

Efeito do estágio de maturação no perfil de compostos voláteis de carambola e seriguela cultivadas no Brasil

Effect of the maturation stage on the profile of volatile compounds of starfruit and seriguela cultivated in Brazil

Efecto de la etapa de maduración en el perfil de los compuestos volátiles de la fruta de estrella y la seriguela cultivadas en Brasil

Recebido: 09/02/2020 | Revisado: 13/02/2020 | Aceito: 21/02/2020 | Publicado: 12/03/2020

Jéssyca Santos Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2414-3327>

Universidade Federal de Lavras, Brasil

E-mail: jessycarv89@hotmail.com

Thiago Vieira de Moraes

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1740-9884>

Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: biomedicothiagovieira@yahoo.com.br

Eduardo Valério de Barros Vilas Boas

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0252-695X>

Universidade Federal de Lavras, Brasil

E-mail: evbvboas@dca.ufla.br

Clarissa Damiani

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8507-0320>

Universidade Federal de Goiás, Brasil

E-mail: damianiclarissa@hotmail.com

Resumo

Devido a complexidade dos efeitos fisiológicos nos estádios de maturação de frutas, caracterizar os compostos voláteis auxilia decifrar as alterações de cor, aroma, firmeza, sabor e textura. A microextração em fase sólida (SPME) pode evitar o aquecimento e impedir a degradação de compostos aromáticos, e, portanto, tem sido amplamente utilizada para a extração e enriquecimento de componentes aromáticos, incluindo os de frutas. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi verificar os compostos voláteis durante o processo de amadurecimento da carambola (*Averrhoa carambola*) e da seriguela (*Spondias purpúrea* L.)

utilizando a técnica de microextração em fase sólida (SPME) acoplada à cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS). Foi possível, por meio da técnica SPME/CG-MS, identificar a composição volátil da carambola e da seriguela em diferentes estádios de maturidade. Em ambos os frutos foram observados compostos que podem ser utilizados como marcadores do estágio de maturação. O aroma da carambola foi constituído, principalmente, por ésteres e o da seriguela, majoritariamente por aldeídos e ésteres.

Palavras-chave: *Averrhoa carambola*; *Spondias purpúrea* L.; Amadurecimento; Ésteres; Aldeídos.

Abstract

Due to the complexity of the physiological effects in fruit ripening stages, characterizing volatile compounds helps to decipher changes in color, aroma, firmness, flavor and texture. Solid phase microextraction (SPME) can prevent heating and prevent the degradation of aromatic compounds, and therefore has been widely used for the extraction and enrichment of aromatic components, including those from fruits. In this context, the objective of this work was to verify the volatile compounds during the ripening process of starfruit (*Averrhoa carambola*) and seriguela (*Spondias purpúrea* L.) using the solid phase microextraction (SPME) technique coupled to gas chromatography-spectrometry of mass (GC-MS). It was possible, using the SPME / CG-MS technique, to identify the volatile composition of the star fruit and seriguela at different stages of maturity. In both fruits compounds were observed that can be used as markers of the maturation stage. The aroma of carambola was made up mainly of esters and that of seriguela, mostly aldehydes and esters.

Keywords: *Averrhoa carambola*; *Spondias purpúrea* L.; Ripening; Esters; Aldehydes.

Resumen

Debido a la complejidad de los efectos fisiológicos en las etapas de maduración de la fruta, la caracterización de compuestos volátiles ayuda a descifrar los cambios de color, aroma, firmeza, sabor y textura. La microextracción en fase sólida (SPME) puede evitar el calentamiento y evitar la degradación de los compuestos aromáticos y, por lo tanto, se ha utilizado ampliamente para la extracción y enriquecimiento de componentes aromáticos, incluidas las frutas. En este contexto, el objetivo de este trabajo fue verificar los compuestos volátiles durante el proceso de maduración de la fruta de estrella (*Averrhoa carambola*) y el botón de oro (*Spondias purpúrea* L.) utilizando la técnica de microextracción en fase sólida (SPME) acoplada a la cromatografía de gases-espectrometría de masa (GC-MS). Fue posible,

utilizando la técnica SPME / CG-MS, identificar la composición volátil de la fruta de estrella y el botón de oro en diferentes etapas de madurez. En ambas frutas se observaron compuestos que pueden usarse como marcadores de la etapa de maduración. El aroma de la carambola estaba constituido principalmente por ésteres y el de seriguela, principalmente por aldehídos y ésteres.

Palabras clave: *Averrhoa carambola*; *Spondias purpúrea* L.; Maduración; Ésteres; aldehídos.

1. Introdução

Sabe-se que a fruticultura fomenta a economia brasileira. A comercialização de frutas impulsiona a formulação de novos produtos por meio da aplicação de seus princípios ativos. Logo, é possível observar que a crescente busca pelo conhecimento científico sobre a composição química de vegetais, tem gerado efeitos positivos para a comunidade (Simões, 2004; Moraes et al., 2018).

Dentre as variedades de frutas no país, podem ser destacadas a carambola (*Averrhoa carambola*) e a seriguela (*Spondias purpúrea* L.). Ambas apresentam valor de mercado (Bastos, 2004; Agriannual, 2012; Silva, Figueiredo & Lima, 2016) e aroma definido (Jia et al., 2019; Ceva-Antunes et al., 2006).

O aroma é uma das qualidades mais importantes de uma fruta ou alimento processado, afetando suas características sensoriais e valor econômico. Os compostos aromáticos são formados, principalmente, durante o amadurecimento e são alterados nos diferentes estádios de maturação dos frutos (Aragüez & Valpuesta, 2013; Ngamchuachit et al., 2015).

Tendo em vista a complexidade dos efeitos fisiológicos nos estádios de maturação de frutas (Sedaghat & Rahemi, 2018), caracterizar os compostos voláteis auxilia decifrar as alterações de cor, aroma, firmeza, sabor e textura (Lattanzio, 2013; Bicas et al., 2011).

A microextração em fase sólida (SPME) pode impedir a degradação de compostos aromáticos, e, portanto, tem sido amplamente utilizada para a extração e enriquecimento de componentes aromáticos, incluindo os de frutas (Gao et al., 2018; Liu et al., 2018).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi verificar os compostos voláteis durante o processo de amadurecimento da carambola (*Averrhoa carambola*) e da seriguela (*Spondias purpúrea* L.) utilizando a técnica de microextração em fase sólida (SPME) acoplada à cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS).

2. Material e Métodos

2.1 Obtenção e classificação dos frutos

Para a condução do estudo, a carambola (*Averrhoa carambola*) e a seriguela (*Spondias purpúrea* L.) foram colhidas na região sudoeste do estado de Goiás – Brasil, em outubro do ano de 2016. Os frutos foram coletados manualmente em três estádios de maturação (verde, intermediário e maduro), padronizados pelo tamanho e separados de acordo como grau de maturidade pela coloração da casca (Figuras 1 e 2). Após a separação, os frutos foram congelados em freezer à temperatura de -18 °C até a caracterização dos compostos voláteis.



Figura 1- Carambola em diferentes estádios de maturação.

Nota: Da esquerda para a direita: E1, E2 e E3, estádios de maturação verde, intermediário e maduro, respectivamente. . Fonte: Própria (2020).



Figura 2- Seriguela em diferentes estádios de maturação

Nota: Da esquerda para a direita: E1, E2 e E3, estádios de maturação verde, intermediário e maduro, respectivamente. Fonte: Própria (2020).

2.2 Caracterização dos compostos voláteis

Para a extração e identificação de compostos voláteis foi utilizada a técnica da microextração em fase sólida (SPME-HS) aliada à cromatografia gasosa acoplada à espectrofotometria de massa (Shimadzu CG-17), utilizando fibra de polidimetilsiloxano/divinilbenzeno (PDMS/DVB) com especificidade de 65 µm para a partição dos compostos voláteis.

Foi utilizada uma alíquota de 5 g de cada fruto, previamente triturada, em frasco de 10 mL. A fibra foi acondicionada em 300°C por 1 hora, antes de sua utilização. As amostras foram agitadas e aquecidas a 70°C sob agitação de 250 rpm por 15 minutos. Em seguida, a fibra foi exposta ao *headspace* (1 cm) do frasco. Após a exposição à fibra, a seringa foi imediatamente levada ao injetor do CG-MS, no qual os compostos voláteis foram dessorvidos em 250°C, modo *splitless* por 2 minutos.

As análises cromatográficas foram executadas em coluna capilar de sílica fundida de 30 m x 0,25 mm e 0,25 µm de espessura, tendo como fase estacionária 5% de difenil e 95% de polidimetilsiloxano (DB5), temperatura do injetor de 270°C, programação da coluna com temperatura inicial de 60°C, sendo acrescidos 3°C a cada minuto até atingir 270°C; gás de arraste hélio, com 1,8 mL.min⁻¹ na coluna; sem *split* com pressão inicial da coluna de 100kPa.

As condições do espectrômetro de massa (EM) foram: detector seletivo de massas operando por impacto eletrônico e energia de impacto de 70 eV; velocidade de varredura 1000 m.z.s⁻¹; intervalo de varredura de 0,5 fragmentos s⁻¹ e fragmentos detectados de 29 Da e 600 Da. Os compostos foram tentativamente identificados comparando o tempo de retenção de padrões de alcanos C5-C20, a partir do índice de retenção da literatura. Os fragmentos de massas foram comparados utilizando as bibliotecas Willey 8 e a literatura específica de Adams (2007).

2.3 Análise estatística

Os dados do perfil da composição volátil foram explorados por meio de análise estatística multivariada utilizando a análise de componentes principais (PCA). Os dados foram autoescalados e as rotinas da PCA foram realizadas utilizando *software* Sensomaker versão 1.91 (Nunes & Pinheiro, 2017).

3. Resultados e Discussão

O perfil de voláteis da carambola e da seriguela permitiu identificar 13 e 12 compostos, respectivamente, em três estádios de maturação distintos. A distribuição destes compostos contendo seus respectivos índices de retenção e percentual de área de acordo com a maturação pode ser visualizada nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Compostos voláteis da carambola (*Averrhoa carambola*) em diferentes estádios de maturação.

ID*	Composto	IR**	Estádio (% área)		
			E1	E2	E3
<i>Álcoois</i>					
C1	Etanol	-	0,6	0	0
C2	Pentanol	702	1,52	0	0
<i>Aldeídos</i>					
C3	Bergamal	1036	0	0	1,82
C4	Butanal	601	1,98	2,18	2,76
<i>Ésteres</i>					
C5	Acetilacetato de benzila	1084	0	36,62	0
C6	Acetato de etila	615	4,32	2,08	9,6
C7	Butanoato de etila	802	28,99	19	13,46
C8	Isobutirato de isoamila	999	56,38	30,7	18,94
C9	Butanoato de metila	721	4,44	3,71	24,01
C10	Hexanoato de metila	928	1,77	4,34	26,3
C11	Tiglato de metila	853	0	1,37	0
<i>Terpenóides</i>					
C12	Carveol	1222	0	0	1,86
C13	Longipineno	1032	0	0	1,25

* identificação.

** índice de retenção.

Fonte: Própria (2020).

Tabela 2. Compostos voláteis da seriguela (*Spondias purpúrea* L.) em diferentes estádios de maturação.

ID	Composto	IR	Estádio (% área)		
			E1	E2	E3
<i>Álcoois</i>					
C1	Etanol	-	1,58	7,65	12
C2	Hexanol	871	0	13,45	2,29
C3	Hexenol	869	0	5,18	1
C4	Álcool vanilílico	1448	4,66	0	0
<i>Aldeídos</i>					
C5	Hexanal	802	20,28	17,3	22,74
C6	Hexenal	852	32,24	26,94	23,14
<i>Ésteres</i>					
C7	Acetato de etila	611	6,19	23,58	11,12
C8	Hexanoato de etila	999	6,84	2,38	13,55
C9	Pentanoato de metila	847	0	0	1,32
<i>Terpenóides</i>					
C10	Artemisia trieno	933	4,74	0,44	1,19
C11	Eucaliptol	1033	0	1,47	5,8

C12	Limoneno	1030	23,47	1,61	5,85
-----	----------	------	-------	------	------

* identificação.
** índice de retenção.
Fonte: Própria (2020).

O aroma da seriguela (Tabela 2) assim como o da carambola foi influenciado pelo estágio de maturação, com alguns compostos sendo notados apenas em estádios específicos, podendo ser definidos como marcadores do estágio, como é o caso do álcool vanílico no estágio verde (E1) e o pentanoato de metila no estágio maduro (E3), o qual possui odor frutado e pode ser encontrado em frutos como acerola (Pino & Marbot, 2001) e abacaxi (Elss et al., 2005).

De forma geral, os aldeídos e os ésteres foram os compostos majoritários presentes nos diferentes estádios de maturação da seriguela, corroborando com o estudo de Ceva-Antunes et al. (2006) para a *Spondias purpúrea* L. no estágio maduro. No estágio verde (E1) foram identificados 8 compostos, dos quais os aldeídos representaram 52,52% da área total e os terpenos 28,21% da área total. Para o estágio intermediário (E2) foram detectados 10 compostos com os aldeídos constituindo 44,24% do total da área, seguidos dos ésteres com 25,96% do total da área. No estágio maduro (E3) 11 compostos foram identificados, com 45,88% do total da área sendo representado pelos aldeídos e 25,99% pelos ésteres.

Na Figura 3 são mostrados os dados da análise de componentes principais (PCA) para o perfil de compostos voláteis da carambola.

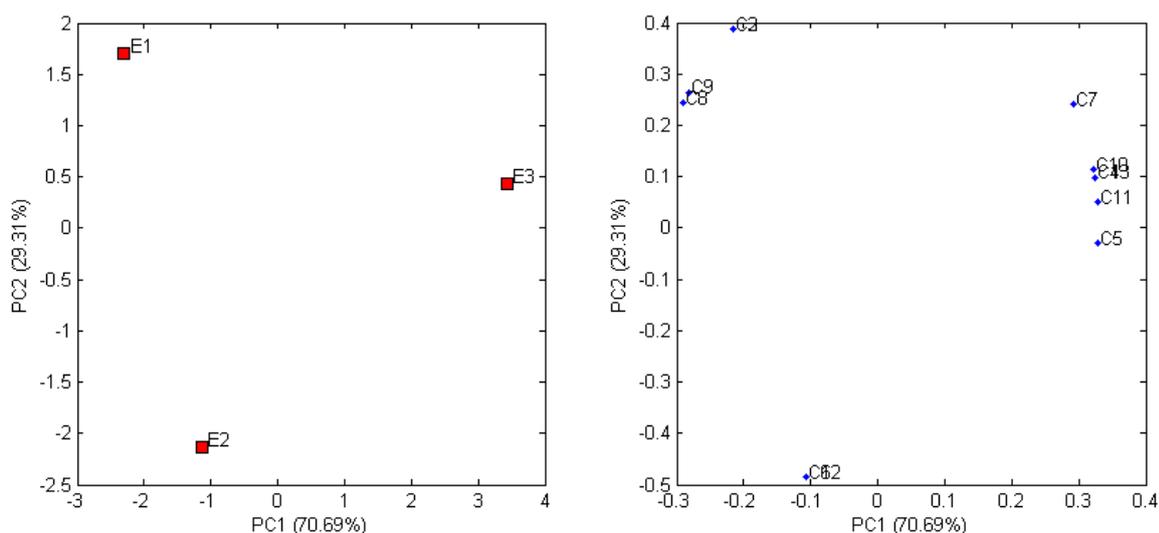


Figura 3. PCA de compostos voláteis da carambola (*Averrhoa carambola*) em diferentes estádios de maturação. E1, E2 e E3: Estádios 1, 2 e 3, respectivamente. C(n) – identificação da Tabela 1 Fonte: Própria (2020).

O PC1 representa 70,69% da variância total e o PC2 29,31%. Observou-se diferenciação definida dos compostos presentes nos três diferentes estádios de maturação, confirmando que o grau de maturação da carambola relaciona-se diretamente com a composição do aroma. Neste sentido, é possível visualizar que o estágio verde (E1) foi definido por maior representatividade dos compostos pentanol (C2), bergamal (C3), isobutirato de isoamila (C8) e butanoato de metila (C9), o estágio intermediário (E2) caracterizado por predominância dos compostos acetato de etila (C6) e carveol (C12) e o estágio maduro (E3) por maior percentual dos compostos etanol (C1), butanal (C4), acetilacetato de benzila (C5), butanoato de etila (C7), hexanoato de metila (C10), tiglato de metila (C11) e longipineno (C13).

Na Figura 4 está apresentado o agrupamento dos compostos voláteis de acordo com os estádios de maturação da seriguela, representados pelo PCA, com os eixos PC1 e PC2. Os eixos PC1 e PC2 representaram 55,72 e 44,28% da variância total, respectivamente. Observou-se que o estágio de maturação influenciou o aroma da seriguela, sendo possível destacar que os compostos álcool vanilílico (C4), hexenal (C6), artemisia trieno (C10) e limoneno (C12) foram mais representativos no estágio verde (E1), já os compostos hexanol (C2), hexenol (C3) e acetato de etila (C7) apresentaram maiores percentuais no estágio intermediário (E2) e, por fim, os compostos etanol (C1), hexanal (C5), hexanoato de etila (C8), pentanoato de metila (C9) e eucaliptol (C11) foram mais relevantes na seriguela madura (E3).

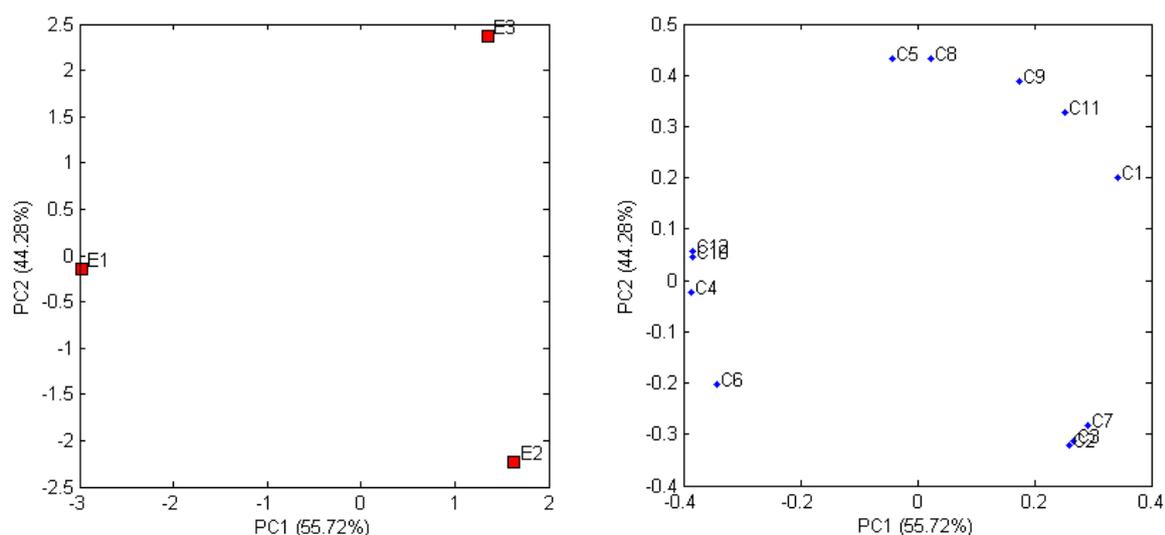


Figura 4. PCA de compostos voláteis da seriguela (*Spondias purpurea* L) em diferentes estádios de maturação. E1, E2 e E3: Estádios 1, 2 e 3, respectivamente. C(n) – identificação da Tabela 2. Fonte: Própria (2020).

Segundo Moon et al. (2014), o odor é definido pela composição volátil de um alimento. Utilizando a plataforma *The Good Scents Company* (2020), pode-se relatar a presença de seis odores na carambola: alcoólico (etanol, acetato de etila e tigolato de metila); cítrico (bergamal); cacau (butanal); floral (acetilacetato de benzila); frutado (butanoato de etila, butanoato de metila e hexanoato de metila) e menta (carveol), e seis odores na seriguela: etéreo (etanol, hexanol e acetato de etila); verde (hexenol, hexanal e hexenal); herbal (eucaliptol); cítrico (limoneno) e frutado (hexanoato de etila e pentanoato de metila). Essa informação é de grande importância, visto que é uma das características sensoriais avaliadas pelos consumidores (Sarquis et al., 2015).

A carambola e a seriguela são frutos que apresentam aroma exótico e são bastante apreciados pelos consumidores no Brasil. O conhecimento científico dos compostos químicos responsáveis pelo aroma característico das frutas durante o amadurecimento pode ser empregado pelas indústrias como parâmetros de qualidade dos frutos utilizados na elaboração de produtos como sucos, polpas de frutas, doces e etc.

4. Conclusão

Foi possível por meio da técnica SPME/CG-MS identificar a composição volátil da carambola e da seriguela em diferentes estádios de maturidade. Em ambos os frutos foram observados compostos que podem ser utilizados como marcadores do estágio de maturação. O aroma da carambola foi constituído, principalmente, por ésteres e o da seriguela, majoritariamente por aldeídos e ésteres.

Sugere-se para trabalhos futuros a realização de análises que possam contribuir para melhor compreensão das alterações nos compostos voláteis de carambola e seriguela durante o amadurecimento, como por exemplo, análise de textura, pigmentos, taxa respiratória, além de metabolismo de lipídios.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Referências

Adams, R. P. (2007). *Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry*. 4th ed. Carol Stream: Allured Publishing Corporation.

Abdullah, A. G. L., Sulaiman, N. M., Aroua, M. K., Hassan, C. R. C. (2013). Optimization of Headspace Sampling Using Solid-Phase Microextraction (SPME) for Volatile Components in Starfruit Juice. *International Journal of Food Engineering*, 9, 227-232.

Agriannual. (2012). *Anuário da agricultura brasileira*. São Paulo: Instituto FNP.

Aragüez, I., Valpuesta, V. (2013). Metabolic engineering of aroma components in fruits. *Biotechnology Journal*, 8, 1144-1158.

Alves, A. M., Fernandes, D. C., Sousa, A. G.O., Naves, R. V., Naves, M. M. V. (2014) Características físicas e nutricionais de pesquisa oriunda dos estados de Tocantins, Goiás e Minas Gerais. *Brazilian Journal of Food Technology*, 17, 198-203.

Bastos, D. C. (2004). A cultura da carambola. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 26 (2), 193-384.

Bicas, J. L., Molina, G., Dionísio, A. P., Barros, F. F. C., Wagner, R., Maróstica, M. R., Pastore, G. M. (2011). Volatile constituents of exotic fruits from Brazil. *Food Research International*, 44, 1843-1855.

Ceva-Antunes, P. M. N., Bizzo, H. R., Silva, A. S., Carvalho, C. P. S., Antunes, O. A. C. (2006). Analysis of volatile composition of siriguela (*Spondias purpurea* L.) by solid phase microextraction (SPME). *LWT - Food Science and Technology*, 39, 436-442.

Costa, T. S.; Ornelas, D. L.; Guimarães, P. I. C.; Merçon, F. (2004). Confirmando a Esterificação de Fischer por Meio dos Aromas. *Química Nova na Escola*, 19, 36-38.

Elss, S., Preston, C., Hertzog, C., Heckel, F., Richling, E., Schreier, P. (2005). Aroma profiles of pineapple fruit (*Ananas comosus* L., Merr.) and pineapple products. *LWT - Food Science and Technology*, 38(3), 263-274.

- Gao, J., Wu, B. P., Gao, L.X., Liu, H.R., Zhang, B., Sun, C.D., Chen, K.S. (2018). Glycosidically bound volatiles as affected by ripening stages of Satsuma mandarin fruit. *Food Chemistry*, 240, 1097-1105.
- Jia, X.; Yang, D.; Yang, Y.; Xie, H. (2019). Carotenoid-Derived Flavor Precursors from *Averrhoa carambola* Fresh Fruit. *Molecules*, 24(2), 256.
- Liu, Y., Wang, S., Ren, J., Yuan, G., Li, Y., Zhang, B., Zhu, B. (2018). Characterization of free and bound volatile compounds in six *Ribes nigrum* L. blackcurrant cultivars. *Food Research International*, 103, 301-315.
- Lattanzio, V. (2003). Bioactive polyphenols: Their role quality and storability of fruit and vegetables. *Journal of Applied Botany*, 77, 128-146.
- Moon, C., Jun Yoo, S., Soo Han, H. (2014). In: Aminoff, M. J.; Daroff, R. B. 2° Ed. Smell. *Encyclopedia of the Neurological Sciences*. Elsevier, 2014. p. 216-220.
- Moraes, T. V. Souza, M. R. A. Rocha, C. B. Moreira, R. F. A. (2018) Composição química da espécie *Pereskia aculeata* Miller: uma análise bibliométrica. *Brazilian Journal of Surgery and Clinical Research*. 22(3), 19-23.
- Owen, S. M., Peñuelas, J. (2005). Opportunistic emissions of volatile isoprenoids. *Trends in Plant Science*, 10, 420–426.
- Ngamchuachit, P., Sivertsen, H.K., Mitcham, E.J., Barrett, D.M. (2015). Influence of cultivar and ripeness stage at the time of fresh-cut processing on instrumental and sensory qualities of fresh-cut mangos. *Postharvest Biology and Technology*, 106, 11-20.
- Nunes, A. C., Pinheiro, A. C. M. (2017). *SensoMaker*, version 1.91, UFLA, Lavras.
- Pino, J. A., Marbot, R. (2001). Volatile flavor constituents of acerola (*Malpighia emarginata* DC.) fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 5880-5882.

Sedaghat, S., Rahemi, M. (2018). Effects of physio-chemical changes during fruit development on nutritional quality of fig (*Ficus carica* L. var. 'Sabz') under rain-fed condition. *Scientia Horticulturae*, 237, 44-50.

Sarquis, A. B., Glavam, A. K., Casagrande, J., Morais, A. S. A., Kich, M. C. (2015). Marketing sensorial na comunicação de marca: um ensaio teórico. *Revista Brasileira de Gestão e Inovação*, 2(3), 1-21.

Silva, Q. J., Figueiredo, F. J., Lima, V. L. A. G. (2016). Características físicas e químicas de cirigueliras cultivadas na Zona da Mata Norte de Pernambuco. *Revista Ceres*, 63(3), 285-290.

Simões, C. M. O. (2004). *Farmacognosia: da planta ao medicamento*. 5ª ed. Porto Alegre: UFRGS.

The Good Scents Company, (2020). TGSC Information System, from <http://www.thegoodscentscopy.com/search2.html> (accessed 10 February 2020).

Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito

Jéssyca Santos Silva – 25%

Thiago Vieira de Moraes – 25%

Eduardo Valério de Barros Vilas Boas – 25%

Clarissa Damiani – 25%