



Identificación de compuestos volátiles de flores de girasol (*Helianthus annuus* L.) por Cromatografía Gaseosa-Headspace.

Etcheverry, J.⁽ⁱ⁾; Ruiz de Arechavaleta, M.⁽ⁱ⁾; Rosso, A.⁽ⁱ⁾; Díaz, P. C.⁽ⁱⁱ⁾; Arenas, A.⁽ⁱⁱ⁾; Fernández, V. M.⁽ⁱⁱ⁾; Farina, W.M.⁽ⁱⁱ⁾

⁽ⁱ⁾INTI-Contaminantes Orgánicos

⁽ⁱⁱ⁾Grupo de Estudio de Insectos Sociales, IFIBYNE-CONICET, DBBE-FCEN-UBA

Introducción

La obtención de los componentes odoríferos de una flor puede ser realizada por medio de distintos métodos. Muchos de los métodos de extracción, como los que utilizan solventes orgánicos, o una columna de destilación, arrastran los componentes más estables y menos volátiles del material vivo, pero no permiten aislar aquellos componentes más lábiles que pueden llegar a tener un papel importante en el aroma natural de la flor. Un método por el cual se obtenga una representación de los componentes del olor floral en la naturaleza sería aquel que pueda capturar los volátiles del aire que rodea un tipo floral. Esto se puede realizar mediante el arrastre de los volátiles de las flores con una corriente de aire (headspace dinámico) y su posterior adsorción en una columna de carbón activado o una fibra de polidimetilsiloxano.

Una flor de mucho interés en nuestro país es el girasol. Argentina es el cuarto productor mundial de girasol detrás de Rusia, Ucrania y la Unión Europea. Se cultiva comercialmente desde Chaco hasta el sur de Buenos Aires.

El girasol es una hierba anual, no ramificada que tiene sólo una inflorescencia en forma de capítulo. Cada capítulo tiene entre 700 y hasta 8000 flores. Las flores son protándricas, maduran primero sus órganos masculinos y cuando éstos se marchitan maduran sus órganos femeninos. Además poseen un sistema de autoincompatibilidad que hace necesaria la polinización cruzada [1]. Para la producción de girasol se están utilizando distintas líneas híbridas que dependen de la fecundación cruzada donde los polinizadores deben llevar el polen desde las líneas masculinas fértiles hacia las líneas masculinas estériles. El principal polinizador de esta especie es la abeja doméstica *Apis mellifera*, ampliamente utilizada en nuestro país para obtener recursos como la miel. Por lo tanto, la interacción girasol-abeja presenta una enorme potencialidad económica en el campo agrícola.

Se conoce la identificación de los volátiles constituyentes de flores de girasol de híbridos cultivados en Europa (H₉P₁, H₉P₂, US 894, Mariane y Mirasol), obtenida por diversos métodos como extracción por solvente orgánico y extracción por headspace, y su posterior separación y análisis por cromatografía gaseosa y espectrometría de masa [2].

El objetivo del presente trabajo es realizar un análisis cualitativo preliminar de los componentes volátiles de flores de híbrido de girasol argentino Paraíso 20, tomando como referencia los compuestos volátiles de la identificación del girasol europeo realizada en 1984 [2].

Metodología / Descripción Experimental

En un campo cultivado de la localidad de Anchorena, Provincia de la Pampa (36° 50' 30" S-63° 31' 10" O) se tomaron dos capítulos de girasol (*Helianthus annuus* L., híbrido Paraíso 20) de los cuales sólo las flores cerradas frescas (alrededor de 1500) fueron colocadas dentro de un frasco de 500 ml con dos bocas. Por las flores frescas pasó una corriente de aire (450 ml/min) constante durante 10 horas que desembocó en una columna de 3 cm de carbón activado analítico Anasorb CSC que se encontraba conectada al frasco con las flores. La columna de carbón activado fue sellada y mantenida en frío hasta el momento del análisis. El material de la columna fue desorbido con 1 mililitro de disulfuro de carbono durante 10 minutos. Un microlitro de solvente fue inyectado en el cromatógrafo gaseoso marca Shimadzu, modelo GC17 acoplado a un espectrómetro de masa marca Shimadzu, modelo GCMS-QP5050A. De los principales compuestos identificados por Etievant et al. (1984) se utilizaron los disponibles en el laboratorio (limoneno, β-pineno, sabineno hidrato) como estándares para el presente análisis. Se comparó los espectros de masa de los compuestos que daban picos en el cromatograma

con los espectros de masa de la Biblioteca Wiley 139, para su identificación. De igual manera se procedió con los estándares.

Resultados

En los cromatogramas obtenidos se procedió a identificar cada pico, obteniéndose los resultados tabulados en la **Tabla I**.

Tabla I

Nº pico	t _{retención} (min.)	Mr	Posible identificación
1	5,18	136	α-thujeno bicyclo [3.1.0] hex-2-ene, 2 methyl-5-(1-methylethyl)-
2	5,38	136	α-pineno bicyclo [3.1.1] hept-2-ene, 2,6,6- trimethyl-
3	5,59	136	camfeno bicyclo [2.2.1] heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-
4	5,88	136	sabineno bicyclo [3.1.0] hexane, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-
5	6,00	136	β-pineno bicyclo [3.1.1] heptane, 6,6-dimethyl-2-methylene-
6	6,57	136	α-terpineno 1,3-cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-
7	6,61	134	p-cimeno benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-
8	6,79	136	limoneno ciclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-
9	7,29	136	γ-terpineno 1,4-cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-
10	7,48	154	sabineno hidrato bicyclo [3.1.0] hexan-2-ol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-
11	8,31	124	3,3-dimetil-1,5-heptadieno
12	9,05	152	alcohol de formula C₁₀H₁₆O (carveol, pinocarveol o verbenol)
13	9,68	152	isopinocanfona bicyclo [3.1.1] heptan-3-one, 2,6,6-trimethyl-
14	9,90	154	1-terpinen-4-ol 3-cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-
15	10,38	150	d-verbenona bicyclo [3.1.1] hept-3-en-2-

			one, 4,6,6- trimethyl-
16	11,81	136	delta-3-careno bicyclo [4.1.0] hept-3-eno-3,7,7- trimethyl-
17	12,44	196	bornil acetato bicyclo [2.2.01] heptan-2-ol-1,7,7- trimethyl-, acetate
18	14,75	204	widdreno cyclopropa(d)naphtalene1,1a,4,4a,5,6,7,8-octahydro-2,4a,8,8-tetramethyl-
19	15,32	204	cariofileno bicyclo [7.2.0] undec-4-ene,4,11,11- trimethyl-8-methylene-
20	15,51	204	β-elemenno ciclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-

Los tres compuestos estándares utilizados, limoneno, β-pineno, y sabineno hidrato fueron identificados como parte de los compuestos de la muestra analizada.

Conclusiones

Este trabajo es la primera etapa en la identificación de volátiles de los híbridos de girasol más cultivados en Argentina.

De los resultados obtenidos anteriormente se desprende que existe la posibilidad de que cualitativamente coincida la composición de volátiles de las flores de girasol del híbrido Paraíso 20 con la de híbridos europeos.

Limoneno, α-pineno, β-pineno y sabineno son los cuatro compuestos identificados, que se destacan en el perfil de volátiles, en la muestra de girasol de híbridos europeos [2]. Los cuatro parecen estar presentes en el perfil cromatográfico de la muestra del híbrido Paraíso 20, aunque el área relativa del β-pineno resulto ser mucho menor. Esta clase de discrepancias pueden deberse por un lado a diferencias en el procedimiento de adsorción y análisis de la muestra y por el otro a características intrínsecas de la flor del híbrido Paraíso 20, lo que implica que pueda tener distinta composición y proporción de los volátiles propios de la flor.

En una etapa más avanzada, es necesario continuar realizando nuevos análisis cromatográficos, utilizando estándares y/o otras energías de ionización, para confirmar la presencia de los compuestos de la **Tabla I**; ya que la ionización a 70 eV no permite la

identificación inequívoca de los compuestos (el método de ionización utilizado no es apropiado para distinguir isómeros de igual masa molecular y que tengan presencia de dobles enlaces en distintas posiciones de la molécula), hasta llegar a un perfil completo de los volátiles de las flores de girasol del híbrido Paraíso 20, cultivado en la provincia de La Pampa.

Teniendo el perfil de volátiles de una flor de interés agronómico como es el girasol, se puede pensar en ensayos con abejas melíferas en los que se utilice el olor de la flor como una clave a ser aprendida por que las abejas y así poder orientarlas selectivamente en la recolección, favoreciendo así la polinización de las flores de girasol y aumentando en consecuencia la producción de semillas y subproductos derivados del girasol.

Referencias

[1] Torreta, J. P. (2007). Entomofauna relacionada con la polinización del girasol (*Helianthus annus* L.) en Argentina. Tesis doctoral- Facultad de Ciencias Exactas y Naturales- Universidad de Buenos Aires

[2] Etievant, P. X.; Azar, M.; Pham Delegue, M. H. & Masson C. J. (1984). Isolation and identification of volatile constituents of sunflowers (*Helianthus annus* L.) J. Agric. Food Chem. 32:3.