCUS.pdf> Acceso a 29 Agosto 2015.

RASMUSSEN, S. E., FREDERIKSEN, H., STRUNTZE KROGHOLM, K., POULSEN, L., Dietary proanthocyanidins: occurrence, dietary intake, bioavailability, and protection against cardiovascular disease. *Molecular nutrition & food research*, 2005, 49: 159-174.

- RE, R., PELLEGRINI, N., PROTEGGENTE, A., YANG, M., RICE-EVANS, C., [Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay](#), *Free Radical Biology and Medicine*, 1999, 26 89-10): 1231-1237.
- REIS S. F. A. R., ROCHA, S. M., BARROS, A. S., DELGADILLO, I., COIMBRA, M. A., Establishment of the volatile profile of 'Bravo de Esmolfe' apple variety and identification of varietal markers, *Food Chemistry*, 2009; 113: 513-521.
- RINALDO, D., MBÉGUIÉ-A-MBÉGUIÉ, D., FILS-LYCAON, B. Advances on polyphenols and their metabolism in sub-tropical and tropical fruits. *Trends in Food Science & Technology*, 2010; 21(12), 599-606.
- RIVAS-GONZALO, J. C., SANTOS-BUELGA, C., WILLIAMSON, G., Methods in Polyphenols Analysis, *The Royal Society of Chemistry, Cambridge*, 2003, p.338.
- RIVERO, A. F. Enciclopedia de los alimentos. *Distribución y consumo*, 2007; 17(91), 125-131.
- ROBLES-SÁNCHEZ, M., GORINSTEIN, S., MARTÍN BELLOSO, O., ASTIAZARÁN-GARCÍA, H., GONZÁLEZ AGUILAR, G. A., CRUZ VALENZUELA, R., Frutos tropicales mínimamente procesados potencial antioxidante y su impacto en la salud *Interciencia: Revista de ciencia y tecnología de América*, ISSN 0378-1844, Vol. 32, Nº. 4, 2007, 227-232.
- ROCHA, S. M., COELHO, E., VINHOLES, J., COIMBRA, M. A., Grapes and wine from *Vitis vinifera* L. as a potential source of sesquiterpenoids. In: Singh, V.K., Govil, J.N., Ahmad, K., Sharma, R.Kr. (Eds.), *Natural Products, Series Recent Progress in Medicinal Plants*, vol. 15. Studium Press LLC/Texas Studium Press LLC, Huston/ USA, 2006; pp. 253–272, Chapter 12.
- ROCHA, S. M., COELHO, E., ZROSTLIKOV, J., DELGADILLO, I., COIMBRA, M. A., Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry of monoterpenoids as a powerful tool for grape origin traceability. *Journal of Chromatography A*, 2007; 1161: 292–299.
- ROCHA, S. M., PERESTELO, R., BARROS, A. S., CAMARA, J. S., In-Depth Search Focused on Furans, Lactones, Volatile Phenols, and Acetals As Potential Age Markers of Madeira Wines by Comprehensive Two-Dimensional Gas

Bibliografía

- Chromatography with Time-of-Flight Mass Spectrometry Combined with Solid Phase Microextraction, *J. Agric. Food Chem.* 2011; 59: 3186–3204.
- RODRÍGUEZ, M. J., ALBERTO, M. R. MANCA, M. C.,** Antibacterial effect of phenolic compounds from different wines. *Food Control*, 2007, 18: 93-101.
- RODRÍGUEZ-PLEGUEZUELO, C. R., DURÁN, V. H., MURIEL, J. L., FRANCO, D.,** Physico-chemical Quality Parameters of Mango (*Mangifera indica* L.) Fruits Grown in a Mediterranean Subtropical Climate (SE Spain), *J. Agr. Sci. Tech.* 2012; 14: 365-374.
- ROGINSKY, V., LISSI, E.,** Review of methods to determine Chain-breaking antioxidant activity in food. *Food Chemistry.* 2005, 92:235-254.
- ROSS, C. A, CABALLERO, B., COUSINS, R. J., TUCKER, K. L., ZIEGLER, T. R.,** Nutrición en la salud y la enfermedad. *Wolters Kluwer.* 2014.
- RYCHLIK, M., SCHIEBERLE, P.,** Synthesis of ¹³C-Labeled Patulin [4-Hydroxy-4 H-furo [3, 2-c] pyran-2 (6 H)-one] To Be Used as Internal Standard in a Stable Isotope Dilution Assay. *Journal of agricultural and food chemistry*, 1998; 46(12): 5163-5169.
- RÜTHER, E., BLEICH, S., DEGNER, D., KROPP, S., KORNHUBER, J.,** Red wine, spirits, beer and serum homocysteine, *Lancet*, 2000; 356 (9228) 512.
- SAMSON, J. A.,** Fruticultura tropical, Ed. *Limusa, S. A.,* México D. F, 1991.
- SANTOS, A. S., MAIA, J. G. S., ZOGHBI, M. G. B., ANDRADE, E. H., SILVA, M. D., LUZ, A. I., R., BASTOS, C. N.,** Constituents of essential oil of *Piper aduncum* L. growing wild in the Amazon region. *Flavour and Fragrance Journal*, 1998; 13(4): 269-272.
- SANTOS do, J. S., do SANTOS, M. L., P., do SANTOS, A.** Validação de um método para determinação simultânea de quatro ácidos orgânicos por cromatografia líquida de alta eficiência em polpas de frutas congeladas. *Quim. Nova*, 2014; 37(3), 540-544.
- SAROGLU, V., DORIZAS, N., KYPRIOTAKIS, Z., SKAL TSA, H. D.,** Analysis of the essential oil composition of eight *Anthemis* species from Greece. *Journal of Chromatography A*, 2006; 1104(1): 313-322.
- SAURA-CALIXTO, F., SERRANO, J., GOÑI, I.** Intake and bioaccessibility of total polyphenols in whole diet. *Food Chem.* 2007; 101: 492–501.

- SAXENA, H. O., FARIDI, U., SRIVASTAVA, S., KUMAR, J., DAROKAR, M., LUQMAN, S.,** Gallic acid-based indanone derivatives as anticancer agents. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 2008; 18(14): 3914–3918.
- SCHERER, M. C., GOMES, M. S. M.** Modelagem Convencional para Gestão de Dados na Agricultura Orgânica. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, 2012; 4(2), Páginas-99.
- SEIFRIED, H. E., ANDERSON, D. E., FISHER, E. I., MILNER, J. A.,** A review of the interaction among dietary antioxidants and reactive oxygen species. *J. Nutr. Biochem.*, 2007, 18: 567-579.
- SENATORE, F., ARNOLD, N. A., BRUNO, M.,** Volatile components of *Centaurea eryngioides* Lam. and *Centaurea iberica* Trev. var. *hermonis* Boiss. Lam., two Asteraceae growing wild in Lebanon. *Natural product research*, 2005; 19(8): 749-754.
- SHI, H., NOGUCHI, N., NIKY, E.,** Natural antioxidants. En Pokorny J, Yanishlieva N, Gordon M (Eds), *Antioxidants in food practical application*. 2001. CRC Cambridge, RU. Pp 147-148.
- SHIN, C. S., KIM, K. M.,** Calcium, Is it better to have less? Global Health Perspectives. *Journal of Cellular Biochemistry*, 2015; 116: 1513-1521.
- SHUI, G., LEONG, L. P.,** Residue from star fruit as valuable source for functional food ingredients and antioxidant nutraceuticals. *Food Chemistry*, 2006; 97(2): 277-284.
- SHUKITT-HALE, B., CAREY, A., SIMON, L., MARK, D. A., JOSEEPH, J. A.,** Effects of Concord grape juice on cognitive and motor deficits in aging. *Nutrition*, 2006, 22(3): 295–302.
- SILVA da, L. M. R., DE FIGUEREIDO, E. A. T., RICARDO, N. M. P. S., VIEIRA, I. G. P., DE FIGUEREIDO, R. W., BRASIL, I. M., GOMES, C. L.,** Quantification of bioactive compounds in pulps and by-products of tropical fruits from Brazil. *Food chemistry*, 2014; 143, 398-404.
- SILVA-BRANDÃO, K. L., SOLFERINI, V. N., TRIGO, J. R.,** Chemical and phylogenetic relationships among *Aristolochia* L.(Aristolochiaceae) from southeastern Brazil. *Biochemical systematics and ecology*, 2006; 34(4): 291-302.

- SINGH, U. P., SINGH, D. P., SINGH, M., MAURYA, S., SRIVASTAVA, J. S., SINGH, R. B., SINGH, S. P.**, Characterization of phenolic compounds in some Indian mango cultivars. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 2004; 55(2): 163–169.
- SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A.** Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American journal of Enology and Viticulture*, 1965, vol. 16, no 3, p. 144-158.
- SINGLETON, V. L., ORTHOFER, R., LAMUELA-RAVENTOS, R. M.**, Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Method Enzymol* 1999, 299:152-78.
- SOLINA, M., BAUMGARTNER, P., JOHNSON, R. L., WHITFIELD, F. B.**, Volatile aroma components of soy protein isolate and acid-hydrolysed vegetable protein. *Food chemistry*, 2005; 90(4): 861-873.
- SORIANO, J. M.**, Nutrición básica humana. *Editorial Universitat de Valencia*, 2006.
- SOUZA de, P. P., CARDEAL, Z. D. L., AUGUSTI, R., MORRISON, P., MARRIOTT, P. J.**, Determination of volatile compounds in Brazilian distilled cachaça by using comprehensive two-dimensional gas chromatography and effects of production pathways. *Journal of Chromatography A*, 2009; 1216(14): 2881-2890
- SRINIVASAN, V. S.**, Bioavailability of nutrients: a practical approach to in vitro demonstration of the availability of nutrients in multivitamin-mineral combination products. *The Journal of nutrition*, 2001; 131(4): 1349S-1350S.
- STOCLET, J. C., CHATAIGNEAU, T., NDIAYE, M., OAK, M. H., EL BEDOUI, J., CHATAIGNEAU, M., SCHINI-KERTH, V. B.**, Vascular protection by dietary polyphenols. *European Journal of Pharmacology*, 2004, 500(1-3 SPEC. ISS.): 299-313.
- SUN, T., CHEN, Q. Y., WU, L. J., YAO, X. M., SUN, X. J.**, Antitumor and antimetastatic activities of grape skin polyphenols in a murine model of breast cancer. *Food and Chemical Toxicology*, 2012, 50(10): 3462–3467.
- SURANANT, S.**, Under-utilized tropical fruits of Thailand. *RAP Publication, Bangkok, Thailand*, 2001, 16-17.

- SYLVESTRE, M., LEGAULT, J., LAVOIE, S., PICHETTE, A.,** Investigation of leaf essential oil of *Myrica gale* L. from Quebec: Purification and analysis of oxygenated fractions. *Journal of Essential Oil Research*, 2006; 18(1): 38-41.
- TELLO, O., GARCÍA, R., VÁSQUEZ, O.,** Conservación de *Averrhoa carambola* "Carambola" por azúcar y calor. *Alimentaria*, 2002; 2(1): 49-58.
- TEMPLE, N. J.,** Antioxidant and disease: More question than answers, *Nut. Res.* 2000, 20: 449-459.
- TESFAY, S. Z., BERTILING, I., BOWER, J. P.,** Effects of postharvest potassium silicate application on phenolics and other anti-oxidant systems aligned to avocado fruit quality. *Postharvest Biology and Technology*, 2011; 60(2), 92-99.
- THOMAS, S., PATIL, D.A., PATIL, A. G., NARESH, C.,** Pharmacognostic evaluation and physicochemical analysis of *Averrhoa carambola* L. fruit, *Journal of Herbal Medicine and Toxicology*, 2008; 512(2):51-54.
- THOMPSON, L. U., ROBB, P., SERRAINO, M., CHEUNG, F.,** Mammalian lignan production from various foods. *Nutr Cancer* 1991;16:43–52.
- TOMÁS-BARBERAN, F. A., FERRERES, F., GIL, M. I.,** Antioxidant phenolic metabolites from fruit and vegetables and changes during postharvest storage and processing. *Studies in Natural Products Chemistry*, 2000. 23: 739-795.
- TOMÁS-BARBERAN, F. A., ESPÍN, J. C.,** Phenolic compounds and related enzymes as determinants of quality in fruits and vegetables. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2001; 81: 853-876.
- TOMBESI, O. L., FRONTERA, M. A., TOMAS, M. A., BADAJOZ, M. A.,** Ultraviolet and visible spectra of the 1,3,5-trinitrobenzoylates of polycyclic aromatic hydrocarbons and other organic compounds: A method for their identification (Part II), *Applied Spectroscopy* 1993; 47(1): 123-124.
- TOMITA, K., CHIKUMI, H., TOKUYASU, H., MATSUMOTO, Y., SASAKI, T.,** Functional assay of NF- κ B translocation into nuclei by laser scanning cytometry: inhibitory effect by dexamethasone or theophylline. *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology* 1999, 359:249-255.

- TORRES, R., MONTES E. J., PEREZ, O. A., ANDRADE, R. A.**, Relation of Color and Maturity Stage with Physicochemical Properties of Tropical Fruits, *Inf. tecnol.* 2013, vol.24-3.
- TRET'YAKOV, A. N., GORLUSHKO, D. A., FILIMONOV, V. D., SEMENISHCHEVA, N. I., KRASNOKUTSKAYA, E. A., GO, B. S., CHI, K. W.**, A simple and efficient procedure for diazotization-iodination of aromatic amines in aqueous pastes by the action of sodium nitrite and sodium hydrogen sulfate. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2008; 44(8): 1243-1244.
- TRUEBA, G., PÉREZ, G.**, Los flavonoides como antioxidantes naturales. *Acta Farm. Bonaerense*, 2001, vol. 20, no 4, p. 297-306.
- TSENG, T. H., KAO, T. W., CHU, C. Y., CHOU, F., P., LIN, W. L., WANG, C. J.**, Induction of apoptosis by hibiscus protocatechuic acid in human leukemia cells via reduction of retinoblastoma (RB) phosphorylation and Bcl-2 expression. *Biochemical Pharmacology*, 2000; 60(3): 307–315.
- USDA**, Disponible en: <http://fnic.nal.usda.gov/food-composition/usda-nutrient-data-laboratory> . Acceso en: 20 octubre de 2015.
- USENIK, V., FABRIC, J., STAMPAR, F.**, Sugars, organic acids, phenolic composition and antioxidant activity of sweet cherry (*Prunus avium* L.). *Food Chemistry*, 2008; 107(1): 185-192.
- VALIM, M. F., ROUSEFF, R. L., LIN, J.**, Gas chromatographic-olfactometric characterization of aroma compounds in two types of cashew apple nectar. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003; 51(4): 1010-1015.
- VALKO, M., LEIBFRITZ, D., MONCOL, J., CRONIN, M. T. D., MAZUR, M., TELSER, J.**, Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *Int. J. Biochem. Cell Biol.* 2007, 39, 44-84.
- VALLS, J., MILLÁN, S., MARTÍ, M. P., BORRÀS, E., AROLA, L.**, Advanced separation methods of food anthocyanins, isoflavones and flavanols. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216: 7143–7172.
- VASCO, C., RUALES, J., KAMAL-ELDIN, A.**, Total phenolic compounds and antioxidant capacities of major fruits from Ecuador. *Food Chemistry*, 2008, vol. 111, no 4, p. 816-823.

- VASCONCELOS, C. M. L., ARAÚJO, M. S., SILVA, B. A., CONDE-GARCÍA, E. A.,** negative inotropic and chronotropic effects on the guinea pig atrium of extracts obtained from *Averrhoa carambola* L. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 2005; 38: 1113-1122.
- VELICKOVIC, D. T., RANDELOVIC, N. V., RISTIC, M. S., VELICKOVIC, A. S., SMELCEROVIC, A. A.,** Chemical constituents and antimicrobial activity of the ethanol extracts obtained from the flower, leaf and stem of *Salvia officinalis* L. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2003; 68(1): 17-24.
- VENEREO GUTIÉRREZ, J.R.,** Daño oxidativo, radicales libres y antioxidantes. *Rev Cubana Med Mil.* 2002;31(2):126-33.
- VENKATESHWARLU, G., LET, M. B., MEYER, A. S., JACOBSEN, C.,** Chemical and olfactometric characterization of volatile flavor compounds in a fish oil enriched milk emulsion. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2004; 52(2): 311-317.
- VICENT, P.,** El kiwi, la alternativa al cultivo de la naranja. Europa Press. 22 Abril 2013; Agricultura en la Comunidad Valenciana. Disponible en: <http://www.elmundo.es/elmundo/2013/04/22/valencia/1366626136.html> Acceso a: 10 Agosto 2015.
- VICENTE de, A.,** Mangos más saludables y preparados para el mercado. *Agroalimentación: Investigación Científico-Técnica. Proyectos de Excelencia.* 2007, Disponible <http://www.andaluciainvestiga.com/banners/incita07/documentos/agr.pdf> Acceso en: 28 julio 2015.
- VICHI, S., PIZZALE, L., CONTE, L. S., BUXADERAS, S., LÓPEZ-TAMAMES, E.,** Simultaneous determination of volatile and semi-volatile aromatic hydrocarbons in virgin olive oil by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2005; 1090(1): 146-154.
- VICHI, S., RIU-AUMATELL, M., MORA-PONS, M., BUXADERAS, S., LÓPEZ-TAMAMES, E.,** Characterization of volatiles in different dry gins. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2005; 53(26): 10154-10160.

- VILLALBA, M., YEPES, I. M., ARRÁZOLA, G.,** Caracterización fisicoquímica de frutas de la zona del Sinu para su agroindustrialización. *Temas agrarios*, 2006, vol. 11, no 1.
- WANAKHACHORNKRAI, P., LERTSIRI, S.,** Comparison of determination method for volatile compounds in Thai soy sauce. *Food Chemistry*, 2003; 83(4): 619-629.
- WANG, H., CAO, G., PRIOR, R. L.,** Total antioxidant capacity of fruits. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, 44: 701-705.
- WANG, Y., FINN, C., QIAN, M. C.,** Impact of growing environment on chickasaw blackberry (*Rubus L.*) aroma evaluated by gas chromatography olfactometry dilution analysis. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2005; 53(9): 3563-3571.
- WATSON, B. J., MONCUR, M.,** Criteria for determining survival, commercial and best minimum july temperatures for various tropical fruits in Australia (S. Hemisphere). *Wet Tropics Regional Publicacion. Queensland*, 1985.
- WILCOX, J. K., ASH, S., CATIGNANI, G. L.,** Antioxidants and prevention of chronic disease. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2004, 44, 275-295.
- WILSON, I. D., NICHOLSON, J. K., CASTRO-PEREZ, J., GRANGER, J. H., JOHNSON, K. A., SMITH, B. W., PLUMB, R. S.** High resolution "ultra performance" liquid chromatography coupled to Oa-TOF mass spectrometry as a tool for differential metabolic pathway profiling in functional genomic studies. *JProteome Res* 2005, 4:591-8.
- WILLIAMSON, G., HOLST, B.,** Dietary reference intake (DRI) value for dietary polyphenols: are we heading in the right direction?. *Br. J. Nutr.*, 2008, 99: S55- S58.
- WILLIAMSON, G., PLUMB, G. W., GARCÍA-CONESA, M. T.,** Glycosylation, esterification and polymerization of flavonoids and hydroxycinnamates: Effects on antioxidant properties. *Basic Life Sciences*, 1999, 66: 483-494.
- WU, S., ZORN, H., KRINGS, U., BERGER, R. G.,** Volatiles from submerged and surface-cultured beefsteak fungus, *Fistulina hepatica*. *Flavour and fragrance journal*, 2007; 22(1): 53-60.
- XU, X., STEE, V. L., WILLIAMS, J., BEENS, J., ADAHCHOUR, M., VREULS, R. J. J., LELIEVELD, J.** Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCx

GC) measurements of volatile organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003; 3(3): 665-682.

ZHAO, F., MENG, Y., ANDERSON, J. L., Polymeric ionic liquids as selective coatings for the extraction of esters using solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, 2008; 1208(1): 1-9.

ZHEN, W., WANG, S. Y., Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001; 49(11): 5165–5170.

ZUHAIR, R. A., ABDEL-MUTALIB, S., ABDULLAH, A., MUSA, K. H., Effect of gum arabic on quality and antioxidant properties of papaya fruit during cold storage. *Inter. J. of ChemTech Res*, 2013; 5(6): 2854-2862.

Bibliografia

ANEXOS

INDICE DE TABLAS

- Tabla 1.** Consumo per cápita de fruta por persona y año.
- Tabla 2.** Características de los tipos de climas presentes en Andalucía.
- Tabla 3.** Fuentes dietéticas de flavonoideos y no flavonoideos (Soriano del Castillo et al., 2006).
- Tabla 4.** Clasificación general de los polifenoles (Fuente: Tomás-Barberán et al., 2000).
- Tabla 5.** Condiciones analíticas para el análisis de contenido mineral.
- Tabla 6.** Parámetros de calidad para la determinación cromatográfica de ácidos orgánicos.
- Tabla 7.** Polifenoles individuales identificados por el método de extracción líquido-líquido con concentración final.
- Tabla 8.** Parámetros de calidad para la determinación cromatográfica de polifenoles.
- Tabla 9.** Parámetros para la comprobación de la exactitud y precisión del método en la determinación de polifenoles individuales.
- Tabla 10.** Propiedades físico y físico-químicas de fruta tropical nacional, cultivada en la costa de Granada-Málaga.
- Tabla 11.** Propiedades físico y físico-químicas de fruta tropical internacional.
- Tabla 12.** Correlación del coeficiente de Pearson (*r*-value) entre las propiedades fisicoquímicas de las frutas tropicales seleccionadas.
- Tabla 13.** Ácidos orgánicos de fruta tropical nacional, cultivada en la costa de Granada-Málaga.
- Tabla 14.** Contenido mineral de frutas tropical nacional, cultivada en la costa de Granada-Málaga (mg/kg fruta fresca).
- Tabla 15.** Contenido mineral de fruta tropical no nacional, comerciada internacionalmente (mg/kg fruta fresca).
- Tabla 16.** Correlación del coeficiente de Pearson (*r*-value) entre el contenido de mineral de las frutas tropicales seleccionadas.
- Tabla 17.** Contenido de polifenoles totales en fruta tropical nacional, cultivada en la costa de Granada-Málaga (mg/g fruta fresca).
- Tabla 18.** Contenido polifenoles totales en fruta tropical no nacional, comerciada internacionalmente (mg/g fruta fresca).

Tabla 19. Correlación del coeficiente de Pearson (r -value) entre las cantidades de polifenoles totales de las frutas tropicales seleccionadas.

Tabla 20. Correlaciones entre polifenoles no-flavonoides y flavonoides en las distintas muestras.

Tabla 21. Capacidad antioxidante de frutas tropical nacional, cultivada en la costa de Granada-Málaga (mmoles TEAC/g).

Tabla 22. Capacidad antioxidante de fruta tropical no-nacional, comercializada no nacionalmente (mmoles TEAC/g).

Tabla 23. Correlación del coeficiente de Pearson (r -value) entre mmoles TEAC/g (con método ABTS) de las frutas tropicales seleccionadas.

Tabla 24. Correlación del coeficiente de Pearson (r -value) entre mmoles TEAC/g (con método DPPH) de las frutas tropicales seleccionadas.

Tabla 25. Correlación del coeficiente de Pearson (r -value) entre mmoles TEAC/g (con método FRAP) de las frutas tropicales seleccionadas.

Tabla 26. Correlación del coeficiente de Pearson (r -value) entre contenido de polifenoles totales y capacidad antioxidante.

Tabla 27. Parámetros de calidad para la determinación cromatográfica de azúcares neutros.

Tabla 28. Cuantificación de monosacáridos y sacarosa (patrón externo) de las distintas muestras de *Annona cherimolla* Mill.

Tabla 29. Cuadro resumen del % de grupos volátiles identificados en *Annona cherimolla* Mill.

Tabla 30. Ingesta española diaria de minerales a partir del consumo de frutas tropicales nacionales e ingesta mineral por porción de fruta fresca.

Tabla 31. Ingesta española diaria de capacidad antioxidante y polifenoles a partir del consumo de frutas tropicales nacionales e ingesta por porción de fruta fresca.

INDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Producción mundial de fruta tropical (fresca) en el año 2004.
- Figura 2.** Producción mundial de fruta tropical (fresca) en el año 2013.
- Figura 3.** Evolución de la producción de frutas tropicales (frescas) en España de 2004-2013.
- Figura 4.** Producción de Fruta tropical en España, (media 2008-2012).
- Figura 5.** Importaciones en toneladas de los distintos países del mundo (2011).
- Figura 6.** Exportaciones en toneladas de los distintos países del mundo (2011).
- Figura 7.** Regiones climáticas de Andalucía (CMAOT, 2015).
- Figura 8 .** Cultivo de aguacates en la Axarquía. Fuente The Society of Planning and Development (SOPDE), S.A.
- Figura 9.** Aguacate: *Persea americana* Mill. (Foto elaboración propia).
- Figura 10.** Caqui: *Diospyros kaki* (Foto elaboración propia).
- Figura 11.** Carambola: *Averrhoa carambola* (Foto elaboración propia).
- Figura 12.** Chirimoya: *Annona cherimolla* Mill. (Foto elaboración propia).
- Figura 13.** Kiwi: *Actinidia deliciosa* (Foto elaboración propia).
- Figura 14.** Mango: *Mangifera indica* L. (Foto elaboración propia).
- Figura 15.** Papaya: *Carica papaya*. (Foto elaboración propia).
- Figura 16.** Sistemas de defensa antioxidante del organismo (Fuente: Halliwell & Gutteridge, 1999) y Wilcox et al., 2004).
- Figura 17.** Clasificación fenoles No Flavonoideos.
- Figura 18.** Clasificación fenoles Flavonoideos.
- Figura 19.** Estructura de compuestos Flavonoideos.
- Figura 20 .** Formación del radical ABTS[•] desde ABTS y persulfato potásico.
- Figura 21.** Captación del radical libre del DPPH[•] y formación de DPPH.
- Figura 22.** Formación del complejo (Fe²⁺-TPTZ) desde el complejo (Fe³⁺-TPTZ) por la acción del antioxidante.
- Figura 23.** Muestras preparadas para la liofilización (elaboración propia).
- Figura 24.** Pulverización de frutas liofilizadas ej: (1) Papaya, (2) Mango, (3) Aguacate (elaboración propia).
- Figura 25.** Frasco de polipropileno con muestra liofilizada y pulverizada (elaboración propia).

Figura 26. Determinación de acidez total (elaboración propia).

Figura 27. Desecador con crisoles de porcelana (elaboración propia).

Figura 28. Crisoles con muestra liofilizada previa a la incineración (elaboración propia).

Figura 29. Mufla (elaboración propia).

Figura 30. Cenizas blancas (elaboración propia).

Figura 31. Frasco para su conservación (elaboración propia).

Figura 32. Reactivos en la preparación de la solución para la determinación de fósforo (elaboración propia).

Figura 33. Muestra con reactivos para determinación de P (elaboración propia).

Figura 34. Curva de calibrado obtenida para la cuantificación de fósforo.

Figura 35. Llama de atomización (elaboración propia).

Figura 36. Curva de calibrado obtenida para la cuantificación de ácidos orgánicos patrón Acido Tartárico.

Figura 37. Cromatógrafo GC-FID, análisis azúcares neutros (elaboración propia).

Figura 38. Ejemplo de realización del método Folin-Ciocalteu

Figura 39. Recta Calibrado método Folin-Ciocalteu para determinación de polifenoles totales.

Figura 40. Esquema proceso Extracción polifenoles líquido-líquido con concentración final.

Figura 41. Rotatorm, Selecta (elaboración propia).

Figura 42. Universal 320, Hettich (elaboración propia).

Figura 43. Esquema del proceso de extracción doble para la determinación de capacidad antioxidante total.

Figura 44. Ejemplo de realización del método ABTS

Figura 45. Ejemplo de realización del método DPPH

Figura 46. Ejemplo de realización del método FRAP

Figura 47. Diagrama de dispersión de las propiedades físico-químicas de frutas tropicales.








Figura 48. Análisis multivariante de las propiedades físico-químicas de todas las frutas tropicales.

Figura 49 . Análisis multivariante de los minerales todas las frutas tropicales.

Figura 50 . Análisis multivariante de los minerales en aguacate.

- Figura 51.** ANOVA de mg GA/g de las frutas estudiadas.
- Figura 52.** Diagrama de dispersión de los polifenoles totales de frutas tropicales.
- Figura 53.** Espectro de masas de los patrones para polifenoles individuales.
- Figura 54.** Espectro ejemplo de muestra de mango.
- Figura 55.** ANOVA de los polifenoles individuales en mg/100 g fruta carambola.
- Figura 56.** ANOVA de los polifenoles individuales en mg/100 g fruta chirimoya.
- Figura 57.** ANOVA de los polifenoles individuales en mg/100 g fruta kiwi.
- Figura 58.** ANOVA de los polifenoles individuales en mg/100 g fruta mango.
- Figura 59.** ANOVA de los polifenoles individuales en mg/100 g fruta papaya.
- Figura 60.** ANOVA de los polifenoles individuales en mg/100 g fruta pitaya.
- Figura 61.** ANOVA de los polifenoles individuales en mg/100 g fruta paraguaya.
- Figura 62.** ANOVA de datos de ABTS (mmoles TEAC/G) de las frutas estudiadas.
- Figura 63.** Diagrama de dispersión de mmoles TEAC/g (método ABTS) de frutas tropicales.
- Figura 64.** ANOVA de datos de DPPH (mmoles TEAC/G) de las frutas estudiadas.
- Figura 65.** Diagrama de dispersión de mmoles TEAC/g (método DPPH) de frutas tropicales.
- Figura 66.** ANOVA de datos de FRAP (mmoles TEAC/G) de las frutas estudiadas.
- Figura 67.** Diagrama de dispersión de mmoles TEAC/g (método FRAP) de frutas tropicales.
- Figura 68.** Análisis cluster de los distintos métodos empleados para determinar capacidad antioxidante y polifenoles totales de frutas tropicales.
- Figura 69.** Cromatograma tipo GC-FID de las distintas muestras de *Annona cherimilla* Mill para la determinación de azúcares neutros.
- Figura 70.** Cromatogramas de compuestos volátiles de *Annona cherimolla* Mill
- Figura 71.** Cromatograma GCxGC de *Annona cherimola* Mill. de Almuñécar (Granada) con las zonas identificadas de los grupos de compuestos volátiles identificados.

ANEXO I. Tabla de las distintas muestras incluidas en el estudio.

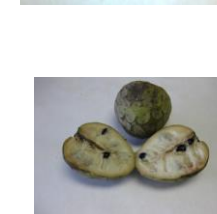
Nombre común	Nombre científico	Lugar de compra	Origen de la fruta	Variiedad	Identificación muestra	Foto ejemplo fruta
AGUACATE	<i>Persea americana</i> MII.	Costa Tropical Málaga	Velez-Málaga	Bacon	AGTL6 (A y B)	
			Nerja	Bacon	AGTL7 (A y B)	
			Torrox	Bacon	AGTL15 (A y B)	
			Nerja	Hass	AGTR7 (A y B)	
			Nerja	Hass	AGTR8 (A y B)	
			Nerja	Hass	AGTR11,12,13,14	
			Valle-Niza	Hass	AGTR16 (A y B)	

Anexos

			Nerja	Hass	AGTR17 (A y B)
			Nerja	Bacon	AGTL1 (A y B)
			Veléz Málaga	Bacon	AGTL4 (A y B)
			Nerja	Bacon	AGTL8 (A y B)
			Torrox	Hass	AGTR9 (A y B)
			Valle-Niza	Hass	AGTR10 (A y B)
		Costa Tropical Granada	Almuñécar	Bacon	AGTL19 (A y B)
			Almuñécar	Hass	AGTR18 (A y B)
			Almuñécar	Hass	AGTR3 (A y B)
			Almuñécar	Hass	AGTR5 (A y B)
CAQUI	<i>Diospyros kaki L.</i>	MALAGA	Costa Málaga	Tomatero	CAQ1 (A y B)
			Costa Málaga	Tomatero	CAQ4 (A y B)
		GRANADA	Valencia	Rojo Brillante	CAQ2 (A y B)



			Almuñécar	Sharoni	CAQ3 (A y B)
CARAMBOLA	<i>Averrhoa carambola</i>	MALAGA	Costa Málaga	No especificada	CRB4 (A y B)
		GRANADA	Colombia	“	CRB1 (A y B)
			Malasia	“	CRB2 (A y B)
			Colombia	“	CRB3 (A y B)
CHIRIMOYA	<i>Annona cherimolla</i> Mill.	MALAGA	Nerja	Fino de Jete	CHM6 (A y B)
			Nerja	Fino de Jete	CHM1 (A y B)
		GRANADA	Almuñécar	Fino de Jete	CHM5 (A y B)



KIWI	<i>Actinidia chinensis</i> (C. F. Liang y A. R. Ferguson)	MALAGA	Motril	Fino de Jete	CHM8 (A y B)		
			Almuñécar	Fino de Jete	CHM7 (A y B)		
			Almuñécar	Fino de Jete	CHM10 (A y B)		
			Salobreña	“	CHM3 (A y B)		
			Almuñécar	“	CHM4(A y B)		
			Almuñécar	“	CHM9 (A y B)		
			Nacional	Hayward	KIW2 (A y B)		
			Nerja	Hayward	KIW1 (A y B)		
			GRANADA	Nacional	Hayward	KIW5 (A y B)	
				Italia	Hayward	KIW6 (A y B)	
	Chile	Hayward		KIW4 (A y B)			

MANGO

Mangifera indica L. MALAGA

Nacional
Nerja

Hayward
Osteen

KIW3 (A y B)
MNG3 (A y B)



Alpujarra

Osteen

MNG4 (A y B)



Valle-Niza

Osteen

MNG7 (A y B)



Nerja

Osteen

MNG8 (A y B)



Nerja

Osteen

MNG9 (A y B)



Nerja

Osteen

MNG10 (A y B)










Ecuador

Osteen

MNG2

Anexos

		GRANADA	Almuñécar	Osteen	MNG5 (A y B)	
			Internacional	Osteen	MNG6	
			Almuñécar	Osteen	MNG11 (A y B)	
			Almuñécar	Osteen	MNG12 (A y B)	
			Almuñécar	Osteen	MNG13 (A y B)	
			Almuñécar	Osteen	MNG14 (A y B)	
PAPAYA	<i>Carica papaya</i>	GRANADA	Nacional	Sunrise	PPY2 (A y B)	

Nacional

Formosa

PPY3



Nacional

Sunrise

PPY4



Brasil

Sunrise

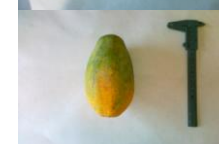
PPY5 (A y B)



Brasil

Formosa

PPY7



Brasil

Sunrise

PPY6

ANEXO II. Tabla de polifenoles individuales cuantificados en frutas cultivadas en la Costa Granada-Málaga (mg/ 100g de fruta fresca).

POLIFENOLES				Carambola	Chirimoya	Kiwi	Mango	Papaya	Pitaya	Paraguaya
<i>No-Flavonoideos</i>	FÓRMULA	[M-H] -	$t_r \pm (\sigma_n - 1)$	<i>(Averrhoa carambola)</i> Media \pm DS	<i>(Annona cherimolla Mill.)</i> Media \pm DS	<i>(Actinidia chinensis)</i> Media \pm DS	<i>(Mangifera indica L)</i> Media \pm DS	<i>(Carica papaya L)</i> Media \pm DS	<i>(Stenocereus queretaroensis)</i> Media \pm DS	<i>(Prunus persica var. platycarpa)</i> Media \pm DS
Acidos hicroxicinámicos										
Ácido Cafeico	C ₉ H ₈ O ₄	179,0344	2,81 \pm 0,052	1,37E-01 \pm 0,011	1,98E-01 \pm 0,011	1,23E-01 \pm 0,010	1,58E-02 \pm 0,001	8,53E-03 \pm 0,001		
Ácido Ferulico	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	193,0501	3,88 \pm 0,029	2,84E-01 \pm 0,022	2,40E-01 \pm 0,015		5,48E-02 \pm 0,002		1,20E-01 \pm 0,007	
Ácido Sinapico	C ₁₁ H ₁₂ O ₅	223,0606	3,86 \pm 0,023			3,49E-02 \pm 0,002		3,98E-02 \pm 0,001		
p-cumarico	C ₉ H ₈ O ₃	163,0395	3,55 \pm 0,029	4,00E-01 \pm 0,020	3,54E-01 \pm 0,031		2,42E-02 \pm 0,002			
Ácido Clorogénico	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	354,9312	2,43 \pm 0,014							4,84E-02 \pm 0,001
Acidos hidroxibenzoicos										
Ácido Gálico	C ₇ H ₆ O ₅	169,0137	4,28 \pm 0,114	1,48E+00 \pm 0,230	7,35E-01 \pm 0,044	7,99E+00 \pm 0,585	4,86E-01 \pm 0,047	3,41E-01 \pm 0,008	5,46E-01 \pm 0,025	5,64E+00 \pm 0,398
Ácido Vanílico	C ₈ H ₈ O ₄	167,0344	2,90 \pm 0,041	1,68E-01 \pm 0,002					1,21E-01 \pm 0,002	
Ácido Elagico	C ₁₄ H ₆ O ₈	300,999	4,07 \pm 0,228	7,43E-01 \pm 0,067					1,48E-01 \pm 0,001	1,50E-01 \pm 0,241
Ácido p-Hidroxibenzoico	C ₇ H ₆ O ₃	137,0239	2,47 \pm 0,028	8,17E-01 \pm 0,090		3,76E-01 \pm 0,009	7,55E-03 \pm 0,003			
Ácido Protocatequico	C ₁₃ H ₁₆ O ₉	315,0716	1,89 \pm 0,072	1,92E-01 \pm 0,010						
Pirogaliol	C ₆ H ₆ O ₃	433,0211	1,45 \pm 0,134				2,94E-02 \pm 0,002			

Anexos

Ác. 3,5 dimetoxi benzoico	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	154,9411	5,49 ± 0,449	3,61E-01 ± 0,034		8,80E-02 ± 0,001			1,49E-01 ± 0,004	
Flavonoideos										
Flavonoles										
Quercetina	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	301,0348	5,55 ± 0,423	1,30E-02 ± 0,001		3,22E-03 ± 0,000	1,86E-03 ± 0,001	1,45E-02 ± 0,0012	2,86E-03 ± 0,001	4,94E-03 ± 0,008
Flavanona										
Naringenina	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	581,3312	6,18 ± 0,053	3,75E-03 ± 0,002	2,06E-03 ± 0,018		2,01E-03 ± 0,002			4,20E-03 ± 0,012

ANEXO III. Tabla de compuestos volátiles en *Annona cherimolla* Mill.

R.T. (s)	Nombre	Fórmula	ALMÚNECAR		NERJA		BRASIL		RI calc.	RI lit.	Referencias
			(Granada)		(Málaga)						
			Área media	Desvest	Área media	Desvest	Área media	Desvest			
Aldehídos y cetonas											
70 , 0.350	Acetaldehído	C ₂ H ₄ O	7,49E+04	1,31E+04	1,25E+05	9,33E+03	8,75E+04	2,25E+04	558.92	500	Qian M. Flavour Fragr. J 2003
75 , 0.420	2-Propenal	C ₃ H ₄ O	1,20E+03	2,21E+02	8,48E+02	3,52E+01	1,25E+03	1,07E+02	567.37	480	Isidorov, Purzynska et al, 2006
75 , 0.380	Propanal	C ₃ H ₆ O	8,29E+02	4,31E+01					567.30	517	Venkateshwarlu G J. Agric. Food Chem, 2004
75 , 0.390	Acetona	C ₃ H ₆ O	5,68E+04	1,74E+04	8,98E+04	3,45E+04	1,55E+04	3,52E+03	567.32	545	Venkateshwarlu G J. Agric. Food Chem, 2004
145 , 1.910	3-Hydroxy-2-butanona	C ₄ H ₈ O ₂	4,22E+03	3,12E+02	1,72E+05	3,76E+04	3,22E+04	7,40E+03	686.52	711	Jordan MJ J. Agric Food Chem, 2002
215 , 0.710	Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	3,96E+03	1,18E+03	6,07E+03	2,05E+03	4,12E+03	1,27E+03	800.51	800	Juliani Zygadlo, et al 2004
285 , 1.040	2-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	2,40E+03	4,69E+02	7,75E+03	3,88E+03	8,66E+02	3,76E+02	850.74	856	Engel E. J. Agric Food Chem., 2002
355 , 0.820	Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	2,49E+03	3,62E+02	1,98E+03	7,33E+02	2,39E+03	9,09E+02	900.44	900	Quian M. Flavour Fragr. J 2003
460 , 2.840	Benzaldehído	C ₇ H ₆ O	4,38E+03	9,20E+02	3,36E+03	6,60E+02	6,26E+02	4,34E+01	958.29	958	Benkaci-Ali, Baaliouamer, et al, 2007
515 , 0.820	3-Octanona	C ₈ H ₁₆ O	1,04E+03	3,43E+02	1,07E+03	4,31E+02	7,07E+02	2,94E+01	986.93	986	Adams RP, 1995
515 , 1.110	6-Metil-5-hepten-2-ona	C ₈ H ₁₄ O	1,92E+04	2,96E+03	2,29E+04	1,13E+04	8,10E+03	1,05E+03	987.09	987	Lucero, Estell, et al., 2003
545 , 0.880	Octanal	C ₈ H ₁₆ O	1,51E+04	6,14E+03			2,53E+03	7,58E+02	1003.0	1004	Hognadottir A. J. Chromatogr. A, 2003
625 , 3.150	Benzeneacetaldehído	C ₈ H ₈ O	1,48E+05	1,92E+04	7,60E+03	1,73E+03	vt		1044.1	1044	Lucero, Estell, et al., 2003
730 , 0.930	2-Nonanona	C ₉ H ₁₈ O	4,66E+04	6,48E+03	8,37E+04	6,23E+03	1,69E+04	8,14E+03	1095.5	1096	Rychlik M Dt Forschungs anst. Techn. Uni Munchen, 1998
750 , 0.910	Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	6,34E+04	1,43E+04	3,36E+04	1,40E+04	1,45E+04	5,74E+03	1105.1	1104	Qian M. Flavour Fragr. J 2003
1165 , 0.920	Undecanal	C ₁₁ H ₂₂ O	2,41E+03	7,84E+02	2,73E+03	1,13E+03	1,21E+03	9,91E+01	1304	1310	Solina, Baumgartner, et al., 2005
	TOTAL		4,47E+05	8,43E+04	5,58E+05	1,24E+05	1,88E+05	5,19E+04			

R.T. (s)	Nombre	Fórmula	ALMÚNECAR		NERJA		BRASIL		RI calc.	RI lit.	Referencias
			(Granada)		(Málaga)						
			Área media	Desvest	Área media	Desvest	Área media	Desvest			
Hidrocarburos											
135 , 0.470	Benceno	C6H6	1,28E+03	1,98E+0	2,41E+03	2,44E+0	1,44E+03	2,63E+0	667.45	667	Ciaznska-Halarewicz and Kowalska, 2003
180 , 0.630	Tolueno	C7H8	4,49E+04	1,07E+0	7,60E+04	2,20E+0	1,79E+04	2,63E+0	742.72	746	Ramarathnam, Rubin, et al, 1993
240 , 0.380	2,4-DiMetil-heptano	C9H20	9,07E+02	2,92E+0	1,18E+03	1,19E+0	6,66E+02	6,16E+0	818.13	822	Xu X Atmos, Chem Phys, 2003
290 , 0.720	Etilbenzeno	C8H10	1,04E+04	2,07E+0	3,98E+03	1,60E+0	4,65E+03	1,25E+0	854.09	858	Engel E. J. Agric Food Chem., 2002
305 , 0.750	1,3-DiMetil-benzeno	C8H10	6,43E+04	1,63E+0	2,30E+04	9,49E+0	4,63E+04	8,62E+0	864.82	866	Engel E. J. Agric Food Chem., 2002
335 , 1.120	Estireno	C8H8	3,68E+04	7,30E+0	2,56E+04	3,44E+0	3,25E+03	1,31E+0	886.51	890	Pino JA. J. Agric. Food Chem, 2005
355 , 0.400	Nonano	C9H20	1,13E+03	2,68E+0	2,69E+03	8,31E+0	5,41E+03	1,20E+0	900.22	900	Engel E. J. Agric Food Chem., 2002
445 , 0.780	Propil-benceno	C9H12	6,13E+02	1,31E+0	4,39E+02	1,91E+0	2,92E+02	1,05E+0	949.07	950,	Song, Lai, et al., 2003
460 , 0.810	1-Etil-2-Metil-benceno	C9H12	4,32E+03	1,09E+0	2,76E+03	8,67E+0	2,05E+03	1,09E+0	976.15	975	Vichi, Pizzale, et al., 2005
520 , 0.900	1,2,3-TriMetil-benceno	C9H12	6,38E+03	1,40E+0	3,45E+03	7,54E+0	4,64E+03	1,34E+0	989.68	997,	Leffingwell and Alford, 2005
690 , 0.890	2-Etil-1,4-diMetil-benceno	C10H14	4,29E+02	7,90E+0	3,01E+02	1,40E+0	6,01E+01	6,43E+0	1075.4	1077	Vichi, Pizzale, et al., 2005
715 , 1.130	1-Metil-4-(1-Metilethenyl)-benceno	C10H12	2,66E+03	3,91E+0	8,04E+03	2,41E+0	5,80E+02	1,02E+0	1088.1	1088	Rychlik M. Dt. Forschungsanst. Techn. Uni. MÜNchen, 1998
745 , 0.450	Tetradecano	C14H30	6,17E+03	9,56E+0	2,42E+04	9,94E+0	3,07E+03	6,28E+0	1102.5	1116	Choi H-S J. Agric. Food Chem., 2003
0.460 , 1595 , 0.460	Isohexadecano	C16H34	8,04E+03	2,49E+0	5,60E+03	9,92E+0	4,90E+03	5,41E+0	1318.7	1331	Hayes. PC. J. Hi. Res. Chromatogr. & Chromtogr. Comm., 1985
1810 , 0.420	Hexadecano	C16H34	1,27E+03	1,06E+0	9,33E+02	2,33E+0	1,07E+04	1,51E+0	1540.3	1600	Adams RP, 1995
	Eicosano	C20H42	6,65E+04	5,95E+0	3,40E+04	6,34E+0	4,40E+03	8,44E+0	1709.9	1778	Hill, Isaacs, et al., 1999
	TOTAL		2,56E+05	4,01E+0	2,14E+05	4,38E+0	1,10E+05	2,05E+0			

R.T. (s)	Nombre	Fórmula	ALMÚNECAR		NERJA		BRASIL		RI calc.	RI lit.	Referencias
			(Granada)		(Málaga)						
			Área media	Desvest	Área media	Desvest	Área media	Desvest			
Alcoholes											
85 , 0.710	1-Propanol	C3H8O	1,58E+03	5,09E+02	2,40E+03	3,53E+02	4,53E+02	8,31E+01	584.52	558	Leffingwell JC. J. Environ. Agric. Food Chem., 2005
100 , 0.820	2-Metil-1-propanol	C4H10O	2,59E+03	2,18E+02	1,90E+04	2,30E+03	3,26E+03	7,95E+02	609.70	647	Rychlik M. Dt. Forschungsanst. Techn. Uni. MÜNchen, 1998
115 , 1.010	1-Butanol	C4H10O	4,16E+04	1,70E+03	5,22E+04	1,35E+04	4,02E+03	2,40E+02	635.02	653	Jordan MJ. J. Agric Food. Chem, 2002
125 , 1.060	1-Penten-3-ol	C5H10O	4,57E+03	1,35E+03	1,40E+04	3,62E+03	1,86E+04	4,03E+03	651.77	673	Pino JA. J. Agric. Food. Chem, 2005
160 , 1.240	Iso amyl alcohol	C5H12O	5,20E+04	2,37E+04	2,87E+05	5,18E+04	2,25E+05	8,21E+04	710.40	735	El-Sayed AM J. Agric. Food Chem, 2005
185 , 1.460	1-Pentanol	C5H12O	3,60E+03	3,25E+02	4,92E+03	1,08E+03	2,72E+03	2,96E+02	752.43	766	Dreher JG. J. Agric. Food Chem, 2003
195 , 2.070	3-Metil-2-buten-1-ol	C5H10O	4,03E+03	2,87E+02	1,14E+04	4,51E+03	1,21E+04	1,65E+03	770.12	778	Adams RP, 1995
260 , 2.380	3-Pentanol	C5H12O	6,52E+02	1,12E+02	9,42E+02	2,15E+02	3,20E+01	1,84E+00	833.84	710	Pino Mesa, et at, 2005
295 , 2.220	3-Hexen-1-ol	C6H12O	6,38E+03	1,08E+03	1,52E+04	6,95E+03	2,25E+04	7,75E+03	858.73	851	Adams RP, 1995
310 , 1.830	1-Hexanol	C6H14O	2,48E+05	1,93E+04	1,41E+05	6,18E+04	3,43E+04	2,96E+03	869.16	869	Ruther J J.Chromatogr. A 2000
310 , 2.420	2-Hexen-1-ol	C6H12O	4,09E+03	6,81E+02	6,73E+03	6,21E+03	3,69E+03	6,78E+02	869.59	862	Jordan MJ. J. Agric. Food Chem. 2002
505 , 1.800	1-Octen-3-ol	C8H16O	2,07E+03	6,48E+02	1,09E+03	4,24E+02	2,05E+03	4,59E+02	982.05	981	Rychlik M. Dt. Forschungsanst. Techn. Uni. MÜNchen, 1998
605 , 1.700	2-Etil-1-hexanol	C8H18O	3,62E+03	1,21E+03	1,84E+03	5,39E+02	9,78E+02	2,91E+02	1033.3	1037	Hierro E. Food Chem., 2004
750 , 1.390	2-Nonanol	C9H20O	5,21E+02	2,03E+02	1,78E+03	2,16E+02	2,33E+02	2,42E+01	1105.3	1114	El-Sayed AM J.Agricl Food Chem, 2005
	TOTAL		3,75E+05	5,14E+04	5,60E+05	1,54E+05	3,30E+05	1,01E+05			

R.T. (s)	Nombre	Fórmula	ALMÚNECAR		NERJA		BRASIL		RI calc.	RI lit.	Referencias
			(Granada)		(Málaga)		Área media	Desvest			
			Área media	Desvest	Área media	Desvest					
Ésteres											
80 , 0.410	Metil acetato	C ₃ H ₆ O ₂	1,47E+05	1,58E+04	2,35E+05	2,29E+04	1,18E+05	3,58E+04	575.68	515	Leffingwell JC. J. Environ. Agric. Food. Chem, 2005
95 , 0.430	Etil acetato	C ₄ H ₈ O ₂			5,82E+05	3,78E+04	6,69E+03	1,06E+02	600.72	608	El-Sayed AM J. Agricul Food Chem, 2005
100 , 0.480	Metil propanoato	C ₄ H ₈ O ₂	2,58E+05	2,72E+04	1,99E+05	3,86E+04	1,94E+04	5,38E+03	609.13	604	Jordan MJ. J. Agric. Food Chem. 2002
100 , 0.600	Dimetil carbonato	C ₃ H ₆ O ₃	3,83E+04	1,25E+04	9,15E+03	2,95E+03	2,73E+03	7,64E+02	609.33		
140 , 0.510	Etil propanoato	C ₅ H ₁₀ O ₂	1,30E+04	1,73E+03	1,04E+05	2,72E+04	8,11E+03	3,16E+03	675.85	709	Quian M. Flavour Fragr. J 2003
140 , 0.530	n-Propil acetato	C ₅ H ₁₀ O ₂	2,58E+03	9,42E+01	8,10E+03	2,71E+03			675.88	712	Pino JA. J. Agric. Food. Chem, 2005
140 , 0.580	Metil 2-Metilpropenoato	C ₅ H ₈ O ₂	7,09E+02	2,77E+02	2,03E+02				675.97	710,4	Xu, van Stee, et al., 2003
140 , 0.690	Methyl 3-butenoato	C ₅ H ₈ O ₂	9,17E+02	3,68E+02	1,07E+03		3,51E+02		676.15		
150 , 0.620	Metil isobutirato	C ₅ H ₁₀ O ₂	6,14E+03	9,98E+02	4,72E+03	1,20E+03	7,29E+02	1,38E+02	692.70	690	Beaulieu and Grimm., 2001
150 , 0.640	Metil butanoato	C ₅ H ₁₀ O ₂	2,54E+06	1,04E+05	9,95E+05	4,46E+05	1,62E+05	4,68E+04	692.73	710	Wu, Zorn, et al., 2007
180 , 0.800	Metil crotonato	C ₅ H ₈ O ₂	2,41E+05	3,81E+04	1,68E+05	7,06E+04	3,01E+03	7,13E+02	743.00	756	Pino, Mesa et. al., 2005
190 , 0.590	Metil 3-Metilbutanoato	C ₆ H ₁₂ O ₂	3,04E+05	9,04E+04	5,98E+04	1,90E+04	1,68E+04	5,02E+03	759.32	765	Hazzit, Baaliouamer, et al, 2006
210 , 0.540	Metil 2-Metilbutanoato	C ₆ H ₁₂ O ₂	3,37E+03	1,49E+02	9,70E+03	3,10E+03	1,26E+03	5,10E+01	792.57	786	Duckham, Dodson, et al., 2001
215 , 0.620	Etil butanoato	C ₆ H ₁₂ O ₂	5,19E+05	7,29E+03	1,14E+06	4,43E+05	6,11E+04	4,00E+03	800.44	893	Zhao, Li, et al., 2008
225 , 0.600	Propil propanoato	C ₆ H ₁₂ O ₂	2,02E+03	1,17E+02	1,26E+03	3,15E+02	vt		807.57	809	Beaulieu JC. J. Agric. Food Chem., 2001
235 , 0.660	Butil acetato	C ₆ H ₁₂ O ₂	3,82E+05	1,10E+05	2,52E+05	4,06E+04	8,22E+03	2,40E+02	814.76	815	Fuhrmann E. Nahrung., 2002
245 , 0.670	Metil pentanoato	C ₆ H ₁₂ O ₂	1,59E+04	1,31E+03	4,06E+03	2,32E+02	1,03E+02	2,39E+01	821.91	821	Beaulieu JC. J. Agric. Food Chem., 2001
270 , 0.850	Etil crotonato	C ₆ H ₁₀ O ₂	8,20E+03	2,80E+03	2,73E+05	5,84E+04	4,98E+03	4,24E+02	839.89	835	Pino, Mesa et. al., 2005
270 , 0.870	Metil 3-Metil-2-butenoato	C ₆ H ₁₀ O ₂	1,23E+03	1,06E+02					839.91	842	Figueredo.,Cabassu, et al., 2006
280 , 0.580	Etil 2-Metil-butanoato	C ₇ H ₁₄ O ₂	6,95E+03	2,42E+02	7,94E+04	3,28E+04	4,54E+02	1,34E+01	846.84	846	Valim MF. J. Agric. Food Chem., 2003
280 , 0.620	2-Pentanol acetato	C ₇ H ₁₄ O ₂	2,95E+03	2,98E+02			vt		846.87	843,3	Tret'yakov., 2008
285 , 0.610	Etil 3-Metil-butanoato	C ₇ H ₁₄ O ₂	1,71E+04	2,69E+03	1,73E+05	1,35E+03	1,30E+04	2,93E+03	850.44	849	Quian M. Flavour Fragr. J 2003
295 , 3.730	Metil 3-hydroxybutanoato	C ₅ H ₁₀ O ₃	3,14E+04	1,18E+04	8,66E+03	4,22E+03	vt		859.81	858	Pino JA. J. Agric. Food. Chem, 2005
305 , 0.610	Isobutil propionato	C ₇ H ₁₄ O ₂	8,29E+03	2,40E+03	1,52E+04	1,21E+03	2,92E+02	2,00E+01	864.72	863	Beaulieu JC. J. Agric. Food Chem., 2001
305 , 0.900	Metil 2-Metil-2-butenoato	C ₆ H ₁₀ O ₂	2,32E+03	5,37E+02	4,02E+03	1,39E+03			864.93	868	Isidorov and Jdanova., 2002
320 , 0.690	3-Metilbutil acetato	C ₇ H ₁₄ O ₂	8,55E+04	2,95E+04	4,30E+05	1,52E+05	3,62E+05	9,23E+04	875.49	876	Quijano, Salamanca, et al. 2007
320 , 1.950	Metil 3-hidroxi-3-Metilbutanoato	C ₆ H ₁₂ O ₃	1,79E+04	6,19E+03	1,37E+03	2,88E+02	3,79E+03	3,81E+02	876.39	871	Boulanger and Crouzet, 2001
330 , 0.870	3-Buten-1-ol, 3-Metil-, acetato	C ₇ H ₁₂ O ₂	2,04E+03	6,94E+02	1,37E+03	4,21E+03	6,57E+03	2,61E+03	882.76	883,3	Tret'yakov, 2008
350 , 0.800	Butil 2-propenoato	C ₇ H ₁₂ O ₂	1,06E+03	3,48E+02	3,54E+02				897.00	902	Wanakhachornkrai and Lertsiri, 2003

Anexos

355 , 0.660	Propil butanoato	C ₇ H ₁₄ O ₂	3,54E+05	7,18E+04	4,16E+05	2,67E+04	5,00E+03	1,12E+03	900.36	900	Janzantti, Franco, et al, 2000
370 , 0.690	Butil propanoato	C ₇ H ₁₄ O ₂	2,27E+05	7,66E+04	2,73E+05	2,81E+03	1,51E+03	1,35E+02	908.48	908	Isidorov, Zenkevich, et al, 2001
375 , 0.940	Metil 5-hexenoato	C ₇ H ₁₂ O ₂	6,06E+03	2,58E+03	1,03E+03				911.32		
380 , 0.580	2-MetilPropil isobutirato	C ₈ H ₁₆ O ₂	8,70E+02	3,40E+02	1,20E+03	3,04E+02			913.83	913	Larsen and Frisvad, 1995
380 , 0.750	Pentil acetato	C ₇ H ₁₄ O ₂	9,62E+03	9,21E+02	1,95E+04	7,01E+03	6,05E+02	3,68E+01	913.92	915	Adams RP, 1995
380 , 0.910	2-Penten-1-ol acetato	C ₇ H ₁₂ O ₂	1,29E+01	1,11E+00	2,07E+03	6,03E+02	1,31E+03	1,91E+02	914.01	908,7	Tret'yakov, 2008
395 , 0.990	2-Buten-1-ol, 3-Metil-, acetato	C ₇ H ₁₂ O ₂	1,01E+04	3,26E+03	3,02E+04	1,25E+04	1,62E+03	6,06E+02	922.16	918	Beaulieu JC. J. Agric. Food Chem., 2001
395 , 2.340	Metil 3-furancarboxilato	C ₆ H ₆ O ₃	1,53E+03	3,39E+02	2,69E+02	8,62E+01			922.89	934,4	Tret'yakov, 2008
400 , 0.790	Metil hexanoato	C ₇ H ₁₄ O ₂	7,25E+05	1,29E+05	7,44E+05	2,21E+05	3,38E+04	7,84E+03	924.75	934	Jordan MJ. J. Agric. Food Chem. 2002
415 , 0.970	Metil 3-hexenoato	C ₇ H ₁₂ O ₂	5,79E+03	1,70E+03	3,24E+03	6,57E+02	vt		932.96	933	Pino, Marbot, et al., 2004
425 , 0.880	Etil 2-Metil-2-butenato	C ₇ H ₁₂ O ₂	1,74E+02	6,85E+01	3,62E+03	1,05E+03	5,56E+02	2,53E+02	938.31	949	Pino JA. J Agric. Food Chem., 2005
430 , 0.930	Propil 2-Metil-2-propenoato	C ₇ H ₁₂ O ₂	1,03E+03	1,27E+02	9,20E+03	4,33E+03	4,54E+01	6,18E+00	941.04		
445 , 0.650	Propil 3-Metilbutanoato	C ₈ H ₁₆ O ₂	1,30E+03	2,83E+02	4,99E+03	2,16E+03	6,84E+02	1,27E+02	949.00	949	Maia JGS Food Chem., 2004
455 , 0.660	2-MetilPropil butanoato	C ₈ H ₁₆ O ₂	3,88E+05	5,55E+04	1,95E+05	1,55E+04	1,13E+04	2,02E+03	954.41	953	Beaulieu JC. J. Agric. Food Chem., 2001
475 , 1.000	Metil 2-hexenoato	C ₇ H ₁₂ O ₂	9,88E+04	1,56E+04	3,06E+04	1,47E+04			965.41	939	Pino JA. Flavour Fragr. J., 2003
480 , 0.690	Pentil propanoato	C ₈ H ₁₆ O ₂	1,40E+05	3,60E+04	1,65E+05	9,27E+03	5,25E+04	1,52E+04	967.94	968	Beaulieu and Grimm, 2001
500 , 0.760	Butil 2-Metil-2-propenoato	C ₈ H ₁₄ O ₂	2,32E+03	1,09E+03	1,85E+03	7,11E+02			978.79		
520 , 0.780	Metil 5-Metilhexanoato	C ₈ H ₁₆ O ₂	2,86E+03	6,81E+02	7,09E+02	4,06E+01	1,50E+03	3,93E+02	989.61	993	Dickschat, Bode, et al., 2005
535 , 0.890	Butil 2-Metil-propanoato	C ₈ H ₁₆ O ₂	9,54E+05	2,97E+05	8,42E+05	1,05E+05	6,76E+04	1,04E+04	997.78	997	Raffo, Kelderer, et al., 2009
545 , 0.760	Etil hexanoato	C ₈ H ₁₆ O ₂	5,71E+05	2,07E+05	7,98E+05	2,45E+05	2,21E+04	4,40E+03	1002.9	1001	Engel E. J. Agric. Food Chem., 2002
555 , 0.630	2-MetilPropil 3-Metilbutirato	C ₉ H ₁₈ O ₂	5,18E+03	6,38E+02	2,11E+04	9,52E+03	5,79E+03	2,40E+03	1007.8	1006	Isidorov, Krajewska, et al., 2001
555 , 0.950	3-Hexene-1-ol acetato	C ₈ H ₁₄ O ₂	7,20E+03	1,97E+03	8,66E+04	2,44E+04	8,16E+03	2,37E+03	1008.0	1008	Ruther J. J. Chromatogr. A , 2000
565 , 0.860	1,1-DiMetilEtil 3-Metil-2-butenato	C ₈ H ₁₄ O ₂	6,27E+04	1,67E+04	2,49E+04	6,90E+03			1012.9		
570 , 0.810	Hexil acetato	C ₈ H ₁₆ O ₂	2,40E+05	9,45E+04	2,41E+05	8,05E+04	9,48E+03	1,22E+02	1015.4	1015	Ruther J. J. Chromatogr. A , 2000
590 , 0.820	Metil heptanoato	C ₈ H ₁₆ O ₂	1,21E+04	1,80E+03	2,33E+03	9,69E+02	1,79E+02	6,28E+01	1025.4	1021	Beaulieu JC. J. Agric. Food Chem., 2001
625 , 0.660	Butil 2-Metil butiroato	C ₉ H ₁₈ O ₂	7,33E+04	2,14E+04	9,33E+04	3,78E+04	8,10E+02	5,84E+01	1042.8	1043	Fuhrmann E. Nahrung., 2002
625 , 0.970	Butil 2-butenato	C ₈ H ₁₄ O ₂	3,81E+05	1,72E+04	5,31E+05	1,51E+05	9,06E+02	9,03E+01	1043.0	1046	Pino JA. J Agric. Food Chem., 2005
630 , 0.680	Butil 3-Metil butanoato	C ₉ H ₁₈ O ₂	1,89E+05	4,44E+04			1,55E+04	7,91E+01	1045.3	1048	Pino, Mesa, et al., 2005
630 , 0.940	Etil 2-hexenoato	C ₈ H ₁₄ O ₂	1,74E+04	4,27E+03	6,79E+04	4,80E+03	4,67E+02	5,11E+01	1045.5	1049	Wang, Finn, et al., 2005
650 , 3.370	3-MetilButil butanoato	C ₉ H ₁₈ O ₂	5,13E+03	1,67E+03	1,77E+05	8,69E+04	8,66E+02	9,35E+01	1056.7	1060	Adams RP, 1995
655 , 0.720	Pentil butanoato	C ₉ H ₁₈ O ₂	2,95E+05	6,26E+04	1,23E+05	7,34E+04	3,77E+05	2,59E+04	1057.9	1062	Boulanger and Crouzet, 2000
690 , 0.840	1-MetilButil 2-Metil-2-propenoato	C ₉ H ₁₆ O ₂	1,69E+04	1,01E+02	1,08E+04	2,53E+03	7,51E+02	2,67E+02	1075.4		
730 , 2.230	Metil benzoato	C ₈ H ₈ O ₂	1,65E+03	5,09E+02	3,07E+02	1,23E+02	4,11E+01	1,10E+01	1096.1	1096	Balbontin, Gaete-Eastman, et al., 2007
745 , 0.760	Etil heptanoato	C ₉ H ₁₈ O ₂	2,23E+03	4,95E+02	3,92E+03	1,22E+03	4,84E+01	1,88E+01	1102.7	1103	De Souza, Cardeal, et al., 2009
745 , 0.890	3-Hexen-1-ol propanoato	C ₉ H ₁₆ O ₂	1,35E+04	3,63E+03	7,89E+03	3,77E+03	2,42E+03	2,67E+02	1102.7	1100	Ruther J. J. Chromatogr. A , 2000
750 , 0.900	2-Pentil butanoato	C ₉ H ₁₆ O ₂	1,66E+05	4,74E+03	1,83E+05	6,98E+04	6,18E+03	7,01E+02	1105.1		
755 , 0.680	Isoamil isovalerato	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1,93E+05	3,84E+04	1,63E+05	5,10E+04	1,05E+05	1,12E+04	1107.3	1106	Leffingwell JC J. Environ. Agric. Food Chem., 2005
755 , 0.930	Pentil 2-Metil-2-propenoato	C ₉ H ₁₆ O ₂	7,49E+04	1,66E+04	4,38E+05	5,45E+04	5,57E+04	2,33E+04	1107.4		

760 , 0.760	Hexil propanoato	C ₉ H ₁₈ O ₂	1,75E+05	5,62E+04	6,57E+03	2,97E+03				1109.7	1108	Ruther J. J. Chromatogr. A. , 2000
765 , 0.890	2-Hexen-1-ol propanoato	C ₉ H ₁₆ O ₂	1,63E+03	8,12E+01	7,89E+03	3,77E+03	1,99E+03	1,85E+02		1112.0	1111	Ruther J. J. Chromatogr. A. , 2000
780 , 0.810	3-Metil-3-buten-1-il 3-Metilbutanoato	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	2,91E+03	1,92E+02	4,60E+02	1,25E+02	9,36E+03	1,17E+03		1119.0	1115.	Asuming, Beauchamp, et al., 2005
780 , 0.980	Metil 4-octenoato	C ₉ H ₁₆ O ₂	1,08E+04	2,32E+03	2,01E+04	8,73E+03	1,69E+02	4,26E+01		1119.1		
790 , 0.920	Butil 3-Metil-2-butenoato	C ₉ H ₁₆ O ₂	8,00E+02	3,79E+02						1123.7		
815 , 0.900	Butil tiglato	C ₉ H ₁₆ O ₂	5,47E+03	1,43E+03	3,71E+03	1,27E+03	vt			1135.3	1136	Bicalho, Pereira, et al., 2000
835 , 0.700	n-Amil isovalerato	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	2,98E+03	7,03E+02	2,79E+03	4,32E+02	3,39E+03	8,76E+02		1144.5	1148	Pino, Sauri-Duch, et al., 2006
845 , 0.680	Hexil isobutanoato	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1,75E+04	4,09E+03	1,31E+04	5,83E+03	6,73E+02	2,11E+02		1149.2	1150	Javidnia, Miri, et al., 2005
890 , 1.030	Metil 2-octenoato	C ₉ H ₁₆ O ₂	4,52E+04	1,03E+04	1,83E+05	5,67E+04	2,17E+02	2,56E+01		1170.2	1170	Santos AS Flavour Fragr. J., 1998
910 , 1.930	Furfuril butanoato	C ₉ H ₁₂ O ₃	3,21E+04	1,70E+04	9,63E+02	2,04E+02				1180.0	1171	Fan and Qian, 2006
925 , 0.860	3-Hexenil butanoato	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	8,64E+04	2,41E+04	2,03E+05	7,82E+04	1,82E+04	4,05E+03		1186.4	1187	Ruther J. J. Chromatogr. A. , 2000
930 , 0.750	Butil hexanoato	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	8,95E+03	5,94E+02	8,86E+02	1,75E+02				1188.7	1188	Pino JA. J Agric. Food Chem., 2005
1200 , 0.850	Metil undecanoato	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	1,84E+04	5,58E+03	2,70E+04	5,44E+03	3,81E+02	6,72E+01		1324.1	1400	Konig, Joulain, et al., 2006
1320 , 0.760	Hexil hexanoato	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	1,77E+04	5,83E+03	1,05E+04	5,22E+03				1387.2	1387	Ruther J. J. Chromatogr. A. , 2000
	TOTAL		1,03E+07	1,83E+06	1,10E+07	2,91E+06	1,62E+06	3,17E+05				

R.T. (s)	Nombre	Fórmula	ALMÚNECAR		NERJA		BRASIL		RI calc.	RI lit.	Referencias
			(Granada)		(Málaga)						
			Área media	Desvest	Área media	Desvest	Área media	Desvest			
Monoterpenoides											
410 , 0.470	α -Pinene	C10H16	3,31E+05	2,57E+04	4,03E+05	1,59E+05	vt		929.98	929	Limberger, Sobral, et al., 2005
410 , 0.490	δ -3-Carene	C10H16	6,60E+04	3,63E+03	1,53E+04	6,49E+03	3,06E+03	9,22E+02	929.99	991	Pitarokili, Tzakou, et al., 2003
435 , 0.510	Camphene	C10H16	5,44E+03	1,39E+03	1,76E+04	4,40E+03	8,33E+03	2,79E+03	943.52	943	Ramos, Siani, et al., 2000
445 , 0.590	Verbenene	C10H14	7,04E+02	2,53E+02	4,76E+02	3,11E+01	7,80E+02	2,36E+02	948.97	948	Vichi, Riu-Aumatell, et al., 2005
485 , 0.580	β -Pinene	C10H16	3,96E+05	6,86E+03	7,64E+05	2,61E+05	4,37E+05	8,73E+04	970.58	964	Engel E. J. Agric. Food Chem., 2002
520 , 0.610	β -Myrcene	C10H16	1,48E+05	4,10E+04	5,13E+05	8,19E+04	1,38E+05	4,98E+04	989.52	989	Ghiasvand, Setkova, et al., 2007
545 , 0.620	α -Phellandrene	C10H16	1,60E+04	2,79E+03	1,70E+05	8,34E+04	2,13E+04	8,26E+03	1002.8	1005	Adams RP, 1995
570 , 0.610	α -Terpinene	C10H16	1,32E+04	4,50E+03	1,31E+05	1,62E+04	8,65E+03	6,66E+02	1015.3	1015	Baranauskiene, Venskutonis, et al., 2003
590 , 0.630	δ -Limonene	C10H16	1,41E+05	4,40E+04	5,04E+05	2,75E+04	7,44E+04	2,44E+04	1025.3	1025	Rychilk M. Dt. Forschungsanst. Techn. Uni. München., 1998
590 , 0.660	β -Phellandrene	C10H16	3,15E+04	3,92E+03	1,60E+05	3,95E+04	5,40E+04	9,99E+02	1025.3	1032	Hognadottir A. J. Chromatogr. A, 2003
595 , 0.650	Eucalyptol	C10H18O	1,23E+05	5,06E+04	5,71E+03	6,67E+02	1,32E+04	3,55E+03	1027.8	1030	Jordan MJ J. Agric. Food Chem. , 2002
615 , 0.670	α -Ocimene	C10H16	1,80E+04	2,73E+03	1,15E+05	2,43E+04	9,85E+03	3,76E+03	1037.8	1037	Asuming, Beauchamp, et al., 2005
635 , 0.710	β -Ocimene	C10H16	1,53E+05	3,66E+04	6,13E+05	1,07E+05	1,79E+05	1,30E+04	1047.9	1050	Adams RP, 1995
675 , 1.300	Sabinene hydrate	C10H18O	5,30E+03	2,58E+02	8,67E+03	3,75E+02	2,56E+03	8,55E+02	1068.2	1068	Adams, González Elizondo, et al., 2006
715 , 0.690	α -Terpinolene	C10H16	1,24E+04	5,06E+03	2,24E+05	7,46E+03	8,30E+03	2,36E+03	1087.8	1088	Adams RP, 1995
745 , 1.580	Linalool	C10H18O	3,31E+05	6,78E+04	6,27E+05	2,97E+05	1,39E+05	4,37E+04	1103.1	1105	Fuhrmann E. Nahrung., 2002
805 , 1.000	Cosmene	C10H14	5,21E+03	4,98E+02	2,89E+04	1,31E+04	3,02E+03	2,09E+02	1130.7	1130	Awadi Ali, Wurster, et al., 2008
830 , 0.820	Alloocimene	C10H16	4,39E+03	5,39E+02	3,96E+04	1,52E+04	3,05E+03	5,54E+02	1142.2	1142	Saroglou, Dorizas, et al., 2006
865 , 1.350	Pinocarvone	C10H14O	6,58E+02	2,12E+02	8,26E+02	2,67E+02	2,49E+02	8,15E+01	1158.8	1162	Adams RP, 1995
900 , 1.390	4-Terpinenol	C10H18O	1,68E+03	3,83E+02	4,74E+03	1,88E+03	1,76E+02	3,19E+01	1175.1	1177	Adams RP, 1995
	TOTAL		1,80E+06	2,99E+05	4,35E+06	1,15E+06	1,10E+06	2,43E+05			

R.T. (s)	Nombre	Fórmula	ALMÚNECAR		NERJA		BRASIL		RI calc.	RI lit.	Referencias
			(Granada)		(Málaga)						
			Área media	Desvest	Área media	Desvest	Área media	Desvest			
Sesquiterpenoides											
1220 , 0.640	Bicyclogermacrene	C15H24	1,59E+04	3,33E+02	7,19E+04	5,64E+03	1,16E+04	3,03E+03	1492.1	1495.	Aicha, Ines, et al., 2008
1240 , 0.600	α -Cubebene	C15H24	2,00E+04	3,53E+03	2,50E+05	3,08E+03	1,24E+04	1,99E+03	1345.1	1345	Choi H-S J. Agric. Food Chem., 2003
1290 , 0.620	α -Copaene	C15H24	5,41E+04	1,10E+04	3,29E+05	1,44E+05	4,09E+04	8,14E+03	1371.4	1371	Adams RP, 1995
1320 , 0.650	β -Cubebene	C15H24	1,48E+04	6,01E+03	6,15E+05	1,96E+05	1,74E+04	4,96E+03	1387.2	1389	Tellez M. J. Chem. Ecol., 2001
1305 , 0.640	β -Bourbonene	C15H24	6,36E+03	2,27E+03	5,36E+02	9,77E+00	1,33E+02	5,73E+01	1379.3	1380	Chorianopoulos N., Evergets E., et al., 2006
1325 , 0.710	β -Elemene	C15H24	1,75E+04	7,43E+03	1,48E+05	3,89E+04	1,02E+04	2,97E+03	1389.8	1389	Sylvestre, Pichette, et al., 2006
1340 , 0.700	Longifolene	C15H24	2,16E+03	4,42E+02	4,77E+03	7,86E+01	9,09E+02	2,81E+02	1397.7	1403	Angioni, Barra, et al., 2006
1370 , 0.710	Caryophyllene	C15H24	2,58E+04	4,22E+03	9,99E+05	4,22E+04	2,07E+04	4,74E+03	1414.3	1418	Adams RP, 1995
1405 , 0.700	Aromadendrene	C15H24	2,08E+04	3,21E+03	1,27E+05	4,07E+04	1,43E+04	4,47E+03	1433.7	1440	Martins, Santos, et al., 2007
1430 , 0.770	α -Humulene	C15H24	6,71E+03	8,88E+02	6,88E+04	1,78E+04	5,27E+03	1,02E+03	1447.7	1444	Choi H-S J. Agric. Food Chem., 2003
1445 , 0.670	α -Gurjunene	C15H24	6,86E+03	1,12E+03	1,00E+05	2,54E+04	6,17E+03	1,42E+03	1455.9	1425	Silva-Brandão, Solferini, et al., 2006
1485 , 0.780	Germacrene-D	C15H24	2,52E+05	2,61E+04	2,41E+05	1,60E+04	1,66E+05	2,98E+04	1478.2	1480	Adams RP, 1995
1510 , 0.800	γ -Elemene	C15H24	1,31E+05	8,95E+03	5,49E+05	1,80E+05	9,56E+04	1,13E+04	1492.1	1433	Karioti A. J. Agric. Food Chem., 2003
1555 , 0.930	Calamenene	C15H22	3,23E+03	1,30E+02	2,63E+04	5,20E+03	1,70E+03	2,82E+02	1517.7	1519	Senatore, Apostolides Arnold, et al., 2005
1560 , 0.780	δ -Cadinene	C15H24	2,53E+04	2,65E+03	1,80E+05	7,55E+04	1,63E+04	3,22E+03	1520.4	1524	Adams RP, 1995
1575 , 0.810	Cadiina-1,4-diene	C15H24	2,92E+03	1,83E+02	2,09E+04	9,93E+03	2,36E+03	4,21E+02	1529.0	1528	Hamm, Bleton, et al., 2005
1585 , 0.820	α -Muurokene	C15H24	6,74E+03	2,54E+03	4,13E+04	1,69E+04	2,97E+03	8,79E+02	1534.8	1537	Rali, Wossa, et al., 2007
1590 , 1.080	α -Calacorene	C15H20	4,04E+02	7,33E+01	4,72E+03	1,57E+02	1,66E+02	3,56E+00	1537.8	1537	Velickovic, Randjelovic, et al., 2003
	TOTAL		6,13E+05	8,11E+04	3,78E+06	8,18E+05	4,25E+05	7,90E+04			

R.T. (s)	Nombre	Fórmula	ALMÚNECAR		NERJA		BRASIL		RI calc.	RI lit.	Referencias
			(Granada)		(Málaga)						
			Área media	Desvest	Área media	Desvest	Área media	Desvest			
Furanos											
110 , 0.410	Tetrahydro-furano	C4H8O	3,42E+03	7,81E+02	7,61E+03	1,97E+03	1,81E+03	2,30E+02	625.68	623	Engel E. J. Agric. Food Chem., 2002
135 , 0.490	2-Etil-furano	C6H8O	3,68E+02	5,35E+01	7,88E+02	1,13E+02	5,72E+02	3,74E+01	667.48	700	Engel E. J. Agric. Food Chem., 2002
520 , 0.750	2-Pentil- furano	C9H14O	2,05E+03	2,41E+02	2,19E+03	7,11E+02	9,92E+02	1,47E+02	989.59	989	Ghiasvand, Setkova, et al., 2007
745 , 1.000	3-(4-Metil-3-pentenil)-furano	C10H14O	3,65E+02	8,43E+01	3,58E+03	8,78E+02			1102.8	1102	Duschatzky, Almeida, et al., 2007
		TOTAL	6,21E+03	1,16E+03	1,42E+04	3,67E+03	3,37E+03	4,15E+02			
Otros											
600 , 1.090	Indano	C9H10	2,80E+02	4,76E+00	2,25E+02	3,58E+01	6,74E+01	1,30E+01	1030.5	1048	Xu X Atmos, Chem Phys, 2003
Fenols											
555 , 1.380	1-metoxi-2-Metil-benceno	C8H10O	3,25E+03	5,93E+02	1,51E+04	3,19E+02	3,08E+03	4,55E+02	1008.2	1009	Priestap HA Phytochem, 2003
575 , 1.490	1-metoxi-4-Metil-benceno	C8H10O	9,90E+02	1,84E+02	5,68E+03	2,62E+03	3,01E+02	6,93E+01	1018.2	1020	Beaulieu JC J. Agric Food Chem, 2001
1540 , 1.110	Hidroxi-butil-tolueno	C15H24O	1,38E+03	4,54E+02	3,09E+03	4,83E+02	7,34E+02	2,16E+02	1509.2	1505	Couladis M. Flavour Fragr. J. , 2001
		TOTAL	5,62E+03	1,23E+03	2,39E+04	3,42E+03	4,11E+03	7,40E+02			

