



## COMPUESTOS VOLÁTILES EN LOS FRUTOS DE TEJOCOTE (*Crataegus* spp.) DE MÉXICO

### VOLATILE COMPOUNDS IN MEXICAN HAWTHORN (*Crataegus* spp.) FRUITS

María Dolores Pérez-Laínez<sup>1</sup>, María del Rosario García-Mateos<sup>1\*</sup>, Ramón Marcos Soto-Hernández<sup>2</sup>, Isis Montalvo-López<sup>1</sup> y Raúl Nieto-Angel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Chapingo, Departamento de Fitotecnia, Chapingo, Estado de México, México. <sup>2</sup>Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo, Programa de Botánica, Montecillo, Texcoco, Estado de México, México.

\*Autor de correspondencia (rosgar08@hotmail.com)

#### RESUMEN

En México existen 15 especies reportadas del género *Crataegus*, se les denomina tejocote, palabra que deriva del náhuatl *te-xocotl* en referencia a la dureza y acidez del fruto. La diversidad fenotípica de este género se aprecia principalmente en el fruto, por su variación en forma, tamaño y color de epicarpio. El perfil de componentes volátiles presentes en los frutos y en las flores de tejocote mexicano se encuentra poco documentado. En el presente estudio se determinaron los compuestos volátiles del fruto de 11 genotipos de tejocote mexicano por hidrodestilación. Se identificaron 51 componentes por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-EM), donde destacan principalmente ésteres (20 %), terpenos (16 %) y ácidos orgánicos (14 %). El genotipo EM50 del Estado de México presentó el mayor número de componentes volátiles. El compuesto volátil con mayor presencia en cinco genotipos fue el ácido hexanoico. No se encontró una relación del perfil de los componentes volátiles con el origen y el tamaño del fruto. La identificación de estos metabolitos presentes en el fruto de tejocote podría contribuir al conocimiento quimiotaxonómico de las especies de *Crataegus* de México y al aprovechamiento del fruto en la agroindustria.

**Palabras clave:** *Crataegus* spp., GC-EM, compuestos volátiles, genotipo, hidrodestilación.

#### SUMMARY

In Mexico 15 species of the genus *Crataegus* have been reported, they are called tejocote in Spanish, a word derived from the Nahuatl *te-xocotl* in reference to the hardness and acidity of the fruit. The phenotypic diversity of this genus is mainly noticed in the fruit for its variation in shape, size and color of epicarp. The profile of volatile compounds present in fruits and flowers of Mexican hawthorn is poorly documented. In this study, the volatile compounds of the fruit of 11 Mexican hawthorn genotypes were obtained by hydrodistillation. Fifty-one components were identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), which mainly include esters (20 %), terpenes (16 %) and organic acids (14 %). The EM50 genotype from the State of Mexico presented the largest number of volatile components. The volatile compound with the highest presence in five genotypes was hexanoic acid. No relationship was found between the profile of volatile components and the origin and size of the fruit. The identification of these metabolites in the Mexican hawthorn fruit could contribute to the chemotaxonomic knowledge of the *Crataegus* species from Mexico and to the use of the fruit in the agro-industry.

**Index words:** *Crataegus* spp., GC-MS, genotype, hydrodistillation, volatile compounds.

#### INTRODUCCIÓN

El género *Crataegus* (Familia Rosaceae) presenta amplia diversidad fenotípica y genética que agrupa aproximadamente 150 especies, de las cuales 55 se encuentran en el continente euroasiático (Europa, Medio Oriente, Este de Asia) y 95 en el continente americano (Phipps, 1997; Phipps *et al.*, 2003). En México existen reportadas 15 especies (Núñez-Colín y Sánchez-Vidaña, 2011; Phipps, 1997). La diversidad fenotípica de este género se aprecia principalmente en su fruto, que varía en forma, tamaño y color de epicarpio (amarillo, anaranjado, rojo y negro), con diversa tonalidad e intensidad. El mesocarpio (pulpa) se encuentra desde el color amarillo, anaranjado, blanco verdoso, blanco rojizo hasta rojo difuso no homogéneo (Nieto y Borys, 1992; Phipps *et al.*, 2003). El fruto se caracteriza también por su aroma y sabor, propiedad particular de cada especie. En China se han reportado 18 especies y los frutos presentan un aroma intenso y único que influye en la aceptabilidad y en el sabor de productos alimenticios, como jugos y mermeladas, por la presencia de algunos componentes volátiles (Zhao *et al.*, 2015).

En México los frutos se han consumido desde épocas prehispánicas (Nieto y Borys, 1993). En referencia a la dureza y acidez del fruto, se le denomina 'tejocote', palabra que deriva del náhuatl *te-xocotl* (Cabrera, 1992). El color y el aroma influyen en la calidad del fruto y en la importancia de su uso agroindustrial (preparación de bebidas con y sin licor, ates y almíbares), así como su consumo en fruto fresco y ates (Borys y Leszczyńska-Borys, 1994). Actualmente, el fruto se usa preferentemente en ofrendas tradicionales, en ceremonias religiosas y navideñas, como

parte importante de la cultura tradicional mexicana (Borys y Leszczyńska-Borys, 1994). Diferentes partes del árbol de tejocote también se utilizan en medicina tradicional desde la época prehispánica para el tratamiento de algunas enfermedades respiratorias (e.g. gripe, tos, asma, bronquitis) (Arrieta *et al.*, 2010; Edwards *et al.*, 2012; Kumar *et al.*, 2012; Martínez, 1967); sin embargo, el conocimiento sobre la presencia de bioactivos responsables de algunas de las propiedades medicinales que se atribuyen a los frutos es limitado, especialmente en las especies *C. tracyi* Eggl, *C. aurescens* Phipps, *C. gracillior* Phipps, *C. sulfurea* Phipps, *C. mexicana* Moc. & Sessé, *C. baroussana* Eggl y *C. greggiana* Eggl. Los diversos estudios en diferentes tejidos de especies localizadas en México, China, Turquía, Europa y Estados Unidos justifican sus propiedades medicinales y actividad antioxidante debido a la presencia de vitamina C, flavonoides y compuestos fenólicos (Fei *et al.*, 2023; Karan y Çakır, 2023; Robles-Botero *et al.*, 2020), ácidos orgánicos, terpenoides y componentes volátiles (Cui *et al.* 2024; Pérez-Laínez *et al.*, 2019). Las inflorescencias y las hojas de algunas especies de *Crataegus* (*C. monogyna*, *C. laevigata*, *C. azarolus*, *C. gracilior*) han sido los tejidos más estudiados (Kolwalski *et al.*, 2018; Lakache *et al.*, 2014; Torres-Ortiz *et al.*, 2019).

Se ha reportado que los compuestos volátiles de los tipos monoterpenoide y sesquiterpenoide se encuentran principalmente en los frutos, corteza y hojas del tejocote. Estos compuestos son los responsables de algunas propiedades medicinales (antitumoral, anti neuroinflamatorio, antibacterial y antialérgico) (Cui *et al.*, 2024); por lo tanto, es importante identificar estos metabolitos en frutos de diversos genotipos de tejocote no estudiados que se localizan en el Banco de Germoplasma de la Universidad Autónoma Chapingo; de esta manera, se podría contribuir al conocimiento quimiotaxonómico de las especies de *Crataegus* de México, ya que el perfil de los compuestos presentes en el fruto de cualquier especie podría considerarse la huella dactilar del tejido vegetal, clave para la comprensión de su variación genética. Asimismo, el conocimiento del perfil químico puede identificar al genotipo con mayor potencial para su aprovechamiento en la industria agroalimentaria del tejocote, como alimento funcional, o justificar algunas de sus propiedades medicinales utilizadas desde tiempos prehispánicos; sin embargo, la identificación de los componentes volátiles del fruto de las especies *Crataegus* de México ha sido escasa (Pérez-Lainez *et al.*, 2019). También es importante conocer las causas por las que algunos genotipos desarrollan diferente perfil y concentración de los volátiles responsables del sabor y aroma, lo que explica su calidad sensorial, aspecto determinante en la decisión de compra por el consumidor.

Con base en lo antes expuesto, el objetivo del presente estudio fue identificar el perfil de componentes presentes en la fracción volátil del fruto de 11 genotipos de tejocote mexicano.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Recolecta del material vegetal

Los frutos de 11 genotipos de tejocote se recolectaron en forma aleatoria en estado de madurez comercial del banco de germoplasma *ex situ* de la Universidad Autónoma Chapingo (UACH), Estado de México, México (19° 29' N y 98° 53' O, 2249 msnm), donde se presenta una precipitación media anual de 645 mm y una temperatura promedio anual de  $15 \pm 2$  °C. Los frutos fueron recolectados de tres árboles por genotipo, libres de plagas y enfermedades, se lavaron, se cortaron en trozos y se almacenaron secos a -20 °C hasta su análisis. Previo al almacenamiento, con un vernier (Mitutoyo 530, Kanagawa, Japón) se midió el diámetro ecuatorial de 10 frutos por genotipo seleccionados al azar y fueron agrupados de acuerdo con sus medidas en los intervalos de tamaño que se muestran en el Cuadro 1 y Figura 1.

### Extracción de compuestos volátiles

Para la obtención de la fracción volátil se utilizó el método de hidrodestilación mediante una trampa tipo Clevenger, se trata de una técnica de extracción de volátiles que permite obtener mayor cantidad, necesaria para la realización de una cromatoplaque en capa fina (CCF), como parte preliminar del estudio. Los frutos en pequeños trozos (1.2 kg) con piel (epicarpio) y sin semilla se colocaron inmediatamente en agua destilada en una proporción 1:2 p/v para evitar su oxidación, el proceso de extracción se mantuvo por 60 min a partir del inicio de la ebullición. Mediante una extracción con diclorometano (grado HPLC) se separó la fracción volátil de la fase acuosa; posteriormente, se eliminó la humedad con sulfato de sodio anhidro. El disolvente se evaporó de la mezcla a vacío mediante presión reducida en un rotaevaporador (Buchi R-210, Marshall Scientific, Chicago, Illinois, EUA) a 38 °C. La fracción volátil de cada genotipo después de someterlo a un flujo de nitrógeno gas se mantuvo en refrigeración a -20 °C hasta su análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM).

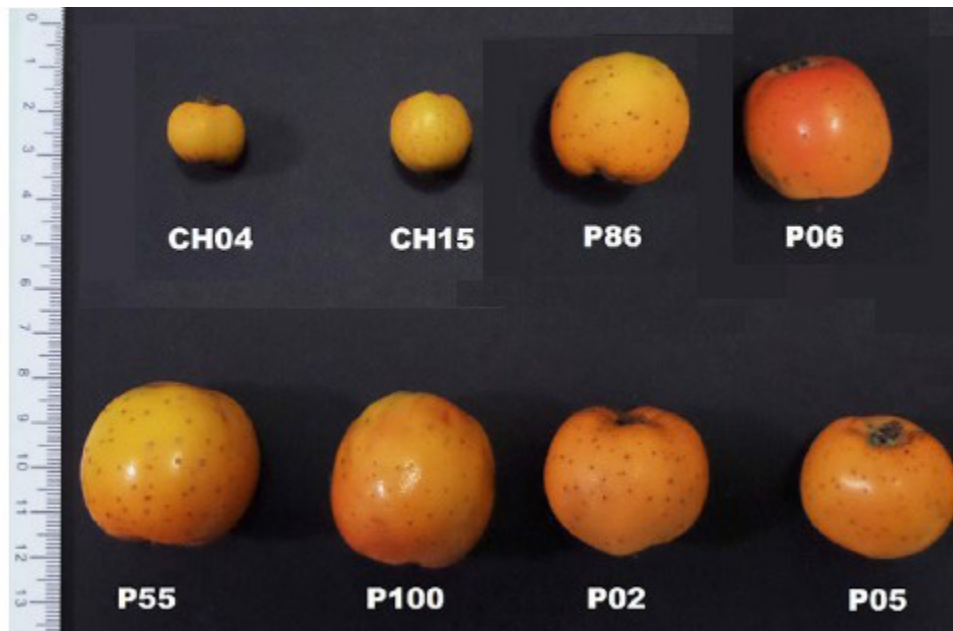
### Identificación de los componentes volátiles

La fracción volátil de cada genotipo se analizó en un cromatógrafo de gases (GC System HP 6890, Hewlett Packard, Palo Alto, California, EUA) acoplado a un detector selectivo de masas HP 5973 (EM). Cada muestra (1 µL),

**Cuadro 1. Algunas características y estado de procedencia de los 11 genotipos de *Crataegus* spp. estudiados.**

Genotipo	Origen	Especie	Tamaño <sup>†</sup>
PA02	Puebla	<i>C. tracyi</i> Ettl	Grande
PA05	Puebla	<i>C. aurescens</i> Phipps	Grande
PA06	Puebla	<i>C. tracyi</i> Ettl	Grande
P26	Puebla	<i>C. gracillior</i> Phipps	Chico
P55	Puebla	<i>C. sulfurea</i> Phipps	Grande
P86	Puebla	<i>C. mexicana</i> & Moc Sessé	Grande
P100	Puebla	<i>C. mexicana</i> & Moc Sessé	Grande
CH04	Chiapas	<i>C. sulfurea</i> Phipps	Mediano
CH15	Chiapas	<i>C. aurescens</i> Phipps	Mediano
CH72	Chiapas	<i>C. baroussana</i> Ettl	Chico
EM50	Edo. México	<i>C. greggiana</i> Ettl	Grande

<sup>†</sup>Chico: 13.2-17.9 mm, mediano: 17.9-22.6 mm, grande: 22.7-26.5 mm.



**Figura 1. Características de algunos genotipos del presente estudio.**

disuelta en diclorometano, se inyectó manualmente en el cromatógrafo. La columna capilar utilizada fue HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) y helio como gas de arrastre (1 mL m<sup>-1</sup>). La temperatura del inyector fue 230 °C, la temperatura del horno se programó de 50 hasta 250 °C, con un aumento gradual de 10 °C por min. El método utilizado fue *splitless* para trabajar con toda la muestra. La abundancia relativa de los componentes se realizó por el método del área de cada pico, relativa a la suma solamente de las áreas de los picos de los compuestos identificados. La identificación de los componentes de la mezcla fue determinada por comparación de espectros de masas de las muestras con los de la biblioteca del NIST (National Institute for Standards and Technology, USA); para ello, se utilizaron los algoritmos propios del espectrómetro de masas. Los índices de retención o índice Kovats (IK) de cada compuesto también contribuyeron en la identificación de los componentes de la fracción volátil; para la obtención de éstos, se inyectó una mezcla de alcanos como estándares en una sola muestra. Los IK de la muestra se obtuvieron mediante la siguiente ecuación:

$$IR = (100 \times Ca) + (tr' - tr Ca / tr Ca + 1 - tr Ca)$$

Donde IR: índice de retención, Ca: número de átomos de carbono en el n-alcano a la izquierda del pico del analito, tr': tiempo de retención ajustado al disolvente, tr Ca: tiempo de retención del n-alcano a la izquierda del pico del analito, tr Ca + 1: tiempo de retención del n-alcano a la derecha del pico del analito.

### Análisis estadístico

El programa R versión 3.4.3 (<http://www.rproject.org>) con la interfaz RStudio (<http://www.rstudio.com>) se utilizó para el análisis de los datos de la abundancia relativa (%) de cada compuesto identificado en cada genotipo. La variable respuesta fue la abundancia relativa de cada compuesto en los 11 genotipos. Para procesar el listado de los 51 compuestos identificados se realizó análisis multivariado para la obtención de un mapa de calor mediante la aplicación del paquete *heatmap* sin llevar a cabo la normalización de datos.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se encontraron 33 componentes que no fueron identificados debido a la carencia de información en la biblioteca de CG-EM de la base de datos NIST02, o a su bajo porcentaje de identidad. El porcentaje de identidad mínimo considerado como aceptable fue 80 %, debido a la concordancia de los espectros de masas de la muestra con los de la biblioteca (NIST02).

Aquellos compuestos que presentaron una abundancia relativa mayor de 2 % y que tuvieron un bajo porcentaje de identidad se reportaron como no identificados; por lo tanto, únicamente 51 componentes restantes fueron identificados. Entre los compuestos identificados destacaron principalmente ésteres (20 %), terpenoides (16 %) y ácidos orgánicos (14 %). En el Cuadro 2 se presentan los nombres de los componentes identificados de acuerdo con la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), ordenados por su tiempo de retención (TR).

Se han reportado más de 3000 plantas de diversas familias que se utilizan por sus componentes volátiles, de las cuales aproximadamente 300 se utilizan comercialmente por sus sabores y fragancias, entre ellas las del género *Crataegus* (Christaki *et al.*, 2012). La hidrofobicidad (baja polaridad) de sus componentes volátiles es una característica importante que permite explicar algunas de sus propiedades medicinales, como las antimicrobianas, éstos se acumulan en la bicapa lipídica de la membrana celular bacteriana y en las mitocondrias, alterando las estructuras celulares. El análisis de los compuestos en la fracción volátil muestra que existen mezclas principalmente de terpenoides (linalool, α-terpineol), y una gran variedad de hidrocarburos alifáticos de bajo peso molecular, como compuestos fenólicos (metil eugenol, 2-metoxi-3-(2-propenil)-fenol), ésteres (ácido hexanoico, hexil éster) y ácidos orgánicos (ácido hexanoico), entre otros (Brenes y Roura, 2010), como se muestra en el Cuadro 2, que se sintetizan en las plantas por diferentes rutas metabólicas, lo que permite explicar la diversidad de metabolitos identificados en los diversos genotipos de tejocote del presente estudio.

El compuesto volátil con mayor presencia en cinco genotipos (PA02, PA05, P86, CH4 y CH72) fue el ácido hexanoico (10); por su parte, el ácido hexanoico, hexil éster (32) presente en el genotipo CH4, el E-2-hexenal (1) en el genotipo PA06 y el linalool (14) en los genotipos P26 y EM50. También se identificaron en los frutos de otras especies (*C. aestivalis*, *C. opaca* y *C. rufula*) por Horvat *et al.* (1991). Hadjimitsis *et al.* (2005) estudiaron los compuestos volátiles en el fruto procesado a mermelada de *Crataegus azarolus*, donde identificaron 44 compuestos, entre ellos el óxido de linalool (17), linalool (14) y el (R)-α-terpineol (21); a pesar del fruto procesado, los metabolitos no sufrieron degradación durante la obtención de la mermelada; estos tres componentes también fueron identificados en los frutos frescos, así como el linalool (14) en los genotipos P26 y EM50, el óxido de linalool (17) en el genotipo CH72, y el (R)-α-terpineol (21) en los genotipos EM50, PA02, PA05, P55 y P26, genotipos de diferente origen, especie y tamaño.

Recientemente, se han reportado algunos volátiles en

**Cuadro 2. Abundancia relativa (%) de componentes volátiles identificados en el fruto de genotipo de tejocote (*Crataegus spp.*).**

No.	Nombre (IUPAC)	T <sub>R</sub>	IK	Genotipos										
				P86	P100	P55	P26	P02	P05	P06	CH15	CH72	CH04	EM50
1	(E)-2-hexenal	3.62	876.195	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-
2	Ácido 3-hidroxi-butanoico, metil éster	3.71	897.158	-	-	-	-	0.79	1.21	-	-	-	-	-
3	1-Hexanol	3.87	897.229	-	-	-	0.40	-	-	-	-	-	3.23	-
4	Ácido 2-metil-butírico	4.01	836.396	-	-	-	-	0.50	-	-	-	-	-	-
5	2-Metil-ciclopenten-2-ona	4.11	897.375	7.52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	2-Ciclohexen-1-ol	4.13	897.430	-	2.42	-	-	-	4.35	8.31	2.19	1.62	1.46	2.60
7	2-Ciclohexenona	4.71	897.805	9.90	0.74	-	-	1.22	2.28	5.08	1.07	-	0.44	1.08
8	Ácido 2-hidroxi-metil-pentanoico, metil éster	5.57	942.432	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.77	-
9	2-Cloro-ciclohexanol	6.13	997.986	11.80	24.7	5.27	8.23	9.44	-	15.01	-	-	-	16.74
10	Ácido hexanoico	6.33	998.355	28.98	16.44	0.51	-	37.45	64.49	9.14	10.21	41.22	23.04	-
11	Trans-3-ácido hexenoico	6.63	1.102.931	-	2.05	-	-	1.63	-	-	-	1.5	-	-
12	5-Etilidihidro-2(3H)-furanona	6.57	998.217	2.17	-	-	-	17.59	8.62	-	-	-	6.82	-
13	alfa.-Metil-. alfa.-[4-metil-3-pentil] oxirano metanol	6.99	1.053.124	-	-	-	-	-	-	-	-	3.61	-	-
14	Linalool	7.14	1.097.604	-	-	-	1.15	-	-	-	-	-	-	1.52
15	Ácido heptanoico	7.23	1.097.892	-	32.2	-	-	1.17	-	-	22.49	1.35	1.91	-
16	Ciclohepteno	7.84	1.098.040	-	-	-	-	-	-	1.16	-	-	-	-
17	6-Eteniltetrahidro-2,2,6-trimetil-2H-piran-3-ol (óxido de linalool)	8.3	1.175.312	-	-	-	-	-	-	-	-	3.47	-	-
18	(R)-4-Metil-1-(1-metiletil)-3-ciclohexen-1-ol ((R) Terpinen-4-ol)	8.35	1.197.354	-	-	0.67	-	-	-	-	-	-	-	-
19	(S)-4-Metil-1-(1-metiletil)-3-ciclohexen-1-ol ((S) Terpinen-4-ol)	8.37	1.180.377	-	-	-	-	-	-	-	-	1.71	-	-
20	Ácido octanoico	8.51	1.197.722	-	2.18	-	-	1.96	2.90	-	15.26	4.21	10.97	-
21	(R)-2-(4-Methyl-1-cyclohex-3-enyl) propan-2-ol (R- $\alpha$ -terpineol)	8.57	1.197.534	-	-	1.47	1.74	3.34	1.73	-	-	-	-	2.39
22	(S)-2-(4-Methyl-1-cyclohex-3-enyl) propan-2-ol (S- $\alpha$ -terpineol)	8.62	1.206.092	-	1.28	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23	Ácido 3-piridincarboxílico, etil éster	8.86	1.197.708	-	-	-	-	-	-	2.16	-	-	-	-
24	2-Fenoxy-etanol	9.08	1197.0	-	-	-	-	0.76	-	-	0.89	-	-	-
25	5-Butildihidro-furan-2(3H)-ona	9.62	1.261.886	-	-	-	-	0.26	-	-	-	-	-	-
26	Ácido nonanoico	9.87	1297.496	-	0.26	2.44	1.19	0.44	-	-	10.59	-	3.93	-

Cuadro 2. Continuación.

No.	Nombre (IUPAC)	T <sub>R</sub>	IK	Genotipos										
				P86	P100	P55	P26	P02	P05	P06	CH15	CH72	CH04	EM50
27	Ciclonon-4-inona	10.64	1.297.861	-	-	-	-	0.77	-	1.03	-	-	-	-
28	Ácido benzoico, 2-amino-, metil éster	10.78	1.298.007	-	0.53	0.38	-	-	-	3.33	-	-	-	-
29	2-Metoxi-3-(2-propenil)-fenol	10.9	1.298.087	-	-	-	2.28	-	-	-	-	-	-	2.26
30	Ácido benzoico, butil éster	11.06	1.298.145	-	-	0.43	-	-	-	-	-	-	-	-
31	4-Metil-bencidrazida	11.12	1.387.619	-	-	-	-	-	1.13	-	-	-	-	-
32	Ácido hexanoico, hexil éster	11.12	1.298.109	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.60	-
33	2,4-Ácido decadienoico, metil éster, (Z, E)-	11.25	1.397.077	-	-	-	-	-	1.17	-	-	-	-	-
34	2,4-Ácido decadienoico, metil éster, (E, Z)-	11.25	1397.0	-	0.88	-	-	0.50	-	-	-	-	-	-
35	1,2-Dimetoxi-4-(2-propenil)-benceno (Metil eugenol)	11.42	1.363.490	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.67
36	Nicotinato de butilo	11.67	1.397.449	-	-	4.12	6.15	-	-	10.52	-	-	-	10.79
37	4-(2,6,6-Trimetil-1-ciclohexen-1-il)-2-butanona (Dihidro β-ionona)	11.91	1.414.808	-	-	1.5	1.29	-	-	-	-	-	-	0.39
38	4-(2,2,6-Trimetil-7-oxabicyclo [4.1.0] hept-1-il)-3-buten-2-ona	12.53	1496.0	-	-	-	-	-	-	-	1.54	-	-	0.65
39	4-(2,6,6-Trimetil-1-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ol	12.53	1.496.975	-	-	1.16	1.25	-	-	-	-	-	-	-
40	5,6,7,7a-Tetrahidro-4,4,7a-trimetil-2(4H)-benzofuranona	13.27	1.497.682	-	-	3.63	2.04	-	-	2.07	2.36	0.94	1.33	-
41	4-Ciclohexilideno-n-butanol	14.75	1.698.837	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.60	-
42	2,4,4-Trimetil-3-(3-oxobutil)-ciclohex-2-enona	15.02	1.696.819	-	-	0.61	0.82	-	-	-	-	-	-	-
43	Tetracosano	16.48	1.796.533	2.39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
44	17-Octadecenal	17.56	1.797.561	4.55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45	Ftalato de dibutilo	17.78	1.897.117	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.88
46	Ácido n-hexadecanoico	17.84	1.797.828	2.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
47	Heneicosano	18.95	1.898.112	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.97
48	(E)-15-Heptadecenal	19.21	1.799.133	14.99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
49	3-Etenil-cicloocteno	19.62	1.898.682	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.94
50	Ácido hexadecanoico, butil éster	19.75	1.898.793	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.41
51	2,6,10,14-Tetrametil-hexadecano	19.85	1.898.878	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.10

T<sub>R</sub>: tiempo de retención, IK: índice de Kovats.

diferentes especies de *Crataegus* analizadas por diversas técnicas cromatográficas, también identificados en algunos genotipos de la presente investigación. Agiel *et al.* (2019) analizaron los compuestos volátiles obtenidos de las inflorescencias y frutos inmaduros secos de *Crataegus azarolus* y *C. pallasii*, así como en los mismos tejidos frescos de *C. azarolus*; los autores identificaron al tetracosano (43) presente en el genotipo P86 y al linalool (14) en *C. pallasii* e identificado en los genotipos P26 y EM50. Karan y Çakır (2023) reportaron nuevamente al linalool (14), presente en las flores y hojas secas de *C. orientalis*.

Dursun *et al.* (2021) identificaron al 1-hexanol (3), heneicosano (47) y (E)-2-hexenal (1) en tres estados de madurez de fruto de *C. azarolus* mediante HS-SPME-GC-MS (Head Space-Solid Phase Micro Extraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry). En el fruto fresco de *C. tanacetifolia* se encontraron 1-hexanol (3) y (E)-2-hexenal (1) (Çavdar y Adal, 2023), así como en las hojas de *C. azarolus* (Turkmen *et al.*, 2023). Zhu *et al.* (2024), mediante la técnica HS-GC-IMS (HeadSpace-Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry), identificaron al linalool (14), 1-hexanol (3) y 2-ciclohexenona (7) en los frutos maduros secos de *C. pinnatifida*.

Pérez-Laínez *et al.* (2019) reportaron el perfil de metabolitos volátiles del fruto de 24 genotipos de tejocote de México identificados mediante temperature plasma ionization-gas chromatography-mass spectrometry (LTP-GC-MS), únicamente el (E)-2-hexenal (1) (Cuadro 2) se identificó en el genotipo PA06 de la presente investigación, posiblemente por la técnica de cromatografía de gases empleada. Los mismos autores señalaron que la diferencia observada en el perfil de componentes volátiles se relaciona con el tamaño del fruto y algunos genotipos con su origen, principalmente los del estado de Chiapas, México; sin embargo, los autores tampoco encontraron una relación de los componentes volátiles con el color del epicarpio en fruto, ni con la especie. En la presente investigación solo algunos genotipos se agruparon por el tamaño del fruto y origen, como los del estado de Chiapas, México.

En la Figura 2 se presenta el mapa de calor; en la parte superior se muestra el dendrograma, donde se observan los grupos formados con los 11 genotipos evaluados; en la parte inferior se muestra el mapa de calor que contiene la abundancia (intensidad relativa en %) en la escala de color, la mayor intensidad del color rosa corresponde a mayor abundancia; así como el listado de los 51 componentes volátiles (Cuadro 2).

La fila de color del dendrograma representa el origen de cada genotipo, donde el color amarillo representa al genotipo del Estado de México, de color azul los genotipos

de Puebla, y los de color rojo los de Chiapas. Los genotipos de Puebla se agruparon por la similitud de los metabolitos presentes. Los genotipos CH15 y CH04 formaron el subgrupo de Chiapas por compartir un perfil similar; sin embargo, el genotipo CH72, también de Chiapas, formó un subgrupo con el genotipo P100 de Puebla por presentar metabolitos similares.

En el dendrograma se observó una agrupación parcial para la mayoría de los genotipos por el origen y por el tamaño del fruto; la principal agrupación consistió en tres grupos de color azul con los genotipos PA02 y PA05 del estado de Puebla, caracterizados por el tamaño grande y el segundo grupo de color rojo, que agrupó a dos genotipos del estado de Chiapas (CH15 y CH04), que se caracterizaron por un tamaño mediano (Cuadro 1). El último grupo estuvo formado por los genotipos P55 y P26 del mismo origen (Puebla), aunque ambos de diferente tamaño, presentaron similitud en algunos de los componentes. En el mapa de calor los metabolitos comunes fueron (R)- $\alpha$ -terpineol (21), ácido nonanoico (26), nicotinato de butilo (36), dihidro  $\beta$ -ionona (37), 4-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-3-buten-2-ol (39), 5,6,7, 7a-tetrahidro-4,4, 7a-trimetil-2(4H)-benzofuranona (40) y 2,4,4-trimetil-3-(3-oxobutil)-ciclohex-2-enona (42).

La falta de agrupación de los genotipos restantes en el dendrograma se podría explicar por la variación en el tamaño en algunos casos, y en otros por su origen y especies distintas. De acuerdo con el mapa de calor, los volátiles que se identificaron en varios genotipos fueron 2-ciclohexen-1-ol (6), 2-cloro-ciclohexanol (9), ácido hexanoico (10), (R)- $\alpha$ -terpineol (21), 5,6,7, 7a-tetrahidro-4,4, 7a-trimetil-2(4H)-benzofuranona (40).

Es importante destacar que el genotipo EM50 presentó el mayor número de componentes volátiles (14 metabolitos), de los cuales ocho se encontraron en abundancia (mayor intensidad de color); le siguieron los genotipos PA02 y P55. En otras especies de *Crataegus* se han reportado algunos componentes volátiles diferentes de los identificados en la presente investigación. El linalool (14), identificado en los genotipos P26 y EM50 también reportado por Robertson *et al.* (1993) en su estudio de compuestos volátiles en flores de *C. monogyna*. Kovaleva *et al.* (2009) identificaron en las flores de tres especies norteamericanas (*C. robesoniana*, *C. flabellata* y *C. jackii*) la presencia de óxido de linalool (17), (R)- $\alpha$ -terpineol (21), heneicosano (47) y tetracosano (43), estos metabolitos coinciden con los detectados en siete genotipos; sin embargo, las diferencias encontradas en estos estudios con los de la presente investigación pudieran atribuirse principalmente, a la diversidad genética entre especies y a las condiciones edafoclimáticas de cada lugar.

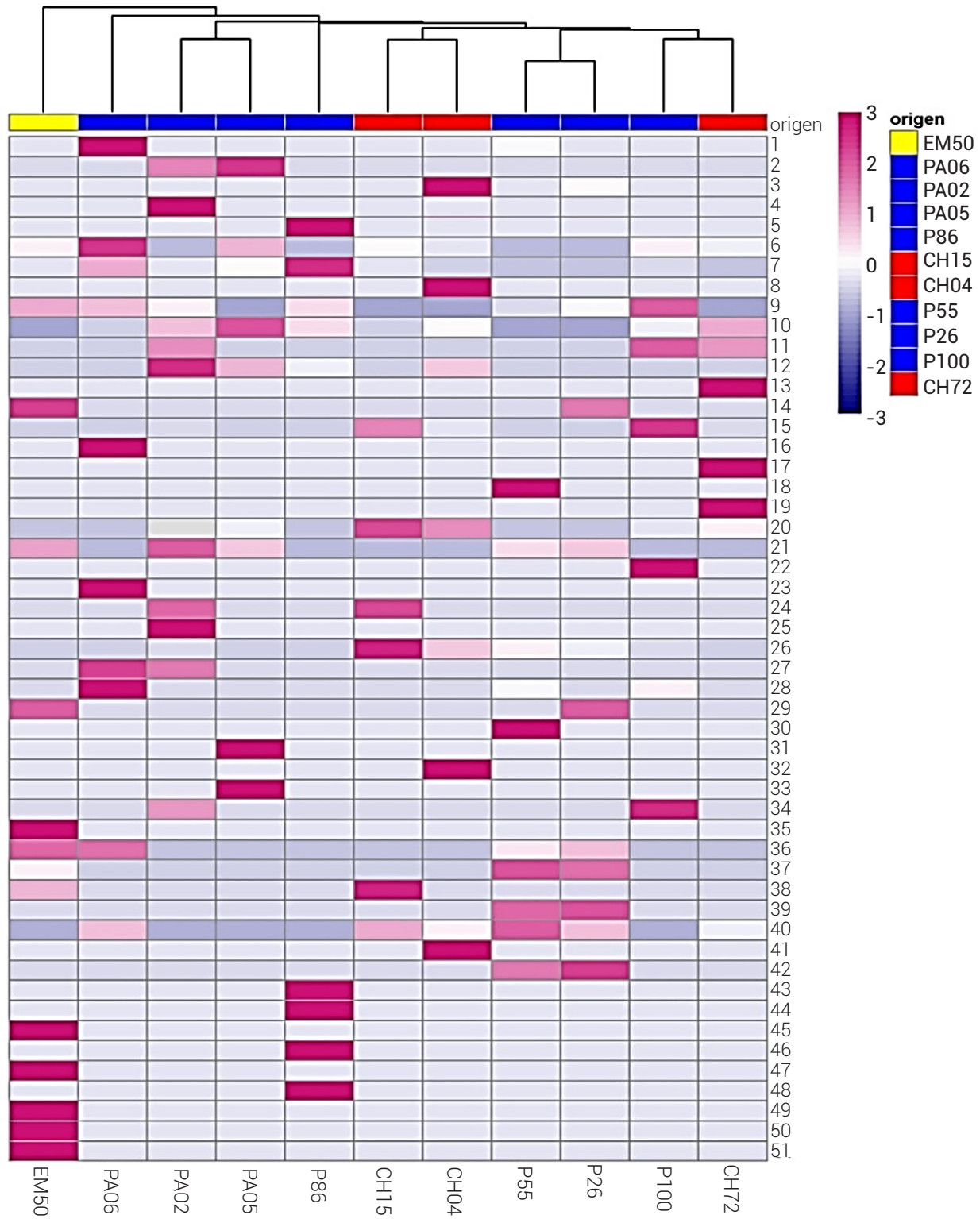


Figura 2. Mapa de calor con la abundancia (intensidad de color) de cada uno de los componentes volátiles, enlistados en la columna derecha y en el Cuadro 2. El dendrograma (parte superior) muestra las agrupaciones de los genotipos que se diferencian por el color, de acuerdo con el origen del fruto.

En la Figura 3 se muestra el cromatograma del genotipo EM50, que presentó el mayor número de compuestos volátiles, los números de cada pico corresponden a los compuestos identificados (Cuadro 2).

En el estudio también se identificaron varios metabolitos con actividad biológica importante, lo cual podría explicar las propiedades medicinales que se atribuyen al consumo del fruto, como el  $\alpha$ -terpineol (22), metabolito que inhibe el crecimiento de células tumorales (Hassan *et al.*, 2010), potente inhibidor de la producción de superóxidos (antioxidante) (Held *et al.*, 2007), así como propiedades antifúngicas y antibacterianas (Kotan *et al.*, 2007; Pitarokili *et al.*, 2002); el metileugenol (35) con actividad anestésica, anticonvulsiva, hipotérmica y miorelajante (Baldomino, 1994). El (R)-terpinen-4-ol (18) y el linalool (14) también presentes en la mejorana (*Origanum majorana*), en el enebro (*Juniperus communis*), limón (*Citrus lemon*) y salvia (*Salvia sclarea*), especies que presentan actividad antibacteriana (Tserennadmid *et al.*, 2010).

La presencia de diferentes compuestos y la actividad sinérgica entre ellos podrían justificar las propiedades medicinales atribuidas al fruto de tejocote desde tiempos prehispánicos (Nieto y Borys, 1993). Diversas especies de *Crataegus* se utilizan en la medicina tradicional mexicana (Arrieta *et al.*, 2010; Gheno-Heredia *et al.*, 2011; Martínez, 1967). En otros países los frutos se usan para el tratamiento de varias enfermedades respiratorias (gripe, tos y asma), como tónico cardíaco, diurético, para el control de la formación de venas varicosas, control de peso y de

colesterol, e incluso para el control de diabetes (Edwards *et al.*, 2012; Özderin, 2024). Los compuestos identificados en el presente estudio son parte del aroma tan peculiar del fruto del tejocote y podrían contribuir a la quimiotaxonomía del género *Crataegus*.

Es relevante destacar la importancia de los volátiles sintetizados por las plantas, debido a que explica su papel ecológico al actuar como señales de atracción o defensa para otros organismos, porque al ser eliminados modifican el entorno de las especies que los producen. Las plantas también los sintetizan para atraer a polinizadores o dispersores de semillas y como defensa para repeler insectos o detener la colonización de bacterias y hongos fitopatógenos.

## CONCLUSIONES

Se identificaron 51 metabolitos en frutos de 11 genotipos del género *Crataegus*, no se encontró relación del perfil de los componentes volátiles con el origen de las muestras, especie y el tamaño del fruto en la mayoría de los genotipos. El 50 % de los metabolitos identificados correspondieron a las familias de los ésteres (10), terpenoides (8) y ácidos orgánicos (7).

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCyT, actualmente SECIHTI) por la beca otorgada para estudios de Maestría. A la Universidad

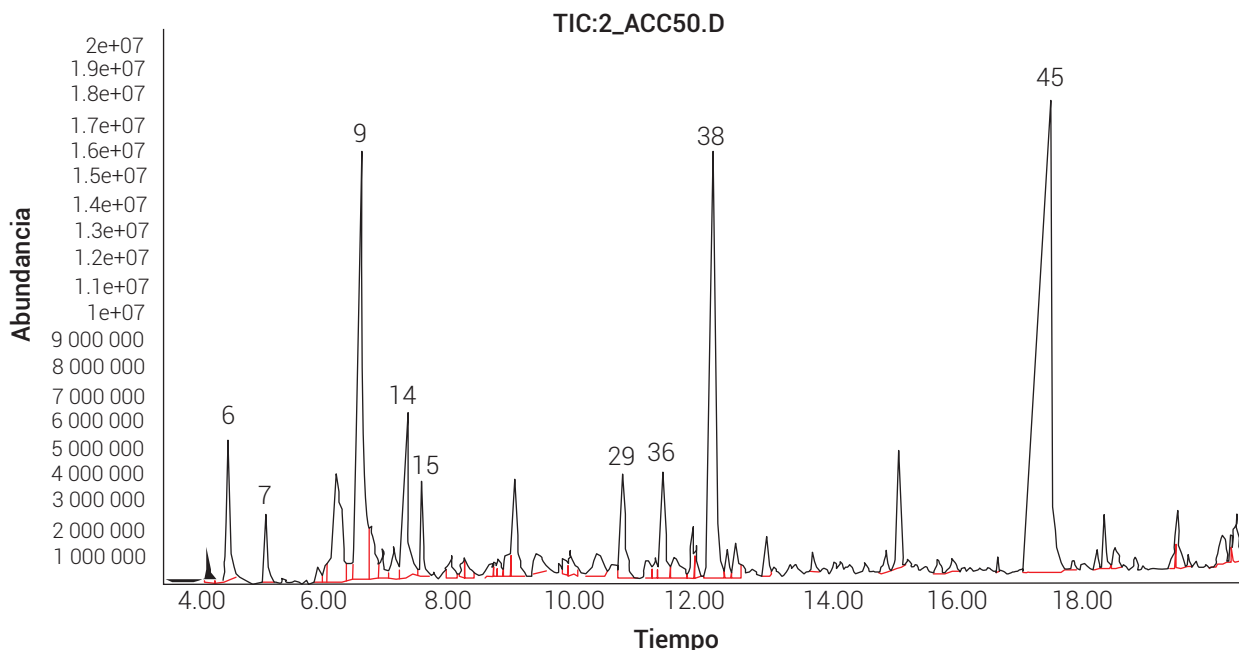


Figura 3. Cromatograma del fruto del genotipo EM50 de *C. greggiana* Eggl.

Autónoma Chapingo por el apoyo financiero para el desarrollo del Proyecto de Desarrollo y Transferencia de Tecnología "Valor Nutracéutico de Productos Hortícolas" (16025 DDT).

## BIBLIOGRAFÍA

- Agiel N., D. Y. Hanoğlu, A. Hanoğlu, K. H. C. Başer and F. Mericli (2019) Volatile oil constituents of *Crataegus azarolus* L. and *Crataegus pallasii* Griseb. *Record of Natural Products* 13:405-412, <http://doi.org/10.25135/rnp.123.18.11.1060>
- Arrieta J., D. Siles-Barrios, J. García-Sánchez, B. Reyes-Trejo and M. E. Sánchez-Mendoza (2010) Relaxant effect of the extracts of *Crataegus mexicana* on Guinea pig tracheal smooth muscle. *Pharmacognosy Journal* 2:40-46.
- Baldomino M. (1994) El eugenol y sus efectos biológicos. *Bugandía* 5:13-15.
- Borys M. W. y H. Leszczyńska-Borys (1994) Tejocote (*Crataegus* spp.) planta para solares, macetas e interiores. *Revista Chapingo Serie Horticultura* 2:95-107.
- Brenes A. and E. Roura (2010) Essential oils in poultry nutrition: main effects and modes of action. *Animal Feed Science and Technology* 158:1-14, <https://doi.org/10.1016/j.anifeeds.2010.03.007>
- Cabrera L. G. (1992) Diccionario de Aztequismos. Ediciones Colofón. México, D. F. 166 p.
- Çavdar H. K. and E. Adal (2023) Effect of freeze-drying and oven-drying on volatiles, bioactive and structural properties of hawthorn (*Crataegus tanacetifolia*) fruit. *Akademik Gıda* 21:202-210, <https://doi.org/10.24323/akademik-gida.1382905>
- Christaki E., E. Bonos, I. Giannenas and P. Florou-Paneri (2012) Aromatic plants as a source of bioactive compounds. *Agriculture* 2:228-243, <https://doi.org/10.3390/agriculture2030228>
- Cui M., L. Cheng, Z. Zhou, Z. Zhu, Y. Liu, C. Li, ... and B. Duan (2024) Traditional uses, phytochemistry, pharmacology, and safety concerns of hawthorn (*Crataegus* genus): a comprehensive review. *Journal of Ethnopharmacology* 319:117229, <https://doi.org/10.1016/j.jep.2023.117229>
- Dursun A., O. Çaliskan, Z. Güler, S. Bayazit, D. Türkmen and K. Gündüz (2021) Effect of harvest maturity on volatile compounds profiling and eating quality of hawthorn (*Crataegus azarolus* L.) fruit. *Scientia Horticulturae* 288:110398, <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2021.110398>
- Edwards J. E., P. N. Brown, N. Talent, T. A. Dickinson and P. R. Shipley (2012) A review of the chemistry of the genus *Crataegus*. *Phytochemistry* 79:5-26, <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2012.04.006>
- Fei C., Q. Xue, W. Li, Y. Xu, L. Mou, W. Li, ... and F. Yin (2023) Variations in volatile flavour compounds in *Crataegi fructus* roasting revealed by E-nose and HS-GC-MS. *Frontiers in Nutrition* 25:1035623, <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.1035623>
- Gheno-Heredia Y. A., G. Nava-Bernal, A. R. Martínez-Campos y E. Sánchez-Vera (2011) Las plantas medicinales de la organización de parteras y médicos indígenas tradicionales de Ixhuatlancillo, Veracruz, México y su significancia cultural. *Polibotánica* 31:199-251.
- Hadjimitsis E. and I. Zabetakis (2005) The aroma of jam prepared from fruits of mosphilla (*Crataegus azarolus* L.). *Flavour and Fragrance Journal* 20:507-511, <https://doi.org/10.1002/ffj.1476>
- Hassan S. B., H. Gali-Muthasib, H. Göransson and R. Larsson (2010) Alpha terpineol: a potential anticancer agent which acts through suppressing NF-κB signaling. *Anticancer Research* 30:1911-1919.
- Held S., P. Schieberle and V. Somoza (2007) Characterization of α-terpineol as an anti-inflammatory component of orange juice by *in vitro* studies using oral buccal cells. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55:8040-8046, <https://doi.org/10.1021/jf071691m>
- Horvat R. J., G. W. Chapman and J. A. Payne (1991) Identification of volatile compounds from ripe mayhaw fruit (*Crataegus opaca*, *C. aestivalis*, and *C. rufula*). *Journal of Food Quality* 14:307-312, <https://doi.org/10.1111/j.1745-4557.1991.tb00071.x>
- Karan T. and S. G. Çakır (2023) Determination of antioxidant activities of essential oils of *Crataegus orientalis* var. *orientalis* in Tokat (Türkiye) province. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology* 11:1056-1059, <https://doi.org/10.24925/turjaf.v11i6.1056-1059.5995>
- Kowalski R., G. Kowalska, K. Kalwa and M. Sujka (2018) Essential oil composition of hawthorn *Crataegus monogyna* inflorescence. *Chemistry of Natural Compounds* 54:995-997, <https://doi.org/10.1007/s10600-018-2533-6>
- Kotan R., S. Kordali and A. Cakir (2007) Screening of antibacterial activities of twenty-one oxygenated monoterpenes. *Zeitschrift für Naturforschung C* 62:507-513, <https://doi.org/10.1515/znc-2007-7-808>
- Kovaleva A. M., N. F. Gonchorov, A. N. Komissarenko, N. V. Sidora and S. V. Kovalev (2009) GC/MS study of essential oil components from flowers of *Crataegus jackii*, *C. robesoniana*, and *C. flabellata*. *Chemistry of Natural Compounds* 45:582-584, <https://doi.org/10.1007/s10600-009-9373-3>
- Kowalski R., G. Kowalska, K. Kalwa and M. Sujka (2018) Essential oil composition of hawthorn *Crataegus monogyna* inflorescence. *Chemistry of Natural Compounds* 54:995-997, <https://doi.org/10.1007/s10600-018-2533-6>
- Kumar D., V. Arya, Z. A. Bath, N. A. Khan and D. N. Prasad (2012) The genus *Crataegus*: chemical and pharmacological perspectives. *Revista Brasileira de Farmacognosia* 22:187-1200, <https://doi.org/10.1590/S0102-695X2012005000094>
- Lakache Z., N. Tigrine-Kordjani, C. Tigrine, A. Kameli and B. Y. Meklati (2014) Volatile constituents, phenolic compounds, and antioxidant activity of *Crataegus azarolus* leaves and flowers growing in Algeria. *Chemistry of Natural Compounds* 50:1132-1135, <https://doi.org/10.1007/s10600-014-1183-6>
- Martínez M. (1967) Las Plantas Medicinales de México. 6a edición. Editorial Botas. México, D. F. 657 p.
- Nieto A. R. y M. W. Borys (1992) Banco de germoplasma de tejocote (*Crataegus* sp.) de la República Mexicana. *Revista Chapingo* 16:126-130.
- Nieto A. R. y M. W. Borys (1993) El tejocote (*Crataegus* spp.); un potencial frutícola para la producción de zonas templadas y frías. *Revista Fruticultura Profesional* 54:64-71.
- Núñez-Colín C. A. and D. I. Sánchez-Vidaña (2011) Ethnobotanical, cultural, and agricultural uses of tejocote (*Crataegus* species) in Mexico. *Acta Horticulturae* 918:901-910, <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2011.918.118>
- Özderin S. (2024) Chemical properties, antioxidant, and antimicrobial activities of fruit extracts of *Crataegus monogyna* var. *odemisii*. *BioResources* 19:1542-1557, <https://doi.org/10.15376/biores.19.1.1542-1557>
- Pérez-Lainez M. D., T. Corona-Torres, M. R. García-Mateos, R. Winkler, A. F. Barrientos-Priego, R. Nieto-Ángel, ... and J. A. García-Velázquez (2019) Metabolomic study of volatile compounds in the pigmented fruit from Mexico *Crataegus* genotypes. *Journal of Applied Botany and Food Quality* 92:15-23, <https://doi.org/10.5073/JABFQ.2019.092.003>
- Phipps J. B. (1997) Monograph of Northern Mexican *Crataegus* (Rosaceae, Subfam. Maloideae). SIDA Botanical Miscellany 15. Botanical Research Institute of Texas. Fort Worth, Texas, USA. 94 p.
- Phipps J. B., R. J. O'Kennon and R. W. Lance (2003) Hawthorns and Medlars. A Royal Horticultural Society Plant Collector Guide. Royal Horticultural Society-Timber Press. Portland, Oregon, USA. 139 p.
- Pitarokili D., M. Couladis, N. Petsikos-Panayotarou and O. Tzakou (2002) Composition and antifungal activity on soil-borne pathogens of the essential oil of *Salvia sclarea* from Greece. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50:6688-6691, <https://doi.org/10.1021/jf020422n>
- Robertson G. W., D. W. Griffiths, J. A. T. Woodford, A. N. E. Birch, J. A. Pickett and L. J. Wadhams (1993) A comparison of the flower volatiles from hawthorn and four raspberry cultivars. *Phytochemistry* 33:1047-1053, [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(93\)85021-i](https://doi.org/10.1016/0031-9422(93)85021-i)
- Robles-Botero M. V., E. Ronquillo-de Jesús, C. N. Quiroz-Reyes y M. A. Aguilar-Méndez (2020) Caracterización e identificación de compuestos bioactivos con actividad antioxidante de la cáscara, pulpa y

- semilla del fruto de tejocote (*Crataegus mexicana*). *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas* 23:1-10, <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2020.0.233>
- Torres-Ortiz D. A., E. Rodríguez-deLeón, B. Moustapha, C. Ibarra-Alvarado, E. Mercado-Silva, J. E. Castro-Ruiz and D. M. Rivera-Pastrana (2019) Vasorelaxing effect and possible chemical markers of the flowers of the Mexican *Crataegus gracillior*. *Natural Product Research* 34:3522-3525, <https://doi.org/10.1080/14786419.2019.1577833>
- Tserennadmid R., M. Takó, L. Galgóczy, T. Papp, C. Vágvölgyi, L. Gerő and J. Krisch (2010) Antibacterial effect of essential oils and interaction with food components. *Central European Journal of Biology* 5:641-648, <https://doi.org/10.2478/s11535-010-0058-5>
- Turkmen D., A. Dursun, O. Caliskan, M. K. Kavrak and Z. Guler (2023) Volatile compounds, phenolic content, and antioxidant capacity in Sultan hawthorn (*Crataegus azarolus* L.) leaves. *Journal of Agricultural Science and Technology* 25:1089-1099, <https://doi.org/10.22034/jast.25.5.1089>
- Zhao Y., Y. Wang, J. Wang, Z. Wu, Z. Sun, T. Tian, ... and J. Yang (2015) Characterization of volatile constituents of Chinese hawthorn (*Crataegus* spp.) fruit juices. In: *Advances in Applied Biotechnology. Lecture Notes in Electrical Engineering*, Vol. 333. T. C. Zhang and M. Nakajima (eds.). Springer. Berlin-Heidelberg, Germany. pp:533-545, [https://doi.org/10.1007/978-3-662-46318-5\\_55](https://doi.org/10.1007/978-3-662-46318-5_55)
- Zhu L., F. Ou, Y. Xiang, B. Wang, Y. Mao, L. Zhu, ... and C. Lei (2024) Detection and comparison of volatile organic compounds in four varieties of hawthorn using HS-GC-IMS. *Separations* 11:100, <https://doi.org/10.3390/separations11040100>