

COMPONENTES VOLÁTEIS E SABOR DE

MANGA (Mangifera indica L.) e

MAMÃO (Carica papaya L.)

26/92

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

COMPONENTES VOLÁTEIS E SABOR
DE MANGA (Mangifera indica L.) E
MAMÃO (Carica papaya L.)

Pauas

Este exemplar corresponde a cópia final da
tese defendida por Maria Regina Bueno
Franco e aprovada pela Comissão Julgadora
em 24.07.92.

MARIA REGINA BUENO FRANCO

Química (Licenciada)

Mestre em Ciência de Alimentos

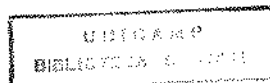
Delia R

Profa. Dra DELIA RODRIGUEZ-AMAYA +

Orientadora

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos, da
Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título
de Doutor em Ciência de Alimentos.

Campinas, SP, 1992



BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Délia

Prof. Dra. Délia Rodriguez-Amaya.
(orientadora)

Adilma Regina Scamparini

Prof. Dra. Adilma Regina Scamparini.
(membro)

Suplente

Prof. Dr. Gilvan Woziack.
(membro)

João Bosco Faria

Prof. Dr. João Bosco Faria.
(membro)

Suplente

Prof. Dra. Maria Helena Damásio.
(membro)

Horácio Pezosa Garcia

Prof. Dr. Horácio Pezosa Garcia.
(membro)

Maria Amélia Chaib de Moraes

Prof. Dra. Maria Amélia Chaib de Moraes
(membro)

AGRADECIMENTOS

A Dra. Delia Rodriguez-Amaya, pela orientação da tese e paciência durante a redação da mesma,

a José Luis Llanos Carrillo, da UNESP-Presidente Prudente, pela análise estatística dos dados e a impressão final do trabalho,

ao CNPq e a FINEP, pelo apoio financeiro,

a firma Instrumentos Científicos CG Ltda e à Sonia Maria Salcedo Holgfb, pela ajuda na obtenção dos espectros de massa dos voláteis do mamão,

ao Dr. Fernando Lanças, da USP de São Carlos, pela permissão do uso do cromatografo equipado com detector de massa,

a Lawrence-Nielsen, pela obtenção do espectro de massa do padrão de linalool,

a Maria Helena Damásio, pelas sugestões dadas na análise sensorial,

ao Dr. Paulo Bobbio, pela doação de compostos terpênicos,

à Associação Brasileira de Indústrias de Alimentação (ABIA), pelo fornecimento das cópias desta tese,

a Esmeralda Zanchetta Borghi, pela presteza na execução dos desenhos,

a Mario Hissamitsu Tarumoto, da UNESP de Presidente Prudente, pela doação de mangas Haden,

a Adriana Mercadanti, pela digitação deste trabalho,

a Regina Furlani, pela execução de alguns testes de análise sensorial da manga,

aos membros da banca, pelas sugestões na redação final do trabalho,

a equipe de análise sensorial, pela pronta disponibilidade,

e a todos os meus amigos que, de alguma forma, contribuíram para a execução deste trabalho.

INDICE

	PAGINA
RESUMO	xiii
SUMMARY	xv
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO DA LITERATURA	
2.1 - Desenvolvimento da Pesquisa do Sabor	3
2.1.1 - Métodos de isolamento	3
2.1.1.1 - Análise total	4
2.1.1.2 - Análise do "headspace"	6
2.1.2 - Cromatografia gasosa	7
2.1.3 - Identificação	10
2.2 - Componentes Voláteis da Manga	11
2.3 - Componentes Voláteis do Mamão	31
3 - MATERIAL E METODOS	
3.1 - Seleção da Matéria-Prima	41
3.1.1 - Manga	41
3.1.2 - Mamão	42
3.2 - Preparo da Amostra	42
3.3 - Isolamento dos Compostos Voláteis	43

3.3.1 - Condicionamento do polímero poroso	44
3.3.2 - Eluição dos voláteis do polímero poroso ...	44
3.3.3 - Padronização do tempo de coleta dos voláteis de manga	44
3.3.2.1 -Análise sensorial dos isolados ...	45
3.3.2.2 -Análise cromatográfica dos isolados	45
3.4 - Cromatografia Gasosa	47
3.4.1. - Técnica de introdução da amostra: "split" e "splitless"	48
3.5 - Identificação dos Componentes	48
3.5.1 - Determinação dos Indices de Kovats	49
3.5.2 - Espectrometria de massa	49
3.6 -Avaliação Sensorial	50
3.6.1 - Apresentação da amostra	50
3.6.2 - Teste de preferência	51
3.6.3 - Análise descritiva quantitativa	51
3.7 - Análise Estatística	54

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Componentes Voláteis de Manga	58
4.1.1 - Padronização do tempo de coleta dos voláteis em Porapak Q	58
4.1.2 - Padronização das condições para cromatografia gasosa de alta resolução	60
4.1.3 - Porcentagens relativas dos componentes voláteis de cada cultivar	64

4.1.4 - Identificação de alguns componentes	
voláteis de manga	75
4.1.5 - Diferenças entre cultivares	96
4.1.6 - Análise sensorial	99
4.1.6.1 - Análise descritiva quantitativa .	99
4.1.6.2 - Teste de preferência	109
4.1.6.3 - Correlação entre a análise qui-	
mica e a análise sensorial	110
4.2 - Componentes Voláteis de Mamão	111
4.2.1 - Padronização do tempo de coleta dos	
voláteis em Porapak Q	111
4.2.2 - Padronização das condições para croma-	
tografia gasosa de alta resolução	111
4.2.3 - Identificação de alguns componentes	
voláteis de mamão	112
4.2.4 - Porcentagens relativas dos componentes	
voláteis do mamão	131
4.2.5 - Efeito da região geográfica e diferenças	
entre cultivares	142
4.2.6 - Análise sensorial	147
4.2.6.1 - Análise descritiva quantitativa .	147
4.2.6.2 - Teste de preferência	160
4.2.6.3 - Correlação entre a análise qui-	
mica e a análise sensorial	160
5 -CONCLUSÕES	163
6 - BIBLIOGRAFIA	166

INDICE DE FIGURAS

PAGINA

Figura 01. Modelo da ficha de escala não estruturada para aroma característico de manga	46
Figura 02. Modelo da ficha do teste de preferência para o mamão	52
Figura 03. Modelo da ficha do teste triangular	53
Figura 04. Modelo da ficha para levantamento de termos para análise descritiva	53
Figura 05. Modelo da ficha da análise descritiva quanti- tativa para manga	56
Figura 06. Modelo da ficha da análise descritiva quanti- tativa para mamão	57
Figura 07. Efeito do tempo de coleta dos voláteis em Porapak Q	59
Figura 08. Efeito do solvente na eluição dos voláteis do polímero	61
Figura 09. Comparação entre duas técnicas de introdução da amostra: a)"split" e b)"splitless"	63

Figura 10. Cromatograma típico dos voláteis da cultivar	
Haden	65
Figura 11. Cromatograma típico dos voláteis da cultivar	
Tommy Atkins	66
Figura 12. Cromatograma típico dos voláteis da cultivar	
Keitt	67
Figura 13. Cromatograma do solvente após eluição do poli-	
mero condicionado	68
Figura 14. Espectros de massa do α -pineno	81
Figura 15. Espectros de massa do α -fencheno	82
Figura 16. Espectros de massa do α -canfeno	83
Figura 17. Espectros de massa do β -pineno	84
Figura 18. Espectros de massa do Δ^3 -careno	85
Figura 19. Espectros de massa do β -mirceno	86
Figura 20. Espectros de massa do p-cimeno	88
Figura 21. Espectros de massa do β -felandreno	89

Figura 22. Espectros de massa do limoneno.....	90
Figura 23. Espectros de massa do α -terpinoleno	91
Figura 24. Espectros de massa do β -cariofileno	93
Figura 25. Espectros de massa do α -humuleno	94
Figura 26. Espectro de massa do composto desconhecido	95
Figura 27. Perfil descritivo comparativo do aroma e do sabor das três cultivares de manga	103
Figura 28. Plot dos dois primeiros componentes principais do aroma de manga	105
Figura 29. Plot dos dois primeiros componentes principais do sabor de manga	106
Figura 30. Espectros de massa do butanoato de metila	117
Figura 31. Espectros de massa do crotonato de metila	119
Figura 32. Espectros de massa do hexanoato de metila	120
Figura 33. Espectros de massa do 2-hexenoato de metila	122
Figura 34. Espectros de massa do óxido <u>cis</u> de linalool	123

Figura 35. Espectros de massa do oxido <u>trans</u> de linalool ...	124
Figura 36. Espectros de massa do linalool	126
Figura 37. Espectros de massa do octanoato de metila	127
Figura 38. Espectros de massa do geranoato de metila	129
Figura 39. Espectros de massa do isotiocianato de benzila ...	130
Figura 40. Exemplos de cromatograma dos voláteis da cultivar Formosa, do Estado da Bahia	132
Figura 41. Cromatogramas dos voláteis da cultivar Solo, do Estado da Bahia	136
Figura 42. Cromatograma típico dos voláteis da cultivar Solo, do Estado do Pará	137
Figura 43. Perfil descritivo comparativo do aroma e do sabor das duas cultivares de mamão Solo e Formosa, do Estado da Bahia	152
Figura 44. Perfil descritivo comparativo do aroma e do sabor da cultivar Solo, procedente da Bahia e do Pará	153

Figura 45. Plot dos dois primeiros componentes principais do aroma do mamão	156
Figura 46. Plot dos dois primeiros componentes principais do sabor do mamão	159

INDICE DE TABELAS

PAGINA

Tabela 01. Composição de compostos voláteis de diferentes cultivares de manga	12
Tabela 02. Compostos voláteis detectados em manga	14
Tabela 03. Composição de componentes voláteis de de diferentes cultivares de mamão	32
Tabela 04. Compostos voláteis detectados em mamão	33
Tabela 05. Análise sensorial dos isolados com tempos diferentes de coleta dos voláteis	60
Tabela 06. Porcentagens relativas dos componentes voláteis da cultivar Haden do Estado de São Paulo	69
Tabela 07. Porcentagens relativas dos componentes voláteis da cultivar Tommy Atkins do Estado de São Paulo ..	71
Tabela 08. Porcentagens relativas dos componentes voláteis da cultivar Keitt do Estado de São Paulo	73
Tabela 09. Ions majoritários provenientes da fragmentação de alguns compostos voláteis de manga por espectrometria de massa	76

Tabela 10. Índices de Kovats de alguns compostos voláteis encontrados em manga	77
Tabela 11. Fórmulas estruturais dos compostos identificados	78
Tabela 12. Diferenças entre as cultivares Haden, Tommy Atkins e Keitt	97
Tabela 13. Resultados do teste triangular aplicado ao aroma de manga para a seleção dos juizes	100
Tabela 14. Termos usados para a descrição do aroma de manga	100
Tabela 15. Termos usados pelos juizes para a descrição do sabor de manga	101
Tabela 16. Análise descritiva quantitativa do aroma de manga	102
Tabela 17. Análise descritiva quantitativa do sabor de manga	102
Tabela 18. Análise dos componentes principais do aroma de manga	107
Tabela 19. Análise dos componentes principais do sabor de manga	108

Tabela 20. Resultados do teste de preferencia para manga	110
Tabela 21. Ions majoritários provenientes por fragmentação em espectrometria de massa de alguns compostos voláteis de mamão	113
Tabela 22. Fórmulas estruturais dos compostos identificados .	114
Tabela 23. Índices de Kovats de alguns compostos voláteis encontrados em mamão	116
Tabela 24. Porcentagens relativas dos componentes voláteis da cultivar Formosa	133
Tabela 25. Porcentagens relativas dos componentes voláteis da cultivar Solo da Bahia	138
Tabela 26. Porcentagens relativas dos componentes voláteis da cultivar Solo do Pará	140
Tabela 27. Comparação dos teores dos compostos identifi- cados no mamão, em relação à cultivar e região geográfica	143
Tabela 28. Resultados do teste triangular aplicado ao aroma de mamão para a seleção dos juizes	148

Tabela 29. Termos usados para a descrição do aroma de	
mamão	148
Tabela 30. Termos usados pelos juizes para a descrição do	
sabor de mamão	149
Tabela 31. Análise descritiva quantitativa do aroma de	
mamão	150
Tabela 32. Análise descritiva quantitativa do sabor de	
mamão	150
Tabela 33. Análise dos componentes principais do aroma do	
mamão	154
Tabela 34. Análise dos componentes principais do sabor do	
mamão	157
Tabela 35. Resultados do teste de preferência para mamão	161

RESUMO

Os componentes voláteis de três cultivares de manga (Haden, Tommy Atkins e Keitt) procedentes do Estado de São Paulo foram isolados por enriquecimento dos vapores do "headspace" em Porapak Q e separados por cromatografia gasosa de alta resolução. Foram detectados 52 componentes voláteis da Haden e da Tommy Atkins e 32 da cultivar Keitt. Alguns componentes voláteis foram identificados por cromatografia gasosa-espectrometria de massa; os hidrocarbonetos monoterpênicos dominaram a amostra. Car-3-eno foi o componente majoritário das cultivares Haden e Keitt (85%), enquanto a Tommy Atkins mostrou maior abundância relativa de dois componentes, car-3-eno (60%) e α -pineno (25%). Os três lotes estudados apresentaram uma grande homogeneidade na sua composição de voláteis, não havendo diferenças significativas ao nível de 5%.

As características sensoriais do aroma e do sabor das três cultivares foram estudadas por análise descritiva quantitativa e os dados foram analisados por análise de variância e análise de componentes principais. A cultivar Haden, a mais preferida, apresentou um aroma mais característico, mais perfumado e mais doce. Seu sabor foi também mais doce e característico. A cultivar Keitt apresentou sabor mais ácido. A cultivar Tommy Atkins, a menos preferida, apresentou um aroma e sabor descritos como aguado.

Foram investigados, também, os compostos voláteis de duas cultivares de mamão (Solo e Formosa) de uma mesma região geográ-

fica (Bahia) e de uma mesma cultivar (Solo) procedente de duas regiões geográficas (Bahia e Pará). A cultivar Solo apresentou uma alta porcentagem de linalool (até 93%) e, com exceção de uma amostra, o segundo componente mais abundante foi o óxido trans de linalool. Os três lotes estudados da cultivar Formosa da mesma procedência apresentaram grande variabilidade. Esta cultivar, geralmente, apresentou uma proporção maior do óxido cis (então o componente majoritário) e o segundo componente mais abundante foi o linalool. Os ésteres butanoato, crotonato e hexanoato de metila variaram muito em suas porcentagens relativas, atingindo em alguns cromatogramas uma proporção relativa muito alta (até 97%).

A análise descritiva quantitativa mostrou que a cultivar Solo teve um aroma mais típico, com notas de flor e sabor mais doce com notas de néctar. A cultivar Formosa apresentou um aroma com maior nota de verde, sabor mais amargo e mais aguado, com notas de verde. A cultivar Solo foi a mais preferida a um nível de 5% de significância.

A composição dos voláteis da cultivar Solo, procedente da Bahia e do Pará, praticamente não diferiu, com exceção do butanoato de metila, que apresentou até 18% em um dos cromatogramas do Solo da Bahia. A análise descritiva quantitativa mostrou que não houve diferença significativa entre o aroma do mamão Solo procedente das duas diferentes regiões geográficas. O sabor do Solo do Pará, no entanto, foi considerado mais doce. Pelo teste de preferência, a equipe não treinada não mostrou preferência por qualquer uma das duas amostras.

SUMMARY

The volatile components of three mango cultivars (Haden, Tommy Atkins and Keitt), from the State of São Paulo, were isolated by headspace vapor enrichment on Porapak Q and separated by high resolution gas chromatography. Fifty-two components were detected in the cultivars Haden and Tommy Atkins and 32 in the cultivar Keitt. Some volatiles were identified by gas chromatography-mass spectrometry; the monoterpene hydrocarbons predominated. Car-3-eno was the major component of the cultivars Haden and Keitt (85%), while the Tommy Atkins mango exhibited greater relative abundance of two constituents, car-3-eno (60%) and α -pineno (25%). Samples of the same cultivar demonstrated great homogeneity, no statistically significant difference being observed among the three lots analysed for each cultivar.

The sensory characteristics in aroma and in flavor of the three cultivars were studied using quantitative descriptive analysis as well as analysis of the principal component. The cultivar Haden presented a more characteristic aroma, was more fragrant and sweeter. Its flavor was also more sweet and characteristic. The cultivar Keitt presented a more acid flavor. The Tommy Atkins mango was described as "lacking aroma and flavor". The cultivar Haden was more preferred and the Tommy Atkins less preferred.

The volatile components of two papaya cultivars (Solo and Formosa) from the same geographic region (Bahia) and of the same cultivar (Solo) from two geographic regions (Bahia and Pará) were

also investigated. The cultivar Solo presented high percentage of linalool (up to 93%); with the exception of one sample, the second most abundant constituent was trans linalool oxide. The three lots analysed for each cultivar from the same geographic location showed great variability; however, some marked differences between cultivars could be observed. This cultivar, generally, presented a greater proportion of the cis oxide (thus the major component) and the second most abundant component was linalool. The esters methyl butanoate, crotonate and hexanoate varied markedly in their relative percentages, reaching in some chromatograms a very high relative proportion (up to 97%).

The quantitative descriptive analysis showed that the cultivar Solo had a more typical aroma with flower note and a more sweet flavor with nectar note. The cultivar Formosa presented an aroma with more green note and more bitter and bland flavor with green note. The cultivar Solo was preferred at 5% level of significance.

The volatile composition of the cultivar Solo from Bahia and from Pará practically did not differ (with the exception of methyl butanoate which reached 18% in one of the chromatograms of Solo from Bahia). The quantitative descriptive analysis also showed no significant difference in the aroma of Solo papaya from two different states. The flavor of Solo from Pará, however, was considered more sweet. Through the preference test, the untrained panel did not demonstrate preference for any one of the papayas from different origin.

1 - INTRODUÇÃO

A exportação de frutas tropicais tende a crescer. De acordo com a Associação Nacional dos Hortifrutigranjeiros (HORTINEXA), o Brasil partiu de uma exportação de 5,3 milhões de dólares em 1982 para atingir 18,5 milhões de dólares em 1988, o que significou um incremento da ordem de 349%. O principal comprador é a Europa, responsável pela importação de 70% das frutas brasileiras comercializadas no exterior.

A manga (*Mangífera indica* L.) é uma das principais frutas comercializadas no Brasil. No ano de 1989, foram vendidas na CEA-SA de São Paulo cerca de 3500 toneladas da fruta (CEAGESP, 1990). Quanto à exportação, ela é a quinta fruta mais exportada, com 5500 toneladas vendidas e receita de 3300 milhões de dólares no ano de 1989 (Folha de São Paulo, 1990). No final de 1990, o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos autorizou a importação de mangas do Brasil, que tinha metas de colocar no mercado norte-americano 4000 toneladas da fruta no ano de 1991. As variedades escolhidas para exportação foram a Haden, Tommy Atkins e Keitt (Hortinexa, 1989).

O mamão (*Carica papaya* L.) é uma fruta muito popular no Brasil. Foram comercializadas na CEASA de São Paulo, de janeiro a dezembro de 1989, 2000 toneladas de mamão Formosa e 6000 da cultivar Solo (CEAGESP, 1990). Foram exportadas 4000 toneladas do mamão Solo em 1988 (HORTINEXA, 1989). A principal região produtora de mamão atualmente é o extremo sul da Bahia. Foram procedentes dessa região, 1300 toneladas do mamão Formosa e 3000 tonela-

das do Solo comercializadas na CEASA de São Paulo em 1989 (CEA-
GESP, 1990).

O sabor é uma sensação complexa que é principalmente uma resposta integrada às sensações do gosto e do aroma. A sensação do gosto é devida aos componentes não voláteis que são basicamente descritos como doce, salgado, azedo e amargo. A sensação do aroma, no entanto, é mais complexa, pois podemos discriminar entre milhares de componentes. O sabor característico dos alimentos é devido à presença dos compostos voláteis.

A literatura tem evidenciado grandes diferenças entre os componentes voláteis do sabor entre cultivares e entre diferentes regiões geográficas, tanto na manga (Engel e Tress, 1983; MacLeod e Pieris, 1984; Idstein e Schreier, 1985) como no mamão (Flath et al., 1977; MacLeod e Pieris, 1983; Flath et al., 1990).

O presente trabalho tem como objetivos:

- 1 -investigar os componentes voláteis de três cultivares de manga (Haden, Tommy Atkins e Keitt) do Estado de São Paulo,
- 2 -verificar as diferenças sensoriais do aroma e do sabor entre as três cultivares,
- 3 -investigar os componentes voláteis das cultivares de mamão, Solo e Formosa, procedentes da Bahia,
- 4 -verificar as diferenças sensoriais do aroma e do sabor entre as duas cultivares,
- 5 -comparar os componentes voláteis da cultivar Solo procedente de duas regiões geográficas (Norte e Nordeste),
- 6 -verificar as diferenças sensoriais do aroma e do sabor de uma mesma cultivar (Solo) procedente de duas regiões geográficas (Norte e Nordeste).

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Desenvolvimento da Pesquisa do Sabor

O sabor geralmente envolve um número muito grande de constituintes orgânicos de diferentes estruturas químicas e propriedades, em concentrações relativas muito diferentes e em níveis extremamente diminutos. Além disso, são compostos termo-lábeis, isto é, qualquer aumento de temperatura pode causar rearranjos, ciclizações, dentre outras modificações. A pesquisa do sabor, portanto, é extremamente complexa, requerendo instrumentação moderna e sofisticada.

As etapas básicas da pesquisa do sabor são: 1) o isolamento dos voláteis; 2) a separação por cromatografia gasosa; 3) a identificação por espectrometria de massa e 4) a avaliação sensorial e a correlação com a composição química.

2.1.1 - Métodos de isolamento

Em 1969, Weurman discutiu a diferença de opiniões vigente entre os pesquisadores, sobre qual abordagem na pesquisa do sabor seria a mais correta: a análise total ou a análise do "headspace". A primeira estuda todos os componentes voláteis do alimento, enquanto a segunda estuda apenas os componentes do vapor, em equilíbrio sobre o produto, dentro de um sistema fechado. Weurman

salientou que as duas abordagens tinham méritos específicos, bem como suas falhas e limitações. Nenhuma delas, isoladamente, ou mesmo quando consideradas juntas, poderiam resolver todos os problemas da pesquisa do sabor, pois há três aspectos básicos do aroma em alimentos.

O primeiro aspecto seria a composição qualitativa e quantitativa dos componentes voláteis do próprio alimento, o que requer a aplicação da análise total, formando a base da compreensão do aroma de um produto. O segundo, seria a composição do vapor sobre e em equilíbrio com o alimento, como é observado por nosso senso de olfato e estudado qualitativamente, quantitativamente e sensorialmente pelos pesquisadores, favorecendo a análise direta do vapor do "headspace". Finalmente, o terceiro aspecto compreenderia o estado físico e a distribuição dos componentes voláteis no alimento, o qual pode ser considerado a causa efetiva do aroma final, pois relaciona a composição dos voláteis sobre o produto à composição total dos seus voláteis. A mistura complexa dos voláteis em dois alimentos diferentes poderia ser a mesma, qualitativa e quantitativamente, mas os aromas percebidos poderiam ser distintos. A diferença, nesse caso, seria causada pelos vários graus nos quais os voláteis estariam dissolvidos na fase lipídica ou aquosa do alimento.

2.1.1.1 - Análise total

Geralmente, alguma espécie de destilação é o procedimento usado para o isolamento do material volátil de um alimento, ou

seja, destilação simples, a vapor ou destilação fracionada, que podem ser conduzidas a pressão atmosférica ou reduzida. De acordo com as observações de Teranishi et al. (1971), regras específicas para selecionar o melhor procedimento de destilação não podem ser dadas, já que cada amostra deve ser avaliada individualmente. Em geral, destilação a vácuo tende a diminuir a possibilidade de degradação térmica. Destilação a vapor também minimiza o período de super-aquecimento, já que a destilação pode ser feita até que todos os voláteis do aroma tenham sido removidos sem mudar o volume do líquido no balão de destilação.

Algumas precauções de bom senso devem ser observadas. Se há interesse em estudar o aroma do alimento fresco, destilação a pressão atmosférica deve ser evitada e toda precaução deve ser tomada para assegurar que a fase de isolamento não introduza mudanças pelo calor e também artefatos provenientes, por exemplo, de solventes ou de vidrarias. Deve-se observar após cada etapa se o aroma original está sendo mantido. A solução aquosa diluída, contendo os voláteis após o término da destilação, deve ser concentrada.

O procedimento mais usado pelos pesquisadores tem sido extração por solvente e, algumas vezes, crio-concentração. A adsorção em carvão ativo também foi bastante usada (já que não é desativado por água e tem grande capacidade para adsorver compostos orgânicos) até que foram constatadas mudanças na composição dos voláteis (Weurman, 1969).

O sistema de destilação e extração simultâneas desenvolvido por Nickerson e Likens (1969), trouxe a vantagem do uso de peque-

nas quantidades de solvente orgânico, minimizando a possibilidade de introdução de artefatos e reduzindo o tempo total do processo para uma hora. Este sistema tem sido a unidade empregada atualmente, às vezes com algumas modificações (Flath e Forrey, 1977; MacLeod e Caves, 1975).

2.1.1.2 - Análise do "headspace"

A análise direta do vapor do "headspace" refere-se à retirada do vapor, em equilíbrio com a amostra em um sistema fechado e a uma determinada temperatura, por uma seringa do tipo "gas-tight" e sua imediata introdução no cromatógrafo. Esta técnica apresenta algumas vantagens inerentes, ou seja, é usada uma quantidade relativamente menor e há pouco manuseio da amostra (o que reduz a possibilidade de introdução de artefatos) e, mais importante, os componentes do "headspace" estão presentes em concentrações tais como são percebidos pelo olfato. Porém, importantes contribuintes ao sabor, com alto ponto de ebulição e presentes em quantidades traços no "headspace", podem não ser detectados pela técnica analítica.

Estes componentes, em traços, passaram a ser observados quando os voláteis do "headspace" foram concentrados. Para isso, geralmente, tem sido usado um fluxo de nitrogênio purificado para levar os voláteis a algum tipo de sistema de coleta. O sistema mais simples empregava uma serpentina mergulhada em nitrogênio líquido. A manipulação de grande volume do vapor do "headspace" levava sempre à condensação de quantidade substancial de água na

armadilha. A água não contribui para o aroma e pode ser considerada como o principal contaminante que deve ser eliminado (Flath et al., 1967; Morgan et al., 1964). Outros pesquisadores utilizavam um tubo contendo carvão ativo para a adsorção dos voláteis do "headspace" (Mattei, 1973; Wickremasinghe et al. 1973). Esta técnica, mais tarde, foi abandonada por trazer modificações na composição do "headspace", devido à oxidação de alguns compostos, seletividade de adsorção e/ou desorção incompleta. Polímeros porosos foram introduzidos para o enriquecimento do vapor do "headspace" por volta de 1971.

Enquanto em análise total praticamente não houve avanços após a introdução do aparelho de Nickerson e Likens, na análise do "headspace" obervou-se um grande desenvolvimento desde a primeira utilização dos polímeros porosos. Seguiram-se anos de pesquisa sobre as propriedades dos diferentes adsorventes, Tenax, Chromosorb e Porapak até finalmente se conseguir uma composição que refletisse a da amostra em equilíbrio em um sistema fechado. A técnica passou a ser denominada de "dynamic headspace" e tem aplicação especial em estudos sequenciais de maturação e nos de emanações voláteis de frutas intactas, já que apresenta a vantagem de não destruir a amostra.

2.1.2 - Cromatografia gasosa

Desde a introdução do cromatógrafo a gas e de técnicas sofisticadas como o acoplamento do cromatógrafo com o espectrometro de massa, assistiu-se a uma atividade crescente de pesquisas so-

bre a composição de voláteis em alimentos. Os pesquisadores que estudavam o sabor de alimentos tiveram uma grande participação em muitos dos desenvolvimentos em cromatografia gasosa e isto ocorreu porque a metodologia existente era frequentemente inadequada às suas pesquisas.

Houve uma evolução significativa em cromatografia gasosa com o advento das colunas capilares de sílica fundida, que permitem separações rápidas de misturas complexas consistindo de centenas de componentes.

Essa evolução passou por quatro gerações de colunas: as empacotadas, as capilares de aço inoxidável, as capilares de vidro, para se chegar a essas colunas de grande poder de resolução que atingem até 250000 pratos teóricos. Apresentam também menor velocidade de sangramento e permitem operações à temperaturas próximas do limite da fase superior da fase líquida.

As vantagens da programação a altas temperaturas são óbvias. O tempo de análise pode ser diminuído apreciavelmente e os componentes de maior ponto de ebulição são liberados no detector a temperaturas maiores, resultando em picos mais estreitos e mais altos, proporcionando maior sensibilidade.

Devido à sua flexibilidade, as colunas de sílica fundida podem ser inseridas no detector do cromatógrafo. Em instrumentos antigos, conexões de tubos de aço inoxidável ficavam em contato com os solutos, possibilitando transformações químicas catalizadas por metal e alargamento de bandas extra-coluna.

Foi necessário aperfeiçoar os sistemas de introdução de amostras nessas colunas de diâmetros extremamente finos (0,20 mm

de diâmetro interno) e todas essas transformações culminaram no que é chamada hoje de cromatografia gasosa de alta resolução.

Os injetores foram aprimorados e além da técnica normal de "split" para a introdução de amostras concentradas, Grob (1981) desenvolveu uma técnica de "splitless" para a análise de traços e a técnica de "cold on-column" para amostras termo-lábeis (Grob e Grob, 1978).

A técnica de "split" divide o fluxo do gás de arraste antes da coluna. Geralmente a amostra é dividida na proporção de 1:100, ou seja, apenas uma parte da amostra entra na coluna, enquanto a restante é descartada. Tais injetores devem possuir alta linearidade de "split" pois, ao contrário, ocorreria discriminação de componentes de alto ponto de ebulição ou vice-versa. A divisão permite um alto fluxo de gás no injetor, limpando-o continuamente, e ao mesmo tempo um fluxo restrito na coluna. Tais condições possibilitam a introdução de quantidades mínimas de amostra de uma maneira altamente reprodutível.

Injeções tipo "splitless" usam o mesmo injetor, porém com a saída do gás fechada enquanto a amostra é introduzida na coluna. Este período é chamado "splitless", após o qual a válvula é acionada automaticamente e a divisão do fluxo então ocorre. O injetor é "lavado" com alto fluxo do gás puro e quaisquer vestígios do solvente são descartados rapidamente. Devido ao baixo fluxo do gás no injetor durante o período "splitless", as bandas podem se alargar por difusão. Injeções "splitless", muitas vezes, fazem uso do chamado efeito do solvente para focalizar o soluto no início da coluna cromatográfica. O uso de uma temperatura na coluna

de pelo menos 20°C abaixo do ponto de ebulição do solvente, cria condições para a sua condensação. As moléculas do soluto não podem ultrapassar esta zona de condensação e permanecem junto com o solvente, que é continuamente evaporado pelo fluxo do gás de arraste até a sua completa evaporação. Todos os solutos são então liberados de uma só vez, para dar início ao processo cromatográfico.

Injeções "on-column" evitam o uso da vaporização rápida do soluto no injetor. A amostra é colocada diretamente no início da coluna cromatográfica por meio de uma seringa especial com agulha de sílica fundida. A flexibilidade da coluna permite que a sua entrada fique exposta à temperatura ambiente, fora do forno cromatográfico durante a injeção. O início da coluna é novamente inserido no forno, para ficar sob completo controle termostático.

2.1.3 - Identificação

A combinação do aperfeiçoamento nas separações dos componentes de misturas complexas e a substituição da difícil interface entre o cromatógrafo gasoso e o espectrometro de massa pela simples introdução do final das colunas de sílica fundida diretamente na fonte de íons, facilitou a identificação dos compostos, especialmente daqueles presentes em quantidades traços. Os computadores revolucionaram a técnica de cromatografia gasosa-espectrometria de massa; os sistemas relativamente simples de manuseio de dados evoluíram para sistemas poderosos e sofisticados capazes de adquirir vários espectros de massa por segundo de um ou mais ins-

trumentos, ajudando a interpretação pela eficiência dos modernos programas de "library search" e controlando todos os aspectos do desempenho do instrumento.

Os dados de retenção, especialmente os índices de Kovats, podem ser aplicados com sucesso, em conjunto com as informações do espectro de massa para confirmar a identidade de um composto desconhecido.

As técnicas modernas fornecem a possibilidade de se obter grande quantidade de informações da amostra em um tempo curto. A pronta disponibilidade dos computadores facilitou o uso de técnicas matemáticas, tanto para o manuseio dos dados como para a sua interpretação. Técnicas estatísticas sofisticadas, como análise multivariada, tem sido usadas para interpretar os dados analíticos e sensoriais, com relativa facilidade, através de "softwares" estatísticos como o SAS, Genstat, etc.

2.2 - Componentes Voláteis da Manga

A revisão da literatura mostrou uma grande variação dos componentes voláteis de manga, de acordo com a cultivar e a região geográfica.

A tabela 1 mostra essa grande variação e salienta as diferenças entre cultivares, mesmo em relação aos componentes majoritários. A tabela 2 mostra os componentes já detectados em manga.

El Baki et al., (1981) iniciaram os estudos sobre os componentes voláteis de manga, analisando três variedades do Egito, Zebda, Pairy e Baladi, por destilação à vácuo seguida por extra-

Tabela 1. Composição de compostos voláteis de diferentes cultivares de manga.

Cultivares/ Referência	Procedência	Método de isolamento	Componente volátil majoritário	Outros componentes voláteis
Baladi			ésteres e limoneno	26,28,29,30 ou 31,33,37,77,152,160,225,227,236 ^a
Izba			compostos carbonílicos terpenos oxigenados	26,28,29,30 ou 31,33,37,77,152,160,225,227,236 ^a
Paify/ El-Baki et al. (1981)	Egito		-----	26,28,29,30 ou 31,33,77,152,160,225,227,236 ^a
Baladi		SDE	limoneno (40 ppm)	1,2,12,14,16,18,26,27,28,29,30,31,32,42,43,44,45, 46,47,48,49,50,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86, 87,88,89,90,91,93,95,96,107,108,109,110,111,145, 146,147,175,177,192,195,211,212,213,214,215,216, 217,218,219,220,221,222,225,226,228,229,230,231 232,233,234,235,248,262,263,270,271,272,273,274 275,276,277
Alphonso/ Engle Tress (1983)		SDE	α-terpineno (19 ppm)	1,2,12,14,16,18,26,27,28,29,30,31,32,42,43,45,77, 79,84,85,86,87,88,90,91,92,94,95,96,97,98,99,100, 101,102,103,104,105,106,107,112,142,143,144,146, 147,149,150,151,176,178,179,192,195,200,211,212, 213,214,215,216,217,218,219,220,221,222,225,227, 248,257,260,262,263,264,270,271,272,273,274,275, 276,277
Alphonso/ Iolstein & Schreier (1985)	Índia	SDE	(Z) e (E) α-terpi- nenos-44 e 3mg/kg 2,5-dimetil-40H- 3(2H)-furanona- 2mg/kg	2,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24, 25,26,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,40,42,43,44, 63,75,77,79,87,88,89,91,92,93,95,96,100,101,104, 113,114,115,116,117,118,119,120,121,122,123,124, 125,126,127,130,141,142,143,149,150,152,153,154, 155,156,157,158,159,160,161,162,163,164,165,166, 167,168,169,175,180,181,182,183,184,186,187,188, 189,190,191,192,193,194,196,198,199,200,211,212, 213,216,217,218,219,220,222,223,224,227,237,238, 239,240,241,242,243,244,245,246,247,248,249,250, 251,252,253,254,255,256,264,265,266,270,271,272, 273,274,275,276,277,278,279,280,281
Não especifi- cada/MacLeod & De Trocoris (1982)	Venezuela	SDE	car-3-eno -26% 15,9 µg/kg	2,3,4,5,6,7,8,26,29,30,34,36,38,39,40,42,43,51, 52,61,147,149,150,167,190,194
Não especifi- cada/Sakho et al. (1985)	Senegal	SDE e adsorção em Tenax	eremofileno - 17% por SDE e 30% por Tenax	2,26,27,28,29,30,32,33,34,36,38,39,40,41,42,43, 44,45,46,50,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,79,82, 83,84,85,86,89,107,142,147,149,167,169,177,178, 190,195,196,197,198,204,219,220,222,225,227,258, 259,260,261,265,266,270,272,273,276,277,282

Jaffna		SDE	cis- β -ocimeno 38% -95 μ g/kg	2,5,25,26,27,28,29,30,32,40,41,42,43,45,46,47,50, 67,76,77,79,82,84,85,86,88,95,96,99,100,128,129, 130,142,150,161,179,185,194,199,219,220,221,225, 248,283
Willard		SDE	α -terpinoleno 35% -220 μ g/kg	2,5,8,12,14,15,16,17,18,26,27,28,29,30,32,34,40, 42,43,45,46,51,60,61,65,76,77,79,84,85,96,100, 130,174,183,219,220,248,264
Parrot/ McLeod & Pieris (1984)	Srilanka		α -terpinoleno 35% -220 μ g/kg	2,5,8,21 e/ou 22,26,27,28,29,30,31,32,34,40,42, 43,46,50,51,60,61,64,65,66,76,77,79,100,174,201, 220,227,248,264,267,273,277
Tommy Atkins			car-3-eno 60% -45 μ g/kg	2,21,22,26,27,28,29,32,33,34,35,38,39,40,42,43, 45,284
Keitt/MacLeod & Snyder (1985)	Florida	SDE	car-3-eno 76% -41 μ g/kg	2,26,28,29,32,34,38,39,40,42,43,45,69,70,131, 142,148,211,220
Kensington Pride (Bowen)/ Bartley & Schwede (1987)	Austrália	SDE e Tenax	butanoato de etila, 45% em Tenax e 21% por SDE e α -terpinoleno, 27% em Tenax e 55% por SDE	12,28,29,32,34,42,43,46,65,71,72,77,79,81,82,83, 83,88,92,95,96 ou 97,100,129,132,133,134,135,136, 137,202
Kensington Pride/MacLeod et al. (1988)	Flórida	SDE	α -terpinoleno 26% e butanoato de etila 17%	8,28,29,30,32,33,34,35,36,39,40,42,43,45,64,65, 69,71,73,74,76,77,79,81,82,83,84,85,86,87,133, 138,139,140,142,143,147,167,169,170,171,172,173, 201,203,204,205,206,207,208,209,210,211,219,220, 228 ou 229,267, 268,269

SDE: destilação-extração simultânea.
Componentes voláteis : ver Tabela 2.

Tabela 2. Compostos voláteis detectados em manga.

(1)benzeno, (2)tolueno, (3)octano, (4)dimetilciclohexano, (5)metilciclohexano, (6)metilpropenilbenzeno, (7)tricroetileno, (8)dimetilsulfeto, (9)undecano, (10)dodecano, (11)tridecano, (12)tetradecano, (13)pentadecano, (14)hexadecano, (15)heptadecano, (16)octadecano, (17)nonadecano, (18)eicosano, (19)heneicosano, (20)etilbenzeno, (21)p-xileno, (22)m-xileno, (23)o-xileno, (24)propil benzeno, (25)naftaleno, (26) α -pineno, (27) β -pineno, (28) β -mirceno, (29)limoneno, (30)(Z)-ocimeno, (31)(E)-ocimeno, (32)-terpinoleno, (33)canfeno, (34)car-3-eno, (35)sabineno, (36) δ -terpineno, (37) α -himentereno, (38) α -felandreno, (39) β -felandreno, (40)p-cimeno, (41)allocimeno, (42)humuleno, (43) β -cariofileno, (44) δ -cadineno, (45) α -copaeno, (46) α -gurjuneno, (47)germacreno D, (48)biciclogermacreno, (49) α -selineno, (50) γ -cadineno, (51) β -selineno, (52)valenceno, (53)isolongifoleno, (54) α -bergamoteno, (55)aromadendreno, (56) α -guaiano, (57)eremofileno, (58)alloaromadendreno, (59) δ -guaiano, (60) α -muuroleno, (61)dimetilestireno, (62)etilestireno, (63)8,8-dimetil-2-metileno-6-oxabicyclo-(3,2,1)-octano, (64)ciclohexano, (65) α -terpineno, (66) β -elemeno, (67)fenilacetoneitrila, (68)etilciclohexano, (69)1,1-dietoxietano, (70) α -fencheno, (71) α -tujeno, (72)2-metil-1-propenilbenzeno, (73)car-2-eno, (74)4-isopropenil-1-metilbenzeno, (75)butanoato de 2-feniletila, (76)butanoato de metila, (77)acetato de etila, (78)2-metilpropanoato de etila, (79)butanoato de etila, (80)3-metilbutanoato de etila, (81)hexanoato de etila, (82)octanoato de etila, (83)decanoato de etila, (84)dodecanoato de etila, (85)tetradecanoato de etila, (86)hexadecanoato de etila, (87)acetato de butila, (88)butanoato de butila, (89)hexanoato de butila, (90)acetato de isobutila, (91)butanoato de isobutila, (92)acetato de isoamila, (93)butanoato de isoamila, (94)acetato de hexila, (95)butanoato de hexila, (96)acetato de (Z)-3-hexenila, (97)acetato de (E)-3-hexenila, (98)acetato de (E)-2-hexenila, (99)propanoato de (Z)-3-hexenila, (100)butanoato de (Z)-3-hexenila, (101)acetato de 2-fenetila, (102)butanoato de 2-fenetila, (103)butanoato de (Z)-3-hexenila, (104)(E)-2-butenato de (Z)-3-hexenila, (105)pentenoato de (Z)-3-hexenila, (106)(E)-2-hexenoato de (Z)-3-hexenila, (107)3-hidroxi-butanoato de etila, (108)3-hidroxi-hexanoato de etila, (109)3-hidroxi-butanoato de butila, (110)3-hidroxi-butanoato de isobutila, (111)3-hidroxi-butanoato de isoamila, (112)3-hidroxi-butanoato de (Z)-3-hexenila, (113)formato de 3-metilbutila, (114)formato de (Z)-3-hexenila, (115)acetato de citronelila, (116) acetato de mentila, (117)acetato de linalila, (118)acetato de nerila, (119)metacrilato de etila, (120)metacrilato de butila, (121)butanoato de nerila, (122)butanoato de terpenil, (123)(E)-2-butenato de butila, (124)2-metilbutanoato de etila, (125)tiolato de butila, (126)fenilacetato

de etila, (127)benzoato de metila, (128)hexanoato de metila, (129)pentanoato de (Z)-3-hexenila, (130)hexanoato de (Z)-3-hexenila, (131)butenoato de etila^a, (132)2-propenoato de 1-metiletil, (133)2-butenato de etila, (134)1-metilpropanoato de butila, (135)butanoato de pentila, (136)2-metilpropanoato de 2-metilbutila, (137)octanoato de 3-metilbutila, (138)propanoato de etila, (139)formato de butila, (140)acetato de hexadecila, (141)acetato de 2-metilbutila, (142)hexanal, (143)(E)-2-hexenal, (144)hexenal^a, (145)(E)-2-nonenal, (146)(E,Z)-2,6-nonadienal, (147)furfural, (148)2-furfural, (149)benzaldeido, (150)fenilacetaldeido, (151) β -ciclocitral, (152)nonanal, (153)2-butenal, (154)3-metilbutanal, (155)2-(E)-pentenal, (156)2-metil-2-pentenal, (157)(E,E)-hexa-2,4-dienal, (158)heptanal, (159)(E,E)-hepta-2,4-dienal, (160)octanal, (161)(E,E)-nona-2,6-dienal, (162)(Z,E)-nona-2,6-dienal, (163)decanal, (164)dodecanal, (165)(E,Z)-nona-2,6-dienal, (166)3-furanocarboxaldeido, (167)5-metilfurfural, (168)neral, (169)geranial, (170)acetaldeido, (171)pentadecanal, (172)hexadecanal, (173)octadecanal, (174)acetona, (175)3-pentanona, (176)2-tricadenona, (177)damascenona, (178) β -ionona, (179)2-heptanona, (180)butanodiona, (181)3-hidroxibutan-2-ona, (182)2-metil butirolactona, (183)3-penten-2-ona, (184)3-hexanona, (185)2-pentanona, (186)3,5,5-trimetilciclohex-2-en-1-ona, (187)ciclohexanona, (188)3-heptanona, (189)3,7-dimetilocta-1,6-dien-4-ona, (190)acetofenona, (191)geranilacetona, (192)2,5-dimetil-4-metoxi-3(2H)-furanona, (193)2,5-dimetil-4-hidroxi-2H-furanona, (194)acetilfurano, (195)acetoina, (196)ácido acético, (197)ácido butírico, (198)ácido hexanoico, (199)ácido octanoico, (200)metiltiofenaldeido, (201)4-metilacetofenona, (202)3-metil-2-butanona, (203)pentano-2,3-diona, (204)2-acetilfurano, (205)5-butildidro-3H-furan-2-ona, (206)2,6-di-t-butil-4-etil-fenol^b, (207)metilcetona, (208)diidro-5-hexil-3H-furan-2-ona, (209)6-pentil-tetraidro-2H-piran-2-ona, (210)diidro-5-octil-3H-furan-2-ona, (211)1-butanol, (212)2-butanol, (213)2-metilpropan-1-ol, (214)3-metil-2-buten-1-ol, (215)2-metil-3-buten-2-ol, (216)1-pentanol, (217)2-pentanol, (218)3-metilbutan-1-ol, (219)1-hexanol, (220)(Z)-3-hexen-1-ol, (221)(E)-3-hexen-1-ol, (222)(E)-2-hexen-1-ol, (223) δ -heptalactona, (224) δ -metil-5-hepten-2-ona, (225) α -terpineol, (226) β -terpineol, (227)linalool, (228)(Z)-carveol, (229)(E)-carveol, (230)globulol, (231)viridiflorol, (232)cubenol, (233) α -cadinol, (234) β -cadinol, (235)selin-11-en-4-ol, (236)citronelol, (237)3-pentanol, (238)(Z)-pent-2-en-1-ol, (239)1-penten-3-ol, (240)hexan-3-ol, (241)2-etil-hexan-1-ol, (242)1-octanol, (243)2,7-dimetiloctan-1-ol, (244)1-decanol, (245)1-dodecanol, (246)1-tetradecanol, (247)1-pentadecanol, (248)hexadecanol, (249)1-heptadecanol, (250)1-octadecanol, (251)álcool tetráidrofurfuril, (252)geraniol, (253)mentol, (254)diidrocarveol, (255)1,8-cineol, (256)fenol, (257)4-vinil-te-

no1, (258)álcool furfuril, (259)álcool benzílico, (260)2-feniletanol, (261)2-acetilpirol, (262)epóxidos I e II de humuleno, (263)epóxido de cariofileno, (264)benzotiazol, (265)óxido-cis de linalool, (266)óxido-trans de linalool, (267)p-cimên-8-ol, (268)2-metilbutan-1-ol, (269)etanol, (270)γ-butirolactona, (271)γ-pentalactona, (272) γ-hexalactona, (273)γ-octalactona, (274)δ-octalactona, (275)γ-nonolactona, (276)γ-decalactona, (277)δ-decalactona, (278)δ-hexalactona, (279)δ-nonolactona, (280)(Z)-jasmolactona, (281)γ-dodecalactona, (282)diidroac-tiníolida, (283)butenoato de vinila, (284)acetato de sabinila^b, (285)1-metil-4-(1-metiletenil)-benzeno

^aA posição da dupla ligação não foi determinada.

^bReconhecido como contaminante.

ção e separação dos componentes voláteis em coluna empacotada. Identificaram 11 componentes majoritários nas três variedades apenas por comparação do tempo de retenção com padrões, e os compostos dominantes foram designados como canfeno, mirceno, limoneno, ocimeno, linalol, citronelol e α -terpineol. A manga Zebda, considerada uma das melhores variedades de manga egípcia pelo seu excelente sabor, apresentou teores relativamente elevados de terpenos oxigenados e de compostos carbonílicos. Por outro lado, a manga Baladi, possuindo um aroma forte "de fruta", apresentou um teor alto de ésteres, limoneno e ácidos. A manga Pairy, de gosto pouco pronunciado e aroma fraco, caracterizou-se por quantidades relativamente elevadas de açúcares.

A variedade Baladi e Alphonso, mangas originárias da Índia, mas produzidas no Egito, foram objetos de uma investigação detalhada por Engel e Tressl (1983), que usaram destilação-extração-simultânea para o isolamento dos voláteis e cromatografia sólido-líquida para a separação da mistura complexa em frações de acordo com a polaridade. A separação cromatográfica final foi realizada em coluna capilar de vidro, o que permitiu a caracterização de 114 componentes por espectrometria de massa, dos quais 85 foram identificados pela primeira vez em manga.

Foram observadas diferenças marcantes, tanto qualitativa como quantitativamente, entre as duas variedades. Os hidrocarbonetos β -mirceno e Z-ocimeno, relatados anteriormente por Gholap e Bandyopadhyay (1977) como responsáveis pelo aroma verde das mangas, estavam presentes em ambas as variedades no mesmo intervalo de concentração. Por outro lado, limoneno foi o principal compo-

nente (40 ppm) da manga Baladi, enquanto a manga Alphonso tinha apenas 300 ppb. Os sesquiterpenos, α -gurjeno, germacreno D, biciclogermacreno, γ - e δ -cadineno e α -selineno foram identificados pela primeira vez em manga, mas apenas na variedade "Baladi". De acordo com relações biogenéticas e possíveis transformações desses hidrocarbonetos, os autores detectaram também os sesquiterpenóides oxigenados correspondentes, globulol, viridiflorol, cubenol, α - e δ -cadinol e selin-11-en-4-ol nesta variedade. Houve grande diferença também na fração dos ésteres. A manga Baladi continha a série completa dos ésteres etílicos de ácidos graxos com número par de átomos de carbono, de C₂ à C₁₆, em quantidades relativamente altas. Estes ésteres, ou não foram detectados ou o foram apenas em traços na manga Alphonso. Em compensação, os ésteres (E)-2-butenato e (E)-2-hexenoato de (Z)-3-hexenila e alguns outros ésteres de ácidos insaturados foram constituintes característicos da manga Alphonso.

Uma diferença decisiva entre as duas variedades pesquisadas foi em relação aos produtos de oxidação de lipídeos. A manga Alphonso tinha grandes quantidades de aldeídos C₆ (hexanal, (E)-2-hexenal) e álcoois C₆ (1-hexanol, (Z)-3, (E)-3 e (E)-2-hexenol). Estes componentes não estavam presentes ou foram detectados apenas em traços na manga Baladi, na qual foram maiores as quantidades de aldeídos insaturados C₉, (E)-2-nonenal e (E,Z)-2,6 nonadienal, os quais pertencem a outro grupo de produtos de degradação de lipídeos. 4-Metoxi-2-5-dimetil-3-(2H)-furanona, detectada previamente na manga enlatada (Hunter *et al.*, 1974) estava presente em ambas as variedades. O composto hidroxí correspondente,

2,5 dimetil-4-hidroxi-3 (2 H)-furanona, identificado anteriormente como constituinte de manga (Pickenhagen et al., 1981) não foi detectado.

Engel e Tressl (1983) afirmaram que nenhum componente possuía isoladamente sabor característico de manga e que as grandes diferenças encontradas na composição dos voláteis podiam explicar as propriedades sensoriais das duas variedades. A manga Alphonso possui uma nota verde, de "fruta", dada pelo spectrum dos ésteres de (Z)-3-hexenila, enquanto a manga Baladi possui um aroma suave, como "caramelo", com notas de madeira, possivelmente devido aos ésteres 3-hidroxi típicos desta variedade, os ésteres 3-hidroxi-butanoato de butila, de isobutila e de isoamila.

Idstein e Schreier (1985) estudaram os componentes voláteis da manga Alphonso, procedente da Índia, através de destilação com alto vácuo e subsequente extração por solvente. O pré-fracionamento em sílica gel deu origem a três frações, que foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução (coluna capilar de sílica fundida e injeção "on column") e espectrometria de massa. Foram identificados 152 componentes, dos quais 70 foram relatados pela primeira vez como constituintes de manga. Noventa por cento de um conteúdo total de 57 mg/kg de polpa fresca consistiram de hidrocarbonetos mono e sesquiterpenicos. Qualitativamente, com 46 destas substâncias identificadas, os autores ponderaram que tais compostos deveriam dar uma importante contribuição à complexa composição do aroma. Os hidrocarbonetos monoterpênicos consistiram principalmente de (Z) e (E) ocímenos; car-3-eno ocorreu apenas em traços.

A maioria dos ésteres identificados consistiu de acetatos, butanoatos, ou então de ésteres etílicos ou butílicos. Além dos vários ésteres terpenicos identificados pela primeira vez em manga (acetatos e butanoatos do mentol, do linalool, do citronelol e do α -terpineol), foram identificados também dois formiatos, compostos raramente encontrados na natureza. Os ésteres dos ácidos de cadeia ramificada compreenderam os ésteres saturados e insaturados com resíduos isobutila e 2-metil butila (tiglato).

A presença característica dos ésteres de (Z)-hex-3-enila e a ausência de certos ésteres etílicos relatados por Engel e Tressl (1983) na cultivar Alphonso, proveniente do Egito, foram confirmadas neste trabalho.

Os compostos carbonílicos apresentaram-se em níveis menores de 50 ug/kg da polpa. Uma série de produtos da peroxidação de lipídeos foram identificados, com (E,Z) nona-2,6, dienal como composto majoritário. O maior constituinte do grupo das cetonas foi 2,5 dimetil 4-hidroxi-3(2H) furanona e em quantidade muito maior do que na cultivar de Israel (Pickenhagen *et al.*, 1981). Foi observado também outro grupo de cetonas, os norcarotenóides, que são produtos de biodegradação dos carotenóides. Foi detectada pela primeira vez a cetona 3,7 dimetil-octa 1,6 dien-4-ona.

Dentre os álcoois, foram identificados voláteis como butan-1-ol, 2 Metil propan-1-ol, 3 Metil butan-1-ol e álcoois insaturados C₅ e C₆. Além disso, vários terpenos álcoois de diferentes estados de oxidação foram encontrados. Além do bem conhecido linalool, compostos saturados como o mentol ou 2,7 dimetil octan-1-ol foram encontrados pela primeira vez como constituintes de manga.

Foi detectada a serie mais abrangente de lactonas encontrada até hoje nos voláteis de plantas. Os autores comentaram que, mesmo em frutas como damasco, pêssego ou coco, nas quais as lactonas são constituintes chaves, tal complexidade de lactonas nunca foi encontrada. Entre as 14 γ - e δ -lactonas identificadas, cinco delas foram descritas pela primeira vez como constituintes de manga, incluindo (Z)-jasmolactona, já conhecida como constituinte do aroma de chá preto. O ácido livre correspondente, na sua configuração (Z) e (E), também foi encontrado em um estudo sobre ácidos voláteis de manga (Idstein *et al.*, 1985) confirmando o caminho biogenético postulado para lactona via seus hidroxí-ácidos (Tang *et al.*, 1968; Walker *et al.*, 1968).

MacLeod e de Troconis (1982) estudaram os componentes voláteis da manga venezuelana (cultivar não especificada) utilizando destilação-extração simultânea (Nickerson-Likens) para o isolamento dos voláteis, coluna empacotada de vidro para a separação por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (impacto de elétrons e ionização química) para a identificação. Os terpenos foram os compostos predominantes dentre os 38 componentes encontrados, perfazendo 68% do total dos voláteis. Os hidrocarbonetos monoterpênicos compreenderam 54%, e entre eles, car-3-eno foi o maior contribuinte (26%). Os hidrocarbonetos sesquiterpênicos constituíram aproximadamente 14%, dos quais β -selineno foi o maior contribuinte (8,7%). Os compostos importantes por sua concentração ou por sua qualidade de aroma foram α -pineno, car-3-eno, limoneno, γ -terpineno, α -humuleno, acetofenona, benzaldeído e dimetilestireno. α - e β -felandreno também foram encontrados.

Dois voláteis foram descritos como tendo "caráter significante de manga", car-3-eno e dimetilestireno.

Sakho et al., (1985) identificaram um número bastante grande de compostos sesquiterpênicos na manga africana. Usaram dois métodos para isolar os voláteis, destilação com arraste de vapor e concentração do "headspace" em Tenax. Fizeram uma pré-separação em coluna de sílica gel em quatro frações, posteriormente separadas em coluna capilar de vidro. Deram atenção especial aos compostos terpênicos, porque o isolado obtido do Tenax apresentou um aroma remanescente de manga e os compostos aí identificados apresentavam esqueletos terpênicos. Além disso, outros autores (MacLeod e de Troconis, 1982; Engel e Tressl, 1983) consideraram os compostos terpênicos os quantitativamente mais importantes. Car-3-eno, previamente encontrado como componente principal da manga venezuelana (MacLeod e de Troconis, 1982), também estava presente na manga africana a 3,6%. Ambos os extratos (obtidos por destilação e adsorção em Tenax) tiveram consideráveis quantidades (17% e 30%, respectivamente) de um hidrocarboneto sesquiterpênico identificado como eremofileno. Isolongifoleno foi identificado pela primeira vez como componente do aroma de manga ou de frutas em geral, mas poderia ser um artefato formado a partir de longifoleno. Foram encontrados também aromadendreno, aloaromadendreno, α -gurjuneno, sesquiterpenos tricitólicos que, de acordo com Engel e Tressl (1983), poderiam surgir do biciclogermacreno e são possíveis precursores dos álcoois sesquiterpênicos, ledol, viridiflorol, através de epóxidos. Um dimetilestireno e um isômero, etilestireno, também foram identificados.

A presença dos ésteres, dos ácidos e das lactonas foi comparável com os trabalhos anteriores (Bandyopadhyay e Gholap, 1973; Gholap e Bandyopadhyay, 1980) em relação à contribuição do metabolismo de lipídeos no desenvolvimento do aroma da fruta durante o amadurecimento. 3-Hidroxi-butanato (5% do extrato) foi considerado como um composto característico da variedade estudada, como também da variedade "Baladi", porém menos importante na variedade "Alphonso", estudadas por Engel e Tressl (1983). Os aldeídos C_6 e os álcoois previamente detectados na variedade "Alphonso", formados durante o esmagamento da maioria das frutas (Ericksson, 1979), e dependentes do sistema de enzimas presente e das condições de esmagamento (Kazeniak e Hall, 1979) também estavam presentes na manga africana. Alguns dos compostos isolados, β -ionona, os derivados do furano, acetilpirol, damascenona, dihidroactinoleto e os óxidos de linalool foram considerados artefatos formados durante o preparo da polpa ou durante a etapa de extração.

Os componentes voláteis de três cultivares de manga originária da Srilanka, Jaffna, Willard e Parrot foram investigados por MacLeod e Pieris (1984), por destilação-extração simultânea (Nickerson-Likens) e separação em coluna capilar de sílica fundida. Os terpenos foram os principais voláteis de todas as cultivares estudadas. Entretanto, dentro deste grupo de compostos, houve diferenças apreciáveis entre as cultivares. A manga Jaffna produziu principalmente cis- β -ocimeno (38%), e as outras variedades principalmente α -terpinoleno, em porcentagens similares (35%). O autor chamou a atenção para o fato de que aquelas cultivares que

não produziram α -terpinoleno como seu constituinte principal, ou o continham apenas como traços, ou não o produziram. Da mesma forma, as cultivares que não tinham cis- β -ocimeno como principal constituinte, ou o produziram em pequenas quantidades ou não o produziram. Car-3-eno foi produzido em quantidade relativamente alta pela manga Parrot (12%), mas não foi detectado na Jaffna. Levando em conta o aroma forte e característico dos hidrocarbonetos monoterpênicos, estas diferenças simples explicariam parcialmente as conhecidas diferenças de sabor entre as cultivares.

A manga Jaffna, cultivada ao norte da Srilanka e mais perto da Índia foi a única cultivar estudada que continha ou cis- β -ocimeno ou mirceno como seu maior constituinte, compostos que são característicos de alguns cultivares indianos. Mirceno não foi o componente maior de qualquer cultivar da Srilanka e não havia sido detectado na manga venezuelana.

Com relação aos sesquiterpenos, β -selineno apareceu em porcentagem relativamente alta na manga Parrot (14%), metade deste teor na Willard e não foi detectado na Jaffna. Por outro lado, a manga Jaffna foi a única que produziu o sesquiterpeno germacreno D (0,8%).

Embora os compostos não terpenóides fossem produzidos em quantidades bem menores, houve contudo diferenças apreciáveis entre as cultivares e que poderiam afetar o sabor, particularmente em relação aos ésteres. A manga Jaffna tinha 17 ésteres, compreendendo 16% dos voláteis da amostra, a Willard apenas 8 com contribuição de 6% e a Parrot apenas 4, contribuindo com 1,7%. Nenhum éster havia sido detectado também na manga venezuelana.

Os ésteres mais abundantes foram os insaturados (12,2% para a Jaffna), incluindo uma série de derivativos do cis hex-3-en-1-ol, de acetato a hexanoato, inclusive. Apenas a Jaffna produziu aldeídos (três). A alta porcentagem de aldeídos na manga venezuelana foi devida ao furfural. Dimetilestireno, que foi identificado na manga venezuelana em quantidade relativamente alta, também foi detectado na Willard e na Parrot, mas não na Jaffna. Na avaliação sensorial na saída da coluna, este composto foi descrito como tendo "qualidade de manga", mas α -copaeno e dodecanoato de etila foram também descritos como tendo caráter de manga.

MacLeod e Snyder (1985) estudaram os componentes voláteis de duas cultivares da Flórida, Tommy Atkins e Keitt, por destilação-extração simultânea e separação cromatográfica em colunas de sílica fundida. Estas cultivares deram uma surpreendente predominância de uma classe de compostos, os hidrocarbonetos monoterpênicos, perfazendo 90% dos voláteis totais. Ambas possuíam o mesmo constituinte, car-3-eno, como o volátil mais abundante, presente em concentração relativa muito alta. Entretanto, a Keitt produziu mais car-3-eno (76,4%) do que a Tommy Atkins (60,2%), mas a última produziu uma quantidade muito maior de α -pineno (22,2% contra 1,3%). Os autores não acreditaram que estas diferenças principais pudessem causar muita diferença no sabor.

Na avaliação sensorial do efluente cromatográfico, car-3-eno foi descrito como tendo "qualidade de manga". Discutindo a similaridade do aroma entre as duas cultivares e comparando-o com os dados relatados para outras cultivares, MacLeod e Snyder chamaram a atenção para o fato de que, embora os hidrocarboneto monoterpê-

nicos fossem o maior grupo dos voláteis para todas as cultivares estudadas, as da Flórida chegavam ao extremo. Com isso, a abundância relativa dos outros grupos de compostos foi menor do que a de outros cultivares, como por exemplo, a dos hidrocarbonetos sesquiterpênicos. Algumas classes de compostos não foram nem mesmo detectadas nas mangas da Flórida, como por exemplo, as cetonas. Outros tipos de compostos, (por exemplo, álcoois, aldeídos e ésteres), geralmente encontrados em quantidades apreciáveis na maioria das cultivares, foram produzidos por apenas uma das cultivares (Keitt), e em porcentagem relativa muito baixa. Esta grande diferença entre os voláteis deveria contribuir apreciavelmente na variação do sabor de diferentes cultivares (manga venezuelana, Alphonso, Baladi, Jaffna, Willard, Parrot), mas as duas mangas da Flórida constituiriam um par tendo sabor similar.

MacLeod e Snyder observaram ainda que na manga "passada" (Keitt) foram detectados alguns compostos ausentes na manga madura, os álcoois etanol (47,5%), 2 metil propan-1-ol (1,1%) e 3 metil butan-1-ol, que foram considerados pelos autores como um indicador de que a fruta estava deteriorando.

O aroma da manga australiana foi estudada por Bartley e Schwede em 1987 por isolamento dos voláteis em Tenax e destilação-extração simultânea e separação da mistura dos voláteis em coluna capilar de sílica fundida. O perfil dos voláteis da manga Bowen diferiu marcadamente dos de outras variedades relatadas na literatura. Foram observados 40 componentes e os cromatogramas foram dominados por dois componentes maiores: butanoato de etila e terpinoleno que, juntos, contribuíram com 72% dos voláteis. A grande

proporção do butanoato de etila (45%) e de outros ésteres alifáticos não era usual. A maioria das outras espécies continha apenas pequenas quantidades de ésteres e apenas a Baladi (Engel e Tressl, 1983) havia apresentado altos teores de butanoato de etila. A maioria dos monoterpenos presentes nas outras variedades também foi detectada, mas esta região do cromatograma foi dominada por terpinoleno (27%). Apenas a Willard e a Parrot de Srilanka (MacLeod e Pieris, 1984) continham altos níveis de terpinoleno, mas com pequena quantidade de butanoato de etila. Além disso, as variedades Alphonso, Baladi e Jaffna, apresentaram grandes quantidades de mirceno, ocimeno e α -pineno. Apenas mirceno foi detectada na manga australiana. A manga Bowen tinha quantidade moderada de car-3-eno.

Embora estudos anteriores tenham revelado a presença de quantidades substanciais de álcoois alifáticos, furfural, lactonas e ácidos alifáticos, estes compostos não foram detectados na fruta fresca, mesmo com o uso de técnicas de monitoração por ions. Os autores salientaram que, em todos os casos em que tais compostos foram encontrados, usou-se técnicas de destilação-extração por solvente. Além disso, Sakho et al. (1985) usaram destilação-extração e também captura em polímero, e estes compostos somente foram encontrados no destilado à vapor. Era significativa também que Hunter et al. (1974) tivessem observado altas concentrações de furfural, furanonas e lactonas nos componentes voláteis da manga enlatada. Com estas observações, Bartley e Schwede levantaram a suspeita de que estes compostos não faziam parte do perfil verdadeiro dos voláteis, mas poderiam ser artefatos for-

mados no processo de extração. Concluíram que os cromatogramas obtidos por técnicas de concentração do "headspace" poderiam ser menos complexos, mas refletiriam o verdadeiro perfil dos componentes voláteis do sabor da fruta.

Bartley e Schwede observaram que os resultados obtidos pela técnica de destilação-extração simultânea de Nickerson e Likens mostraram pouca correlação com os da técnica de "headspace". Em particular, a concentração dos ésteres detectados foi consideravelmente reduzida e apenas butanoato de etila estava presente em quantidade detectável. Tal comportamento poderia ser uma consequência da volatibilidade de alguns ésteres, mas era mais provável que tivesse ocorrido alguma hidrólise como resultado das condições usada na técnica de destilação. A região terpênica dos voláteis obtida por destilação-extração se parecia mais com aquela observada por outros pesquisadores para outras variedades de manga, fortalecendo a suspeita dos autores quanto a validade do método de extração.

Utilizando procedimento analítico rotineiro em seu laboratório, MacLeod et al. (1988) detectaram 91 componentes do aroma da manga Kensington, procedente da Flórida e originária da Austrália, onde é conhecida como manga Bowen. De 58 componentes positivamente identificados, 36 foram relatados pela primeira vez nesta cultivar. Oito componentes foram descritos pela primeira vez como voláteis de manga: formiato de butila, pentano 2,3 diona, 2 metil butan-1-ol, car-2-eno, 2,6 di-t-butil-4- etilfenol, acetato de hexadecila, pentadecanal e octadecanal. Mais um formiato, além daqueles já detectados na manga "Alphonso" da Índia (Idstein e

Schreir, 1985) foi encontrado. Car-2-eno também é um composto relativamente incomum e raramente relatado entre voláteis do aroma de frutas. O composto 2,6 di-t-butil-4-etilfenol não deveria ser um genuíno volátil de manga, já que é o homólogo superior do metil fenol, o antioxidante bem conhecido BHT. Desde que as mangas foram transportadas em sacos de polietileno, a origem do contaminante ficou óbvia, mas os autores se surpreenderam com a velocidade de migração do antioxidante.

O grupo mais abundante dos voláteis desta cultivar foi o dos hidrocarbonetos monoterpênicos (49% em peso dos voláteis totais). Isso concordava com os estudos anteriores, nos quais níveis ainda mais altos foram encontrados (de 50% a 93%). Esta concentração menor foi devida às quantidades relativamente altas dos ésteres (33%) nesta cultivar, embora níveis de 13 e 16% já tivessem sido relatados para as cultivares Baladi e Jaffna, respectivamente. Geralmente concentrações muito menores dos ésteres foram relatados em manga, com exceção da manga australiana estudada por Bartley e Schwede (1987) que obtiveram não menos do que 68%, e atribuíram os níveis baixos de ésteres reportados por outros autores à possibilidade de ocorrência de hidrólise durante a extração no aparelho de Nickerson-Likens. MacLeod et al. rejeitaram tal suposição, afirmando que no uso prévio desse aparelho, sempre recuperaram uma concentração muito alta de ésteres em outras frutas tropicais, por exemplo, 53% em mamão e 80% em graviola. Além disso, numa avaliação do aparelho por um sistema modelo, mais de 90% de acetato de etila foi recuperado após 3 horas de extração.

Butanoato de etila foi o éster predominante da manga Ken-

sington (17%), resultado este que concordou com o anterior de Bartley e Schwede, embora estes tivessem encontrado uma concentração muito mais alta (45%). Uma quantidade razoável do but-2-enoato de etila, insaturado, também foi detectada (5%) como o quinto mais abundante; no trabalho de Bartley e Schwede, foi relatado com uma porcentagem menor do que 1%. Dezesseis ésteres foram encontrados, um número idêntico ao relatado previamente (Bartley e Schwede, 1987).

Metade dos voláteis totais da manga Kensington foi constituída pelos hidrocarbonetos monoterpênicos, e o composto mais abundante foi o α -terpinoleno (26%). Bartley e Schwede relataram também uma concentração alta de terpinoleno (presumivelmente o isômero α) e em quantidade surpreendentemente similar (aproximadamente 27%). Este composto já tinha sido relatado como volátil majoritário de algumas cultivares de manga (MacLeod e Pieris, 1984). Outro hidrocarboneto importante, car-3-eno, foi o terceiro constituinte mais abundante da manga Kensington (7%).

A manga Kensington foi descrita como tendo um caráter significativo de pêssego. Quatro das lactonas detectadas são voláteis majoritários de pêssego, e três destas em particular, γ - e δ -decalactonas e γ -dodecalactona, são os contribuintes mais importantes do sabor de pêssego. Respondendo a alegação de Bartley e Schwede (1987) que lactonas seriam artefatos do procedimento de extração, MacLeod et al. (1990) argumentaram que a técnica de análise de "headspace" de baixa sensibilidade para compostos de alto ponto de ebulição, não permitiria a detecção de tais compostos.

2.3 - Componentes Voláteis do Mamão

Comparativamente, os voláteis de mamão foram menos estudados, mas também foi encontrada uma grande variação na sua composição, dependendo do cultivar e/ou da região geográfica. Tal variação ocorre inclusive nos produtos de degradação enzimática, formados a partir de tioglicosinolatos (Tabelas 3 e 4).

O primeiro estudo detalhado sobre componentes voláteis do mamão foi feito por Flath e Forrey em 1977. Esses pesquisadores avaliaram o mamão do Havai, variedade Solo, usando várias técnicas de destilação para o isolamento dos voláteis e coluna capilar de aço inoxidável para a separação cromatográfica. As quantidades relativas dos componentes individuais variaram consideravelmente entre os diferentes concentrados embora o linalool fôsse sempre o maior componente, seguido por isotiocianato de benzila. Os teores encontrados dos dois óxidos de linalool e os da fenilacetônitrila foram bem variados. Os autores deduziram que embora alguma dessa variabilidade pudesse ser devida à própria amostra, as quais foram obtidas de diferentes produtores e áreas de cultivo em tempos diferentes, uma grande parte poderia estar correlacionada com as diferenças nas condições de isolamento dos voláteis. Por exemplo, a concentração do isotiocianato de benzila aumentava em relação à do linalool, como também as dos seus óxidos, quando a polpa era deixada por longos períodos de tempo, antes ou durante a extração dos voláteis. Temperaturas maiores e/ou a presença de ar levavam sempre a um acúmulo de fenilacetônitrila.

Tabela 3. Composição de componentes voláteis de diferentes cultivares de mamão

Cultivar/ Referência	Procedência	Método	Componentes majoritários	Outros componentes voláteis
Solo/ Flath e Forrey (1977)	Havai	SDE	Linalool-68%, Isotiocianato de benzila-13%	1,2,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22, 29,36,42,43,44,47,48,51,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64, 65,66,67,68,69,70,71,72,74,75,91,92,93,94,95,96,97,98, 100,101,125,128,130,131,132,133,134,135,136,137,138, 139,140,141,142,143,149,151,155,156,157,159,160,161, 162,163,192,193,201,209,210,211,212,213,214,215,216, 217,218,219,220,221,222,223,224,225,226,228
Não especi- ficada/ McLeod e Pieris (1983)	Srilanka	SDE	Butanoato de metila-48% Fenilacetoni- trila-18%	1,2,3,4,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54,79,90, 91,92,93,94,126,127,129,130,131,138,150,151,152,153, 154,158,208,209,210
Solo/ Idstein e Schreier (1985)	Brasil	SDE	Linalool- 510µg/kg, Isotiocianato de benzila- 840µg/kg	2,3,7,8,25,26,27,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40, 41,42,51,55,73,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94, 95,96,98,99,100,102,103,104,105,106,107,108,109,110, 113,114,115,116,117,118,119,120,121,122,123,124,125, 128,130,131,138,139,140,141,143,144,146,147,148,149, 151,153,154,161,167,170,172,173,174,175,176,177,178, 179,180,181,182,183,184,185,186,187,188,189,190,191, 192,193,194,195,196,197,198,199,200,201,202,203,204, 205,206,207,209,210,216,217,218,219,220,221,222,223, 227,228,229,230,231,232,233
Solo/ Flath et al. (1990)	Havai	Emissão da fruta intacta (Tenax)	Linalool- 192 µg	23,24,44,46,55,60,72,75,76,77,78,79,80,81,90,91 ou 92 ou 94 ou 136,93,100,102,103,104,105,106,107,109,110, 111,112,118,125,130,131,139,141,151,161,164, 165,166, 167,168,169,170,171,175,

SDE: destilação-extração simultânea.

Componentes voláteis: ver Tabela 4.

Tabela 4. Compostos voláteis detectados em mamão

(1) metilciclohexano, (2) tolueno^a, (3) piridina, (4) o-xileno, (5) hexano, (6) heptano, (7) etilbenzeno, (8) p-xileno, (9) 2-propilbenzeno, (10) 2-propilciclohexano, (11) 1-propilciclohexano, (12) 1-propilbenzeno, (13) m-etiltolueno, (14) p-etiltolueno, (15) 1,3,5 trimetilbenzeno, (16) o-etiltolueno, (17) 1,2,4 trimetilbenzeno, (18) decano, (19) 1,2,3 trimetilbenzeno, (20) 1-butilciclohexano, (21) 1-butilbenzeno, (22) tetradecano, (23) triacetina, (24) pentadecano, (25) octano, (26) nonano, (27) 2,5 dimetilestireno, (28) hexadecano, (29) clorofórmio^a, (30) tetracloreto^a, (31) 2-metiltiofeno, (32) 1,3 diclorobenzeno^a, (33) metilpirazina, (34) 2,3-dimetilpirazina, (35) óxido epóxido de linalool, (36) diclorometano^a, (37) benzeno^a, (38) 2,6,6-trimetil-viniltetraidrospirano, (39) pirazina, (40) 2,2-dietil-5-(1'-metil-1'-propenil)-tetrahydrofurano, (41) 1,4-dimetoxibenzeno, (42) butanoato de metila, (43) 2-butenato de metila, (44) hexanoato de metila, (45) 2-hexenoato de metila, (46) octanoato de metila, (47) decanoato de metila, (48) benzoato de metila, (49) nicotinato de metila, (50) dodecanoato de metila, (51) butanoato de benzila, (52) tetradecanoato de metila, (53) 2-butenato de benzila, (54) furoato de metila, (55) acetato de etila, (56) propionato de metila, (57) 2-metilpropionato de metila, (58) 2-metilpropionato de etila, (59) acetato de 2-metil-1-propila, (60) butirato de etila, (61) propionato de 1-propila, (62) pentanoato de metila, (63) crotonato de etila, (64) 2-metilbutirato de etila, (65) 3-metilbutirato de etila, (66) butirato de 1-propila, (67) acetato de 3-metil-1-butila, (68) butirato de butila, (69) 2-metil-butirato de 2-metil-1-propila, (70) 2-metil-propionato de 3-metil-1-butila, (71) heptanoato de metila, (72) benzoato de etila, (73) ftalato^a, (74) benzoato de 2-metil-1-propila, (75) benzoato de 1-butila, (76) butirato de 2-propila, (77) salicilato de metila, (78) hexanoato de butila, (79) octanoato de etila, (80) geranato de metila, (81) benzoato de 3-metilbutila, (82) acetato de butila, (83) propanoato de metil etil, (84) acetato de etilfenil, (85) tetradecanoato de metiletil, (86) hexadecanoato de metila, (87) 2-hidroxitetradecanoato de metila, (88) octadecanoato de metila, (89) benzoato de benzila, (90) (z)- β -ocimeno, (91) (z) óxido de linalool (furanosil), (92) (E) óxido de linalool (furanosil), (93) linalool, (94) (z) óxido de linalool (piranosil), (95) α -terpineol, (96) geraniol, (97) β -pineno, (98) p-cimeno, (99) 2,9-epoxi- Δ^6 -p-menteno, (100) limoneno, (101) α -ocimeno, (102) 4-terpineol, (103) mirreno, (104) α -felandreno, (105) α -terpineno, (106) β -felandreno, (107) (E)- α -ocimeno, (108) carvacrol, (109) γ -terpineno, (110) terpinoleno, (111) cariofileno,

(112)germacreno D, (113)p-4-menteno, (114)canfeno, (115)timol, (116)p-1-menteno, (117)sabineno, (118)difenilamina^a, (119)(Z)-neo-alloocimeno, (120)(E)-neo-alloocimeno, (121)dimetilftalato^a, (122)hotrienol, (123)isoborneol, (124)nerol, (125)tiocianato de metila, (126)estireno, (127)dimetilformaseida, (128)benzotiazol, (129)acetato de metila (metiltio), (130)fenilacetoneitrila, (131)isotiocianato de benzila, (132)1-etoxi-1-metoxietano (133)1,1-dietoxi-etano, (134)1,1-dietoxi-2-metilpropano, (135)cloreto de metila, (136)óxido trans de linalool (piranosil), (137)1,2-dibrometano, (138)δ-octalactona, (139)γ-hexalactona, (140)γ-heptalactona, (141)γ-octalactona, (142)γ-nonolactona, (143)γ-decalactona, (144)δ-hexalactona, (145)δ-decalactona, (146)γ-dodecalactona, (147)tiocianato de etila, (148)ácido fórmico, (149)1-decanol, (150)2-metil-butanal, (151)benzaldeído, (152)fenilacetaldéido, (153)ácido hexanóico, (154)ácido octanóico, (155)acetaldéido, (156)2-metil-2-pentenal, (157)2-butanona, (158)butanodiona, (159)2-pentanona, (160)4-heptanona, (161)2-heptanona, (162)2-octa-nona, (163) -nonona, (164)hexanal, (165)heptanal, (166)octanal, (167)nonanal, (168)decanal, (169)pentano-2,4-diona, (170)4-hidroxi-4-metilpentan-2-ona, (171)geranilacetona, (172)5-metilhexan-2-ona, (173)5-metilheptan-3-ona, (174)ciclohexanona, (175)6-metil-5-hepten-2-ona, (176)2,2,6-trimetil-6-vinil-tetraidropiran-3-ona, (177)acetofenona, (178)2-metil-acetofenona, (179)3-metil-acetofenona, (180)acetoina, (181)3,5,5-trimetilciclohex-2-enona, (182)5-vinil-5-metiltetraidro-furan-2-ona, (183)ácido butanóico, (184)ácido nonanóico, (185)decanóico, (186)do-decanóico, (187)tetradecanóico, (188)pentadecanóico, (189)hexadecanóico, (190)heptadecanóico, (191)octadecanóico, (192)trans-2-hexen-1-ol, (193)1-heptanol, (194)1-octanol, (195)1,8-cineol, (196)2-metil-3-buten-2-ol, (197)2-metil-2-heptanol, (198)3-heptanol, (199)(E)-2-pentenol, (200)(Z)-2-pentenol, (201)(Z)-3-hexenol, (202)m-xileno, (203)(Z)-2-hexenol, (204)ácido acético, (205)2-etilhexanol, (206)1-nonanol, (207)2-etil-1-octanol, (208)3-octanol, (209)2-feniletanol, (210)álcool benzílico, (211)metanol, (212)etanol, (213)2-propanol, (214)1-propanol, (215)2-butanol, (216)2-metil-1-propanol, (217)2-metil-2-butanol, (218)1-butanol, (219)1-penten-3-ol, (220)2-pentanol, (221)3-pentanol, (222)3-metil-1-butanol, (223)2-metil-1-butanol, (224)1-pentanol, (225)3-hexanol, (226)2-hexanol, (227)nonadecanol, (228)1-hexanol, (229)2-undecanol, (230)1-undecanol

^aReconhecido como contaminante.

Foram identificados 106 compostos por cromatografia gasosa-espectrometria de massa, porém, a maioria estava em concentração muito baixa. Apenas quatro componentes tinham concentração maior que 0,5% da mistura, com linalool e seus quatro óxidos perfazendo 81%. Foram encontrados, também, trinta álcoois, com porcentagem total de aproximadamente 2%. De acordo com os autores, os álcoois comumente obtidos de maceração de frutas, 3 metil-1-butanol, 2 metil-1-butanol, cis-3-hexen-1-ol, trans-2-hexen-1-ol, 1-hexanol estavam todos presentes. Quantidades mínimas de três acetais foram detectados, os quais poderiam estar presentes na fruta fresca como poderiam ter sido formados no tecido macerado antes ou durante o isolamento.

Um número relativamente pequeno de componentes carbonílicos (nove compostos) com porcentagem total de aproximadamente 0,1% foi detectado e entre eles, β -ionona, o composto com maior poder odorífero.

Um grupo de trinta e dois ésteres também foi identificado, compreendendo cerca de 0,87%, com uma grande proporção constituída por uma série de lactonas. Os autores admitiram que vários outros compostos presentes eram artefatos.

MacLeod e Pieris em 1983, decidiram reexaminar os componentes voláteis do mamão, particularmente a fruta de Srilanka, porque já tinha sido mostrado que como outra fruta tropical, a manga, a composição dos voláteis podia variar consideravelmente, dependendo da cultivar e/ou da região de produção da fruta. Além disso, o mamão fresco e o enlatado, obtidos na Inglaterra, apresentavam uma nota pronunciada no aroma descrita como "sweaty", o

que era difícil de explicar baseado nos constituintes voláteis descritos por Flath e Forrey (1977).

O isolamento dos voláteis foi feito por destilação-extração, e a separação posterior em coluna capilar de sílica fundida revelou pelo menos cinquenta componentes voláteis (conteúdo total de 97 µg/kg de fruta). Foram relatados dezoito componentes como constituintes do aroma do mamão pela primeira vez. Diferentes classes de compostos foram identificadas, incluindo hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres e lactonas, entre outras, mas apenas cinco componentes terpenóides foram encontrados, incluindo quatro compostos relacionados ao linalool. Houve predominância dos ésteres (53% do total dos voláteis) e os maiores representantes foram os ésteres metílicos de ácidos carboxílicos, com número par de átomos de carbono, de butanoato a tetradecanoato, inclusive. Os autores lembraram que no mamão havia os terpenóides foram o grupo mais abundante dos voláteis, mas apenas um composto, o linalool, constituiu 68% da amostra e seus óxidos forneceram os outros 13%. Embora um número grande de ésteres tivesse sido identificado, juntos perfizeram apenas 1% do total de voláteis.

O composto mais abundante no mamão de Srilanka foi o butanoato de metila (48,3%). A qualidade de seu odor sugeriu aos autores que este composto deveria ser o principal responsável, senão o único, pela nota característica "sweaty". A quantidade relativamente alta de 2-metil-butanal (6,2%) poderia também contribuir para este odor. Um único composto, o benzoato de metila, foi descrito como tendo "qualidade de mamão". 2 Metil-butanal não foi

detectado no mamão havaiano e o butanoato de metila foi percebido em pequenas quantidades (0,06%). Linalool também estava presente no mamão de Srilanka, mas em pequena quantidade (0,6%). Três dos quatro possíveis óxidos do linalool foram detectados, dos quais o tetrafuranil-cis-óxido de linalool foi o maior componente (7,3%). O segundo constituinte mais abundante do mamão de Srilanka foi fenilacetoneitrila (17,7%), um dos produtos de degradação de glicosinolato de benzila. Quantidades muito menores de isotiocianato de benzila foram obtidas (1,5%).

Idstein e Schreier (1984) verificaram que os ésteres não contribuíram, nem qualitativa nem quantitativamente, para a composição total do aroma de mamão, variedade Solo. Todos os ésteres foram componentes traços (< 10 ppb). Entre eles, dominaram os ésteres de ácidos de cadeia longa, juntamente com fenilacetato de etila e benzoato de benzila. Os compostos terpênicos foram característicos para a composição do aroma de mamão, onde os isômeros dos óxidos de linalool pertenceram aos principais compostos do aroma. Adicionalmente, Idstein e Schreier identificaram os estágios oxigenados e reduzidos destas substâncias. Detectaram também outros terpenos do tipo acíclico, os isômeros aloocimeno e o álcool monoterpênico hotrienol, já conhecido como constituinte volátil de aroma de uva e de chá, e do tipo mentano, os dois monoterpênicos hidrogenados, Δ^4 p-menteno e Δ^1 p-menteno. A classe dos mentanos também pertence o éter terpênico identificado como 2,9, epoxi Δ^6 p-menteno.

Em 1985, Idstein e Schreier estudaram o mamão variedade Solo, procedente do Brasil, por cromatografia de alta resolução

(coluna capilar de sílica fundida, injeção "on-column") e espectrometria de massa. Os voláteis foram isolados por destilação em alto vácuo, com subsequente extração líquida-líquida e pré-fractionamento dos voláteis em três frações de diferentes polaridades por cromatografia em sílica gel. Dos 134 voláteis identificados, 80 substâncias foram descritas pela primeira vez como constituintes do mamão. Foram identificados 38 álcoois, 26 hidrocarbonetos, 17 carbonilas, 13 ácidos, 11 ésteres, 7 lactonas, 6 compostos sulfurados e 15 substâncias com outros substituintes funcionais.

Na fração I (apolar) dominaram os hidrocarbonetos monoterpênicos. A fração II, que apresentou mais aroma de mamão, foi dominada por isotiocianato de benzila e linalool, e a fração III (polar) por 1-butanol. Foram identificadas algumas cetonas ramificadas e alicíclicas, tais como 4-metil-pentan-2-ona, 4-OH-4-metil-pentan-2-ona e 5-metil-hexan-2-ona, já identificados no chá preto. Dentre as cetonas, os compostos majoritários foram 6-metil-5-hepten-2-ona e 3,5,5 trimetil-ciclohex-2-ona, considerados produtos de degradação dos carotenóides.

Dentre os álcoois, o componente maior, excluindo o linalool, foi 1-butanol que, junto com os isômeros de metilbutanol e do 2 metilpropanol, são possíveis produtos do metabolismo dos aminoácidos. Os isômeros do hexenol e pentenol são provavelmente produtos de peroxidação dos lipídeos. A ausência dos aldeídos correspondentes a estes álcoois indicam uma alta atividade de desidrogenase alcoólica no mamão.

Flath et al. (1990) examinaram a emissão de voláteis em mamão Solo do Havaí, em quatro estágios diferentes do amadurecimen-

to da fruta por uma técnica de "headspace", isto é, adsorção em Tenax e desorção dos voláteis com éter etílico. Os quatro estágios foram descritos como verde maduro, "color break", 1/4 maduro e completamente maduro.

O maior número de voláteis foi coletado da fruta completamente madura. Numerosos ésteres e monoterpenos apareceram apenas neste estágio, a maioria à níveis baixos. Mirceno e os dois ocimenos, (Z) e (E), foram os mais abundantes entre os hidrocarbonetos monoterpênicos. Linalool foi encontrado em todas as amostras, embora um aumento pronunciado na velocidade de liberação fosse notado na transição da fruta quase madura para madura. A série homóloga dos aldeídos alifáticos C₆ e C₁₀ alcançou a concentração máxima na fruta quase madura.

Isotiocianato de benzila foi detectado nos quatro estágios, com uma concentração maior no estágio maduro, mas o teor de fenilacetoneitrila não exibiu nenhuma correlação com o amadurecimento da fruta. As quantidades de fenilacetoneitrila encontradas nas emissões da fruta intacta foram surpreendentemente altas, especialmente em comparação com os níveis correspondentes de isotiocianato de benzila. Estudos anteriores (Flath e Forrey, 1977; MacLeod e Pieris, 1983; Idstein e Schreier, 1985; Schreier *et al.* 1985) tem mostrado pouca fenilacetoneitrila em relação a isotiocianato de benzila (1-4%), a menos que a polpa seja fervida à pressão atmosférica em contacto com ar, quando a nitrila predominava (4,5-12 vezes mais do que o isotiocianato)

Glicosinolato de benzila em mamão é degradado enzimaticamente por mirosinase quando o tecido da fruta é machucado, para pro-

duzir predominantemente isotiocianato de benzila (Tang, 1971). Glicosinolatos podem também dar origem à nitrila, tiocianatos e aminas, em quantidades relativas diferentes, dependendo do glicosinolato e do sistema de enzimas presentes (Robinson, 1980). As nitrilas podem também ser geradas do glicosinolato correspondente por degradação térmica (MacLeod et al. 1981). Heidlas et al. (1984) e Schreier et al. (1985), inativando o sistema enzimático do mamão com cloreto mercúrico antes do preparo dos concentrados de voláteis, demonstraram que muito pouco linalool e isotiocianato de benzila livres estavam presentes no mamão intacto.

Flath et al. (1990) acharam que o número de compostos detectados no seu estudo foram menores do que em outros porque a fruta intacta libera menos voláteis por unidade de tempo e porque alguns voláteis são formados de precursores não voláteis quando o tecido da fruta é rompido.

3 - MATERIAL E METODOS

3.1 - Seleção de Matéria Prima

3.1.1 - Manga

Foram estudadas três cultivares de manga, (Haden, Tommy Atkins e Keitt), escolhidas pelo seu alto valor comercial. As frutas (em vários estados de maturação), procedentes do Estado de São Paulo foram adquiridas em caixas na Ceasa de Campinas, durante a época de suas respectivas safras (dezembro-janeiro, ano 1990). Foram analisadas assim que atingiram plena maturação, julgada pela coloração da casca e maciez da polpa.

A manga Haden foi a primeira variedade importante norte-americana introduzida em grande escala no Brasil. É cultivar de maturação precoce, tem fruto de forma oval arredondada, com cerca de 14 cm e peso entre 400 a 700 g, com casca amarelo-alaranjada e vermelha no lado exposto ao sol (Maranca, 1978). A variedade Keitt foi obtida provavelmente da variedade Mulgoba do grupo indiano, e propagada na Flórida em 1946. A sua grande difusão em muitos países tropicais é devida a sua maturação tardia e prolongada. O fruto é grande, com cerca de 700 g de peso e de forma ovalada. O fruto da variedade Tommy Atkins é de tamanho médio a grande, pesando entre 400 e 700 g. De acordo com Maranca (1978), as cores do fruto, amarela e vermelha, constituem um motivo da maior comercialização dessa variedade. As cultivares mencionadas apresentam pouca fibra.

3.1.2 - Mamão

Foram estudadas duas cultivares de mamão (Solo e Formosa), ambas provenientes do Estado da Bahia. A cultivar Solo foi também estudada em relação a duas regiões geográficas diferentes: o Estado da Bahia e o Estado do Para. As frutas foram adquiridas em caixas, na Ceasa local, sendo que as comparações entre cultivares e entre regiões geográficas foram realizadas na mesma época (agosto de 1991).

A cultivar Solo é descrita como fruta piriforme, de 15 por 10 cm, peso entre 400 a 450 g e com polpa vermelha (Geida, 1973). Quando maduro, o mamão Solo da Bahia apresenta a coloração da casca amarela e polpa vermelha, enquanto o mamão Solo do Para apresenta casca verde-amarelada e polpa mais vermelha. O último é mais arredondado em relação ao da Bahia. Não há menção em Geida (1973) sobre o mamão Formosa, que apresentou nos lotes estudados uma grande variação no tamanho e na forma, mesmo em uma mesma caixa (tamanho variando entre 15 cm x 19 cm até 26 cm x 16 cm). Apresenta polpa vermelha e, em geral, tamanho grande.

3.2 - Preparo da Amostra

A polpa da manga madura, após a eliminação manual da casca e da semente, foi cortada em cubos de aproximadamente 1 cm³ e misturada com 30% de NaCl p.a. (Merck). Duzentos gramas da amostra foram colocados no balão do sistema de coleta de voláteis. Foram analisadas, em duplicatas, três lotes para cada cultivar, sendo

que cada amostra consistiu de três frutas retiradas ao acaso de um lote de 40 frutas.. Os dados obtidos foram submetidos a análise estatística para verificar diferenças entre lotes.

Para as amostras de mamão, as frutas frescas e maduras foram divididas em quatro, no sentido longitudinal, e as sementes foram retiradas manualmente de duas seções opostas. A polpa foi cortada em cubos, de aproximadamente 1 cm^3 , e misturada com 30% em peso de NaCl. Trezentos gramas de amostra foram colocados no sistema de coleta dos voláteis. Para a cultivar Formosa, foram analisadas individualmente (em duplicatas), 3 frutas retiradas ao acaso de três lotes de 15 frutas. Três lotes para cada procedência geográfica foram analisadas para a cultivar Solo, sendo que cada amostra compreendeu 3 frutas retiradas ao acaso de um lote de 11 frutas. O peso médio dos mamões Solo da Bahia foi de $490 \pm 72\text{g}$, enquanto o do Para foi de $538 \pm 40\text{g}$.

3.3 - Isolamento dos Compostos Voláteis

O isolamento dos compostos voláteis foi feito através de um método de enriquecimento dos vapores do "headspace" em polímero poroso por sucção (Franco e Rodriguez-Amaya, 1983). O polímero usado foi Porapak Q, 80-100 mesh (Waters Associates).

As condições do condicionamento prévio e da desorção dos voláteis por eluição do polímero diferiram das do método original, e são descritas a seguir.

3.3.1 - Condicionamento do polímero poroso

O polímero foi previamente condicionado a 170 °C por no mínimo 8 horas, sob um fluxo de nitrogênio ultra-puro, que foi ainda purificado por passagem em filtros de peneira molecular.

3.3.2 - Eluição dos voláteis do polímero poroso

O uso da técnica de injeção "splitless" para a análise de traços revelou inúmeros componentes no éter etílico Uvasol (Merck) utilizado anteriormente. A disponibilidade do solvente hexano Lichrosolv (Merck) para cromatografia, a alta pureza desse solvente, a compatibilidade com a técnica de "splitless" e a fase estacionária utilizada, levaram a substituição do éter pelo hexano. Para verificar a possibilidade de ocorrência de eluição seletiva devido ao novo solvente utilizado, foram feitas duas coletas dos voláteis do suco processado de manga no tempo ótimo (2 horas) e a posterior eluição com: a) 300 µl de éter etílico puro Aldrich e b) 300 µl de hexano Lichrosolv (Merck).

3.3.3 - Padronização do tempo de coleta dos voláteis de manga

Duzentos gramas de suco processado de manga foram colocados

no sistema de coleta por 1/2, 1 e 2 horas. A eluição com 300 μ l de hexano deu origem a três isolados, os quais foram avaliados sensorialmente e também por cromatografia gasosa.

3.3.3.1 - Análise sensorial dos isolados

Cinco microlitros de cada isolado foram transferidos por meio de uma seringa, a um papel tipo borrão cedido pela IFF Essências e Fragâncias Ltda, para avaliação de aromas. Após a evaporação do solvente, cada provador atribuiu uma nota ao isolado em relação ao aroma característico de manga e comparado ao aroma da amostra padrão (o próprio suco da amostra original do qual os voláteis foram isolados). Foi utilizada uma escala não estruturada de 9 cm. O modelo da ficha está apresentado na Figura 1 e a avaliação foi feita por 8 juízes, com duas repetições.

3.3.1.2 - Análise cromatográfica dos isolados

Foram injetados 2,0 μ l de cada isolado no cromatógrafo a gás, onde foi instalada uma coluna de sílica fundida de 25 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno com fase líquida OV-1701. A técnica de introdução de amostra utilizada foi "splitless" de Grob e a temperatura da coluna foi de 40°C por 8 minutos e depois programada com um aumento de 0,5°C/minuto até 50°C, 5°C/minuto até 115°C, permanecendo nesta temperatura por 6 minutos e finalmente, 5°C/minuto até 200°C.

Nome : _____

Primeiramente aspire o odor característico de manga presente na amostra padrão P. Em seguida, avalie em cada uma das amostras codificadas, a intensidade do odor característico de manga e indique sua resposta na escala correspondente. Comente a presença de odores estranhos, caso você venha a percebê-los.

Aroma característico de manga

Número da
amostra

_____	Fraco	_____	Forte
_____	Fraco	_____	Forte
_____	Fraco	_____	Forte

Comentários: _____

Figura 1 - Modelo da ficha de escala não estruturada para aroma característico de manga.

3.4 - Cromatografia Gasosa

O instrumento usado foi um cromatógrafo a gás Varian, modelo 3300, com detector de ionização de chama. Para obtenção da porcentagem relativa dos componentes, foi usado um integrador Varian, modelo 4290.

As condições da análise em coluna capilar de sílica fundida de 50 m de comprimento por 0,21 mm de diâmetro interno, com fase líquida SE-54, foram:

- Gás de arraste: hidrogênio, com velocidade linear do gás de arraste de 47 cm/s;
- "Make-up" gás: nitrogênio com fluxo de 30 ml/min.;
- Fluxo de nitrogênio e de ar no detector: 30 ml/min. e 300 ml/min., respectivamente;
- Temperatura do detector: 280°C;
- Temperatura do injetor: 250°C;
- Tipo de injeção "splitless" de Grob;
- Volume injetado da amostra: 2 µl;
- Solvente: hexano Lichrosolv(Merck);
- Período "splitless": 0,75 min.
- Temperatura da coluna: 50°C por 8 minutos e programação de 1,5°C/min. até 80°C, 3°C/min. até 130°C, 2°C/min. até 150°C e 5°C/min. até 230°C para a manga e até 200°C para o mamão.

3.4.1 - Técnica de introdução da amostra: "split" e "splitless"

Para verificar a possibilidade de ocorrência de discriminação de componentes de maior ponto de ebulição na técnica de "splitless" para análise de traços, esta foi comparada com a técnica de injeção "split".

A mistura dos voláteis do suco processado de manga, obtida nas condições ótimas de coleta, foi introduzida no cromatógrafo gasoso duas vezes, uma pela técnica de "splitless" e outra pela de "split".

As condições da técnica de "splitless" foram: 2,0 µl de amostra, 0,75 minutos de período de "splitless", temperatura do injetor 250°C e o solvente utilizado foi hexano Lichrosolv. As da técnica de "split" foram: 2,0 µl de amostra, razão de "split" 1:60, solvente hexano Lichrosolv e temperatura do injetor 250°C.

3.5 - Identificação dos Componentes

Os componentes da amostra foram identificados pelo índice de Kovats e por espectrometria de massa.

3.5.1 - Determinação dos índices de Kovats

Uma mistura de padrões de alcanos (C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16}) foi adicionada à solução dos voláteis após a eluição do polímero e 2 μ l foram então injetados no cromatógrafo a 80°C . Os Índices de Kovats obtidos desta forma foram comparados com os dados da literatura. Uma outra alíquota foi injetada no cromatógrafo, nas condições cromatográficas estabelecidas neste estudo (para melhor separação dos voláteis) e os índices de Kovats obtidos foram comparados com os dos padrões de terpenos, também determinados nestas condições. A fórmula para o índice de Kovats é:

$$I_b^a = 100N + 100n \frac{\log t_r^1(A) - \log t_r^1(N)}{\log t_r^1(N+n) - \log t_r^1(N)}$$

onde I é o índice de retenção na fase líquida a e na temperatura b , e $t_r^1(N)$ e $t_r^1(N+n)$ são os tempos de retenção corrigidos dos hidrocarbonetos de números de átomos de carbono (N) e ($N+n$), que são, respectivamente, menor e maior do que o tempo de retenção corrigido do composto desconhecido, $t_r^1(A)$.

3.5.2 - Espectrometria de massa

Os voláteis de manga foram analisados em um cromatógrafo gasoso Hewlett-Packard modelo 5890, equipado com um detector de massa HP-MSD-5970. A coluna de sílica fundida de 50 m e 0,21 mm

de diâmetro interno e fase ligada BP-1 foi programada a 60°C por 2 minutos a 2°C/min., até 280°C. Alguns parâmetros importantes empregados em espectrometria de massa são dados abaixo:

- Gás de arraste : hélio a 25 cm/s;
- Temperatura do detector: 280°C
- Voltagem de ionização: 70 eV
- Velocidade de "scanning": 10 scan.s⁻¹

As amostras de mamão foram analisadas em um cromatógrafo gasoso Shimadzu 14-A, acoplado a um espectrometro de massa QP-2000. A coluna de sílica fundida com fase líquida QV-1, de 50 m e 0,21 mm de diâmetro interno, foi programada nas mesmas condições da análise cromatográfica. Para a espectrometria de massa, os parâmetros foram os seguintes:

- Gás de arraste: hélio a 1 ml/min;
- Temperatura da fonte de íons: 250°C
- Corrente de ionização: 70 eV
- Velocidade de "scanning": 1 scan.s⁻¹

3.6 - Avaliação Sensorial

3.6.1 - Apresentação da amostra

A polpa da fruta madura (manga ou mamão), de cada cultivar ou região geográfica, foi cortada em cubos e colocada em xícaras cobertas com vidro relógio para a análise descritiva e em pratinhos para o teste de preferência. As amostras, codificadas, foram apresentadas aos juizes em cabines isoladas e sob luz vermelha.

3.6.2 - Teste de preferência

O teste de preferência foi aplicado com 16, 19 e 20 provadores para as cultivares Keitt, Tommy Atkins e Haden, respectivamente, através de uma escala hedônica de 9 pontos, em uma sessão para cada cultivar.

O mesmo procedimento foi usado para as amostras de mamão, com 19 provadores, porém em uma única sessão, devido à disponibilidade das frutas (Figura 2).

3.6.3 - Análise descritiva quantitativa

Os juizes para a análise descritiva quantitativa foram selecionados de um grupo de 15 candidatos, através de 4 sessões em que foi aplicado o teste triangular com as amostras do mamão Formosa e Solo do Pará, em um total de 10 a 24 testes por provador. Foi pedido aos juizes para indicarem a amostra diferente apenas pelo aroma. Os juizes foram selecionados também pela aplicação do teste triangular às amostras de manga Haden e Tommy Atkins, seguindo o mesmo procedimento aplicado às amostras de mamão. O modelo da ficha está apresentado na Figura 3.

Os termos descritivos foram levantados em 3 sessões para cada fruta. Foi pedido aos juizes selecionados para cheirar e provar as amostras, descrevendo as características do aroma e do sabor de cada uma delas. O modelo da ficha se encontra na Figura 4.

Nome : _____

Por favor, prove as amostras e diga a sua preferência de acordo com a escala. Em seguida, responda porque preferiu.

Amostra n _____

Amostra n _____

Amostra n _____

Gostei muitíssimo

Gostei muitíssimo

Gostei muitíssimo

Desgostei muitíssimo

Desgostei muitíssimo

Desgostei muitíssimo

Prefiro porque: _____

Figura 2 - Modelo da ficha do teste de preferência para o mamão.

Nome : _____

Duas amostras são iguais e uma é diferente. Coloque um círculo ao redor da amostra diferente em cada um dos três grupos.

Grupos

1	_____	_____	_____
2	_____	_____	_____
3	_____	_____	_____

Figura 3 — Modelo da ficha do teste triangular

Nome : _____

Por favor, prove as amostras e descreva as características em que elas diferem quanto ao aroma e ao sabor.

Amostras _____ e _____

Aroma _____

Sabor _____

Figura 4 — Modelo da ficha para levantamento de termos para análise descritiva.

As palavras usadas pelos juizes com maior frequência foram amplamente discutidas em uma sessão de treinamento. Os juizes, sentados ao redor de uma mesa, provavam as amostras e discutiam o significado dos termos levantados e a diferença entre eles, até chegarem a um consenso.

Os termos selecionados foram apresentados aos juizes em uma ficha para a avaliação da intensidade de cada característica do aroma e do sabor da manga e do mamão utilizando escalas não estruturadas de 9 cm (Figuras 5 e 6), em 3 sessões distintas para cada tipo de fruta.

3.7 - Análise Estatística

Diferenças na composição quantitativa entre voláteis foram verificadas através da análise dos dados por análise de variância (ANOVA) e diferenças entre as médias foram testadas pelo teste de Fischer (LSD).

Foi utilizada a tabela baseada no teste do Chi-Quadrado (O'Mahony, 1986) para a seleção dos provadores.

Os dados obtidos pela avaliação sensorial dos isolados de 1/2 a 2 horas foram analisados por ANOVA e a comparação das médias foi feita pelo teste de Tuckey.

Os dados dos testes de preferência foram analisados por ANOVA e para comparação de médias, foi usado o teste de Fischer (LSD) no caso do mamão e o teste de Waller-Duncan para manga.

Os dados da análise sensorial descritiva foram analisados

por ANOVA e análise de componentes principais (PCA). Utilizou-se o "software" SAS (Statistical Analysis System).

Nome : _____

Por favor, faça um traço vertical na linha horizontal no ponto em que melhor descreve cada característica da amostra.

	Aroma	
Característico	Nenhum	Forte
Doce	Nenhum	Forte
Perfume	Nenhum	Forte
Verde	Nenhum	Forte
Aguado	Nenhum	Forte

	Sabor	
Característico	Nenhum	Forte
Doce	Nenhum	Forte
Verde	Nenhum	Forte
Picante	Nenhum	Forte
Acido	Nenhum	Forte
Aguado	Nenhum	Forte

Figura 5 - Modelo da ficha da análise descritiva quantitativa para manga.

Nome : _____

Por favor, faça um traço vertical na linha horizontal no ponto que melhor descreve cada característica da amostra.

	Aroma	
Flôr	Nenhum	Forte
Verde	Nenhum	Forte
Típico	Nenhum	Forte

	Sabor	
Doce	Nenhum	Forte
Amargo	Nenhum	Forte
Verde	Nenhum	Forte
Néctar	Nenhum	Forte
Aguado	Nenhum	Forte

Figura 6 - Modelo da ficha da análise descritiva quantitativa para mamão.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Componentes Voláteis de Manga

4.1.1 - Padronização do tempo de coleta dos voláteis em Porapak Q

Os componentes voláteis do "headspace" necessitam ser concentrados para a detecção dos componentes menores, porém, tal enriquecimento não deve alterar a proporção relativa original. Portanto, o tempo de coleta dos voláteis tem que ser estabelecido com cuidado.

Os cromatogramas obtidos (Figura 7) mostram que houve um aumento das áreas dos picos com tempos de coleta de 1/2, 1 e 2 horas, sem alterar a proporção das mesmas.

Os dados da análise sensorial (Tabela 5) mostram que o isolado com tempo de coleta de 2 horas recebeu a melhor média (escala não estruturada de 9 cm) para aroma característico de manga. O teste de Tuckey aplicado às médias, revelou que o isolado de duas horas diferiu significativamente a 5% dos isolados de 1/2 e 1 hora, os quais não diferiram entre si. Houve diferença significativa entre provadores a um nível de 1,4%, porém, essa diferença pode ser considerada normal e ser explicada pelo fato dos provadores usarem diferentes pontos da escala de intensidade. A intera-

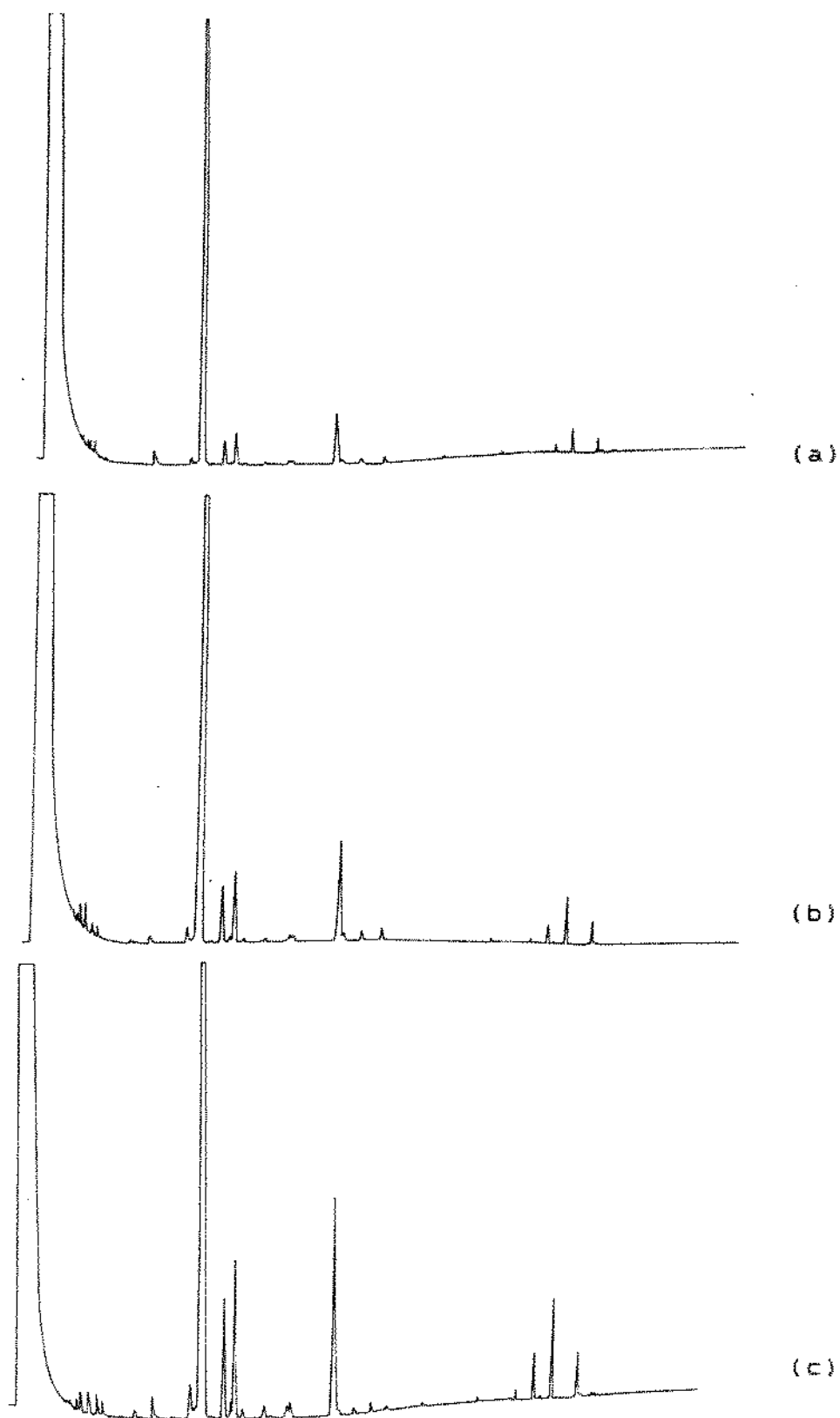


Figura 07. Efeito do tempo de coleta dos voláteis em Porapak Q:
a) 1/2 hora, b) 1 hora, c) 2 horas. Solvente de eluição: Hexano, técnica de injeção: "splitless".

Tabela 5. Análise sensorial dos isolados com tempos diferentes de coleta dos voláteis.

N	Tempo de coleta (horas)	Média de notas atribuídas
16	1/2	3,52b
16	1	3,39b
16	2	4,81a

Médias com a mesma letra não são significativamente diferentes a nível de 5% entre repetições.

ção juiz versus repetição não foi significativa, revelando que os juizes foram consistentes entre repetições.

Baseado nos resultados, o tempo de 2 horas foi escolhido para coleta dos voláteis de manga.

4.1.2 - Padronização das condições para cromatografia gasosa de alta resolução

Os cromatogramas da Figura 8 mostram que não houve desorção seletiva devido à mudança do solvente empregado na eluição dos componentes voláteis do polímero, com exceção de uma leve modifi-

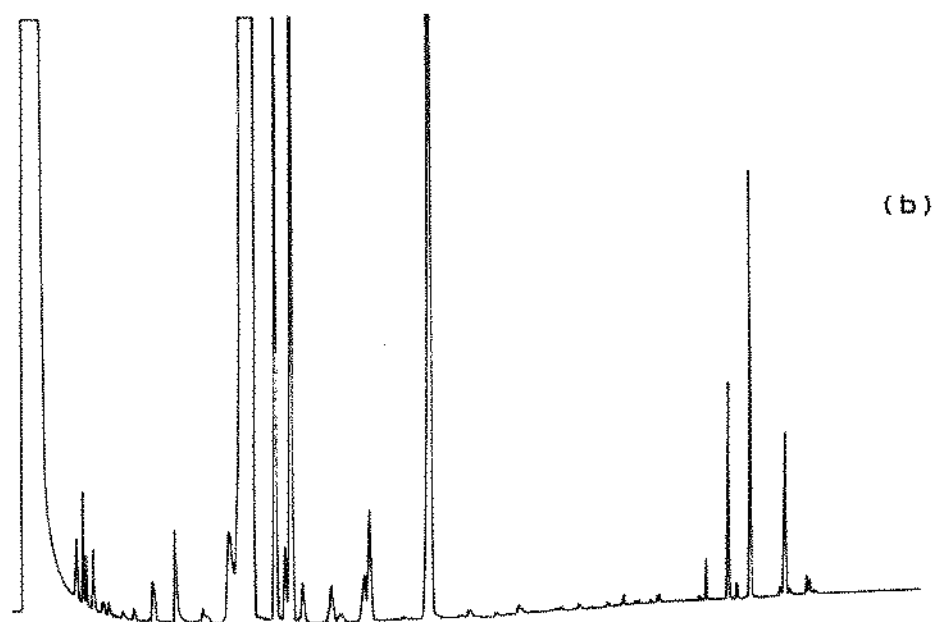
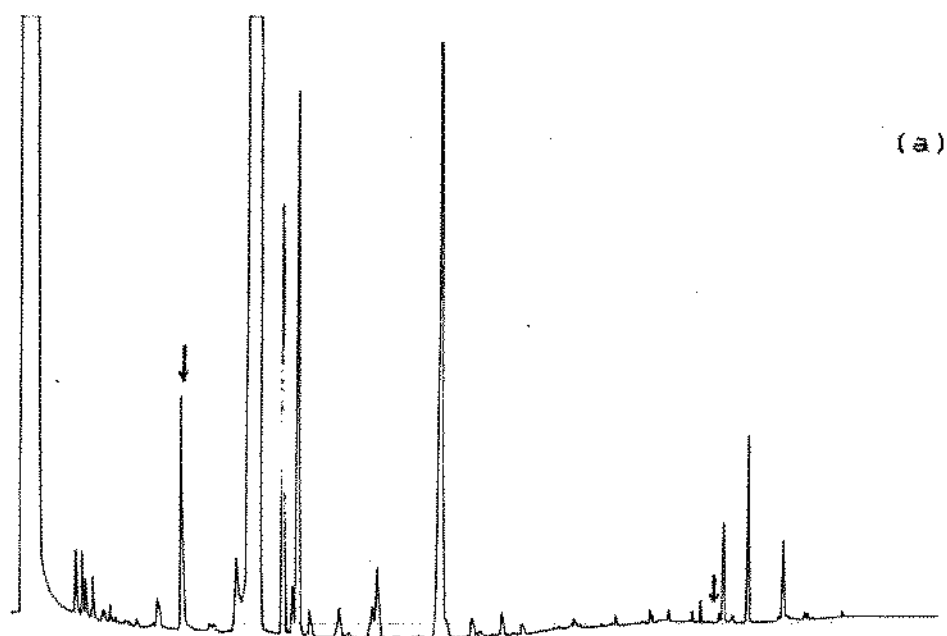


Figura 08. Efeito do solvente na eluição dos voláteis do polímero: a)éter etílico, b)hexano.

cação nos dois picos marcados com uma seta, significando que estes compostos poderiam ter sido mais facilmente eluídos com o éter dietílico.

É interessante observar que no caso do emprego do éter como solvente, a técnica de "splitless" não apresentou o chamado "efeito do solvente", visto que o ponto de ebulição do mesmo é 35°C . Para ocorrer este efeito é necessário pelo menos uma diferença de 20°C entre a temperatura da coluna e o ponto de ebulição do solvente. No caso da introdução da amostra eluída com o hexano, o "efeito do solvente" ocorreu de fato, pois existia a diferença de temperatura (ponto de ebulição do solvente: 70°C , temperatura da coluna: 50°C) requerida para a condensação do solvente no início da coluna. A importância ou não da ocorrência deste fenômeno, no entanto, depende da geometria do injetor. Cromatógrafos modernos (como o utilizado neste trabalho) equipados com insensores adequados para "splitless", permitem uma maior pressão e velocidade do gás de arraste no injetor e a focalização dos solutos não é tão importante. Isto pode ser visualizado nos dois cromatogramas com larguras similares de picos.

A condensação do solvente no início da coluna pode causar deformações nos picos se o solvente utilizado não for adequado para os componentes da amostra. Uma rápida inspeção dos cromatogramas (Figura 8) revela que tais deformações não ocorreram, mostrando adequação entre solvente e solutos.

Na tentativa de verificar se aconteceram ou não mudanças quantitativas pela técnica de injeção da amostra, uma comparação entre "split" e "splitless" foi realizada (Figura 9). Apesar da técnica de "split" permitir a detecção apenas dos componentes

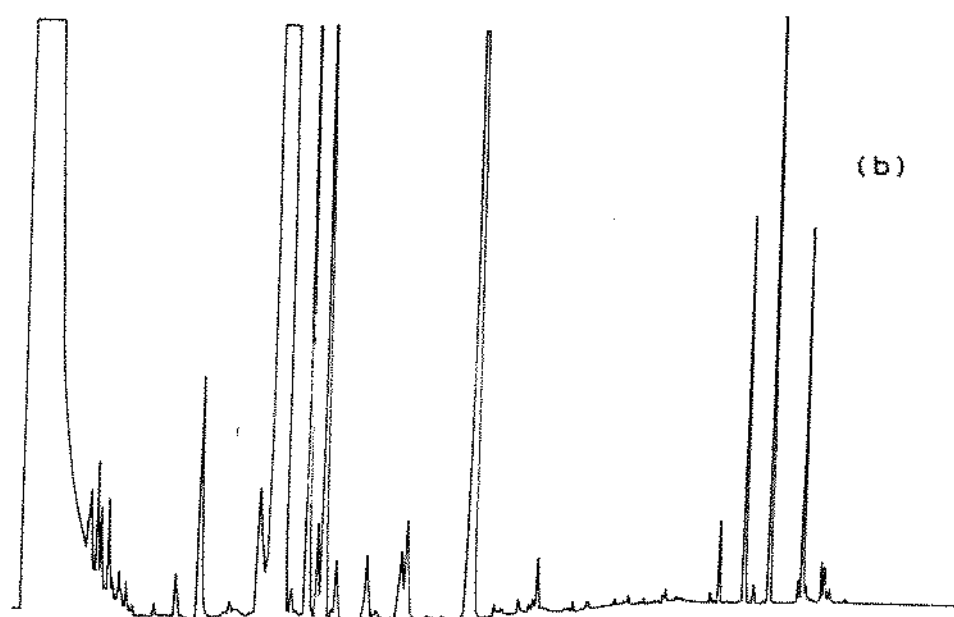
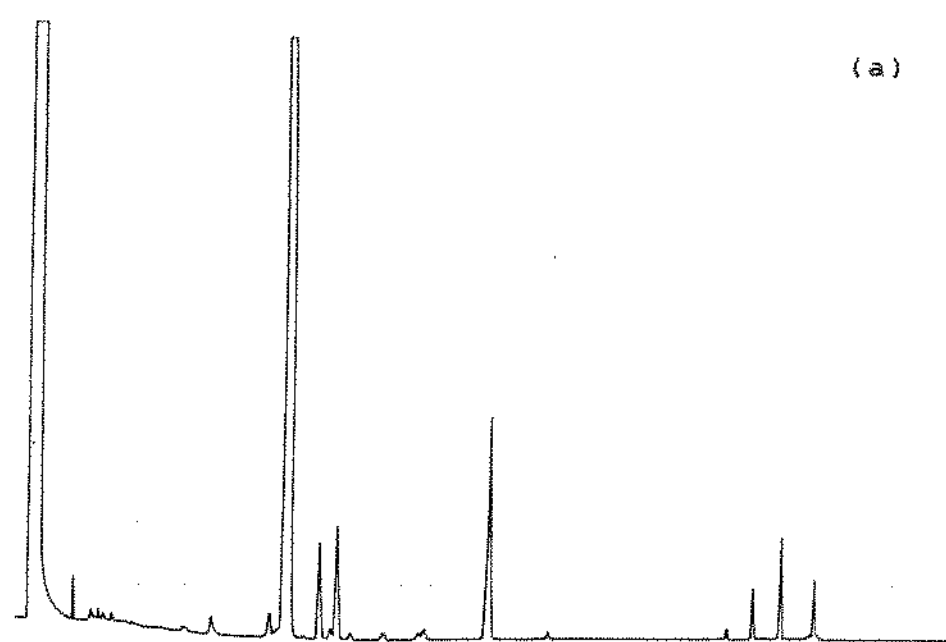


Figura 09. Comparação entre duas técnicas de introdução da amostra: a)"split", b)"splitless".

principais, foi possível mostrar a inexistência de discriminação, que pode ocorrer com componentes menos voláteis da amostra na técnica de "splitless",

4.1.3 - Porcentagens relativas dos componentes voláteis de cada cultivar

O uso de coluna capilar de sílica fundida de alta eficiência para a separação dos componentes e de injeção "splitless de Grob" para a análise de traços, permitiu a detecção de 52 componentes para a cultivar Haden, 52 para a Tommy Atkins e 32 para a Keitt. As Figuras 10,11,12 mostram os cromatogramas típicos de cada cultivar, respectivamente, e a Figura 13 apresenta o cromatograma obtido da injeção do solvente após eluição do Porapak condicionado, ou seja, "o branco". Os picos 33, 34 e 35 no cromatograma dos voláteis da manga Keitt, 53, 54 e 55 nos cromatogramas dos voláteis da Haden e Tommy Atkins são, provavelmente, artefatos provenientes do próprio Porapak Q. As Tabelas 6, 7 e 8 mostram as porcentagens relativas de três lotes da cultivar Haden, da Tommy Atkins e da Keitt, respectivamente.

A análise de variância aplicada a cada um dos picos em uma mesma cultivar, mostrou que não houve diferenças significativas entre os lotes a um nível de significância de 5%.

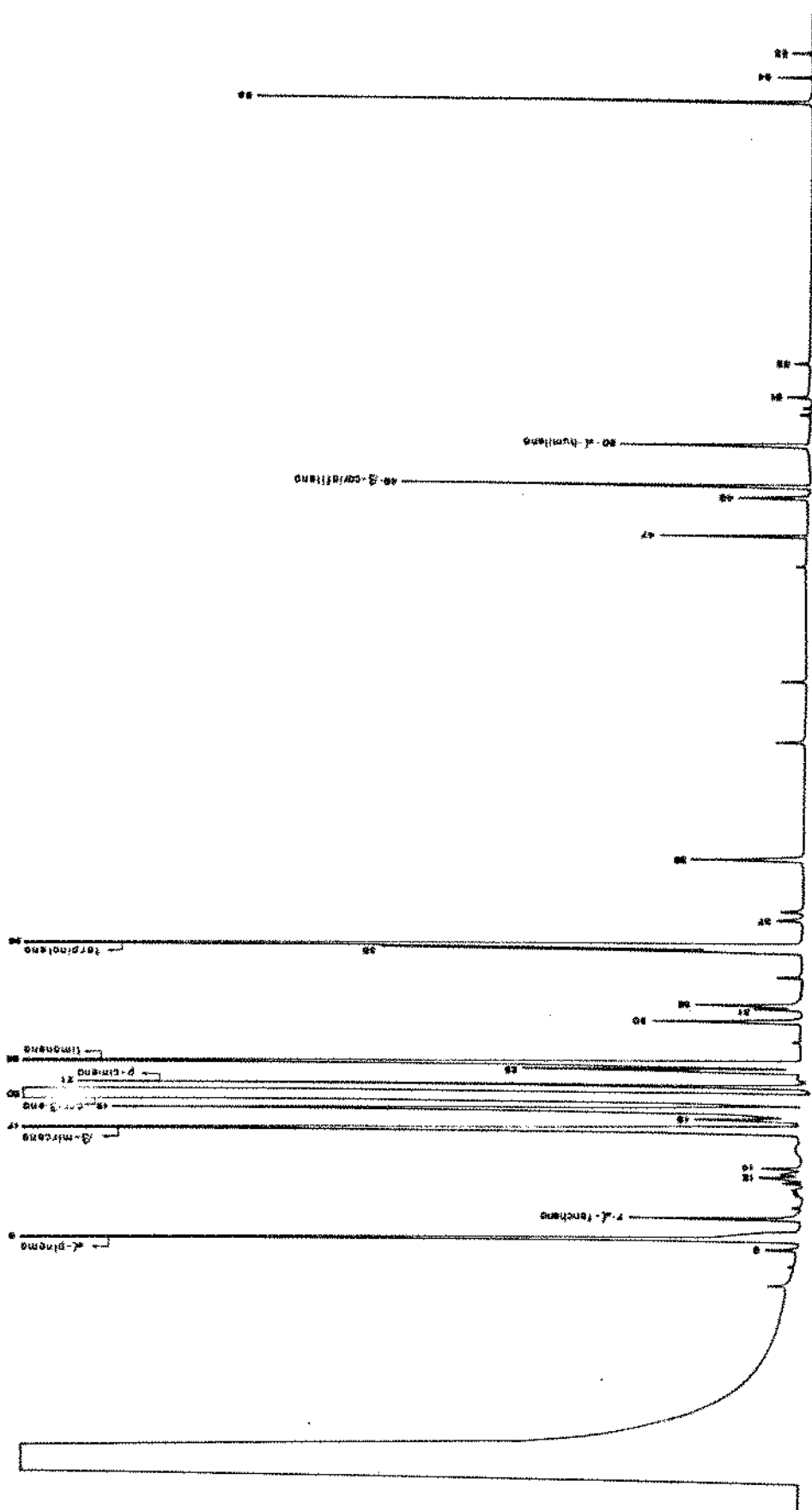


Figura 10. Cromatograma típico dos voláteis da cultivar Haden.

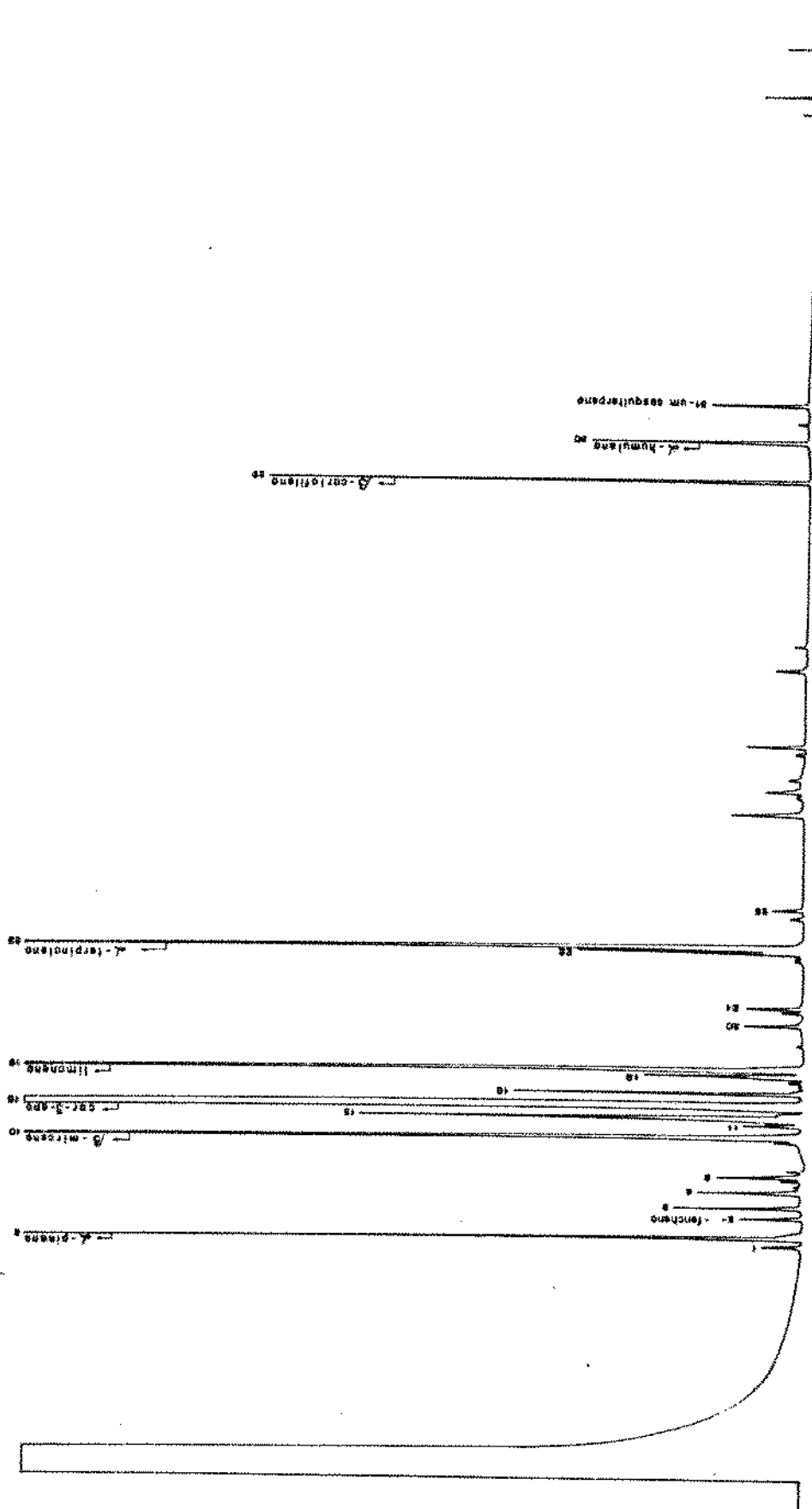


Figura 12. Cromatograma típico dos voláteis da cultivar Keitt.

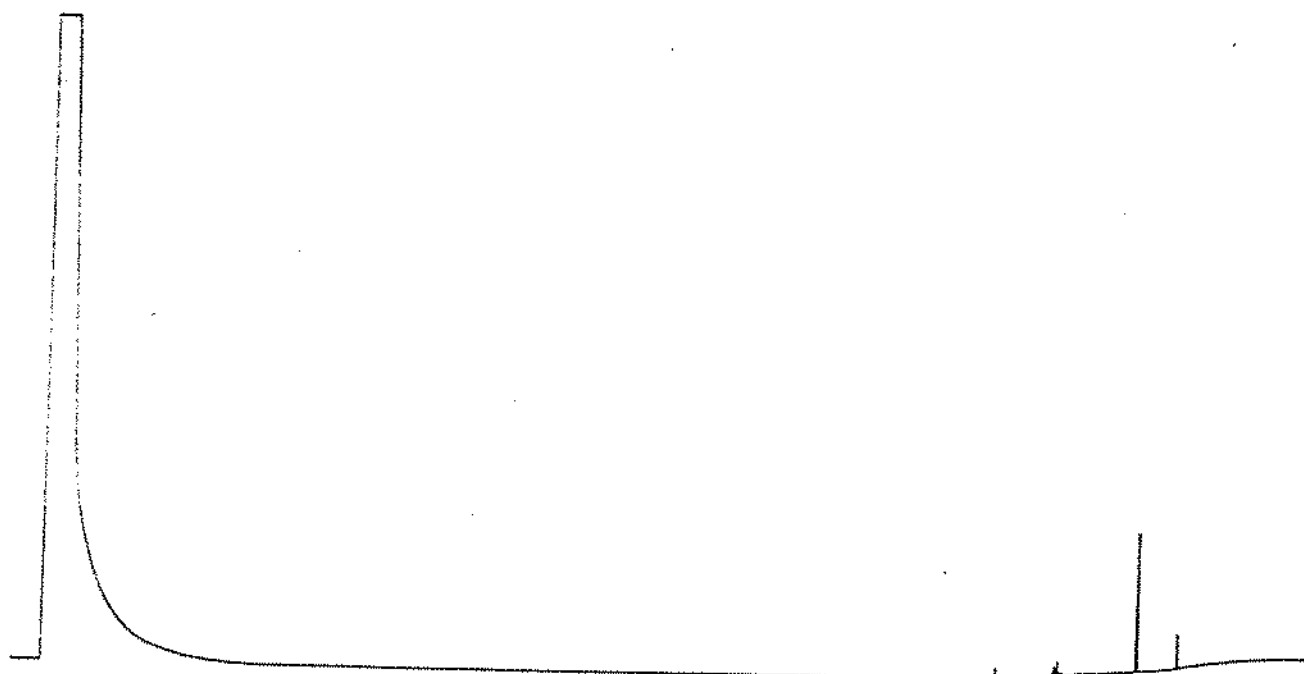


Figura 13. Cromatograma do solvente após eluição do polímero condicionado.

Tabela 6. Porcentagens relativas dos componentes voláteis
da cultivar Haden do Estado de São Paulo.

Pico No.	Tr (min.)	Lote 1		Lote 2		Lote 3		Entre Lotes	
		M	s	M	s	M	s	M	s
1	6,33	0,3	0,4	0,1	0,0	0,4	0,2	0,3	0,2
2	7,67	0,1	0,05	0,1	0,1	0,6	0,8	0,3	0,3
3	7,84	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
4	8,20	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
5	12,77	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6	13,21	1,5	0,2	1,6	0,1	1,4	0,2	1,5	0,1
7	14,17	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
8	14,28	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
9	14,70	tr	---	0,0	0,0	tr	---	tr	---
10	15,50	tr	---	0,0	0,0	tr	---	tr	---
11	15,76	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
12	16,09	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
13	16,21	tr	---	0,0	0,0	tr	---	tr	---
14	16,54	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	16,80	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
16	17,50	tr	---	0,0	0,0	tr	---	tr	---
17	18,12	2,6	0,5	2,8	0,5	3,3	1	2,8	0,2
18	18,71	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
19 ¹	19,06	0,7	0,2	0,5	0,3	0,7	0,0	0,6	0,1
20	19,96	86,5	0,7	85,0	0,0	84,0	2,0	85,2	1,0
21	20,25	0,5	0,0	0,6	0,1	0,7	0,4	0,6	0,1
22	20,40	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
23	20,72	tr	---	0,0	0,0	tr	---	tr	---
24	20,91	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
25	20,99	0,2	0,0	0,4	0,2	0,2	0,0	0,3	0,1
26	21,29	3,2	0,2	3,6	0,2	3,2	0,7	3,3	0,2
27	21,64	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
28	22,30	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
29	23,10	tr	---	tr	---	tr	---	---	---
30	23,31	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0

31	23,89	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
32	24,08	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
33	26,30	tr	---	0,0	0,0	tr	---	tr	---
34	26,54	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
35	26,66	0,3	0,0	0,4	0,0	0,3	0,1	0,3	0,05
36	26,88	3,0	0,2	3,5	0,2	3,2	0,9	3,2	0,2
37	28,08	tr	---	0,0	0,0	tr	---	tr	---
38	28,64	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
39	29,57	0,1	0,1	0,2	0,2	tr	---	tr	---
40	30,99	0,0	0,0	tr	---	tr	---	tr	---
41	34,76	tr	---	0,0	0,0	tr	---	tr	---
42	34,84	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
43	36,40	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
44	39,22	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
45	42,64	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
46	44,62	tr	---	tr	---	0,0	0,0	tr	---
47	46,06	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0	0,1	0,1
48	47,88	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
49	48,39	0,2	0,1	0,2	0,0	0,3	0,1	0,2	0,1
50	50,23	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
51	52,56	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
52	54,10	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
53	66,26	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,0	0,2	0,1
54	67,43	tr	---	tr	---	0,0	0,0	tr	---
55	68,57	tr	---	tr	---	0,0	0,0	tr	---

¹Mistura não resolvida.

M: média (de duplicatas para cada lote).

s: desvio-padrão.

T_r: tempo de retenção.

Tabela 7. Porcentagens relativas dos componentes voláteis
da cultivar Tommy Atkins do Estado de São Paulo.

Pico No.	Tr (min.)	Lote 1		Lote 2		Lote 3		Entre Lotes	
		M	s	M	s	M	s	M	s
1	12,70	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
2	13,19	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
3	13,92	26,5	5,0	25,0	3,0	23,0	3,0	24,8	2,0
4	14,64	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
5	14,74	0,8	0,4	0,4	0,0	0,4	0,0	0,6	0,2
6	14,86	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
7	14,89	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
8	14,92	tr	---	0,0	0,0	tr	---	tr	---
9	15,10	0,0	0,0	0,0	0,0	tr	---	tr	---
10	15,94	0,0	0,0	0,0	0,0	tr	---	tr	---
11	16,57	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
12	16,72	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
13	16,88	0,3	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1
14	17,09	2,6	0,5	2,6	0,1	2,4	0,0	2,6	0,1
15	18,04	tr	---	0,0	0,0	0,1	0,1	tr	---
16	18,64	2,0	0,3	2,2	0,4	2,2	0,1	2,1	0,1
17	19,23	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
18 ¹	19,59	0,7	0,2	0,6	0,1	0,6	0,2	0,6	0,0
19	20,51	57,5	2,0	60,0	0,4	62,5	0,6	60,0	2,0
20	20,83	0,5	0,0	0,5	0,1	0,5	0,0	0,5	0,0
21	21,28	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
22	21,47	tr	---	0,0	0,0	0,1	0,0	tr	---
23	21,55	0,6	0,6	0,2	0,0	0,2	0,0	0,3	0,2
24	21,90	3,4	0,6	3,3	0,8	3,2	0,2	3,3	0,1
25	22,95	tr	---	tr	---	0,0	0,0	tr	---
26	23,87	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
27	24,47	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
28	24,67	0,3	0,0	0,3	0,1	0,3	0,0	0,3	0,0
29	25,47	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---

30	26,91	0,0	0,0	tr	---	tr	---	tr	---
31	27,28	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,0	0,3	0,0
32	27,51	2,2	0,6	2,5	0,8	2,4	0,2	2,4	0,1
33	30,16	0,1	0,1	tr	---	tr	---	tr	---
34	33,68	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
35	34,76	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
36	35,28	0,0	0,0	tr	---	tr	---	tr	---
37	35,46	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
38	36,90	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
39	43,16	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
40	45,19	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
41	46,61	0,3	0,1	0,4	0,1	0,2	0,0	0,3	0,1
42	48,45	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
43	48,98	0,4	0,2	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0
44	50,67	0,0	0,0	tr	---	tr	---	tr	---
45	50,83	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0
46	51,23	0,0	0,0	tr	---	tr	---	tr	---
47	51,70	0,0	0,0	tr	---	tr	---	tr	---
48	52,64	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
49	53,02	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
50	53,12	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
51	54,79	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
52	62,80	0,0	0,0	tr	---	tr	---	tr	---
53	65,51	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0
54	66,68	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
55	67,85	tr	---	tr	---	0,0	0,0	tr	---

¹Mistura não resolvida.

M: média (de duplicatas para cada lote).

s: desvio-padrão.

T_r: tempo de retenção

Tabela 8. Porcentagens relativas dos componentes voláteis
da cultivar Keitt do Estado de São Paulo.

Pico No.	Ir (min.)	Lote 1		Lote 2		Lote 3		Entre Lotes	
		M	s	M	s	M	s	M	s
1	13,00	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
2	13,57	1,4	0,2	1,2	0,1	1,4	0,3	1,3	0,1
3	14,55	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
4	14,66	0,3 ¹	---	tr	---	tr	---	tr	---
5	15,00	tr	---	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
6	15,60	tr	---	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1
7	16,48	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
8	16,60	tr	---	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
9	16,82	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
10	18,49	2,4	0,2	2,7	0,0	2,9	0,1	2,7	0,2
11	19,10	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
12	19,30	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
13	19,43	0,8	0,1	0,9	0,0	0,7	0,1	0,8	0,1
14	19,62	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
15	20,05	86,0	0,5	85,0	0,1	85,0	2,0	85,3	0,0
16	20,56	0,3	0,0	0,4	0,0	0,3	0,0	0,3	0,1
17	20,78	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
18	21,35	0,3	0,2	0,2	0,0	0,2	0,0	0,2	0,1
19	21,62	2,8	0,1	3,0	0,0	2,9	0,0	2,9	0,1
20	23,64	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
21	24,49	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
22	27,08	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0
23	27,26	2,7	0,0	3,1	0,1	2,8	0,2	2,9	0,2
24	28,62	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
25	28,76	tr	---	0,1	0,0	tr	---	tr	---
26	29,97	0,1	0,0	tr	---	tr	---	tr	---
27	35,08	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
28	36,71	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
29	48,72	0,9	0,0	0,8	0,2	1,2	0,5	1,0	0,2
30	50,56	0,4	0,0	0,4	0,1	0,6	0,3	0,5	0,1

31	52,35	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1
32	62,69	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
33	66,47	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
34	67,64	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---
35	68,60	tr	---	tr	---	tr	---	tr	---

10,3 em 1 cromatograma, tr no outro.

M: média (de duplicatas para cada lote)

s: desvio-padrão

4.1.4 = Identificação de alguns componentes voláteis de manga

A Tabela 9 mostra os dados obtidos da fragmentação dos componentes voláteis de manga por espectrometria de massa.

A Tabela 10 mostra os valores do Índice de Kovats obtidos neste estudo nas condições de temperatura usadas por Jennings e Shibamoto (1980) para comparação no caso da não disponibilidade de padrões de terpenos. As condições utilizadas por estes autores foram: temperatura inicial de 80°C e programação de 20/minuto até 200°C. No caso de disponibilidade de terpenos, os Índices de Kovats foram obtidos nas condições de programação de temperatura usadas neste estudo. Nas condições usadas por Jennings e Shibamoto, os componentes da amostra que eluíram antes do car-3-eno tiveram seus picos quase fundidos no cromatograma e os Índices de Kovats não puderam ser determinados.

Os nomes sistemáticos desses compostos, assim como suas fórmulas estruturais e pesos moleculares estão apresentados na Tabela 11.

α -Pineno, α -fencheno, α -canfeno, β -pineno e car-3-eno são hidrocarbonetos mono terpênicos e de peso molecular igual a 136 (Tabela 11). Os espectros de massa desses compostos foram investigados por Ryhage e Von Sydow em 1963, através da formação de ions metaestáveis. Estes compostos bicíclicos, apesar de não diferirem muito em seus espectros de massa, podem ser distinguidos através da abundância relativa dos fragmentos majoritários dos

Tabela 9. Ions majoritários provenientes da fragmentação de alguns compostos voláteis de manga por espectrometria de massa.

Compostos	m/z (abundância relativa)									
α -pineno	93(100)	91(43)	92(42)	77(28)	79(24)	41(23)	39(22)	136(12)		
α -fencheno	93(100)	41(70)	79(61)	39(47)	77(39)	91(38)	55(37)	92(35)	80(34)	12(13)
α -canfeno	93(100)	121(67)	41(55)	67(39)	107(38)	69(33)	91(31)	77(29)		
β -pineno	93(100)	41(55)	69(33)	91(31)	77(29)	79(26)	39(26)	94(14)		
β -mirceno	41(100)	69(74)	93(60)	39(30)	91(17)	67(16)	79(15)	55(15)		
car-3-eno	93(100)	91(50)	77(36)	92(33)	79(31)	39(26)	41(26)	136(20)	80(20)	
p-cimeno	119(100)	91(36)	134(24)	93(23)	39(20)	77(20)	117(16)	65(16)	41(16)	
β -felandreno	93(100)	91(41)	77(34)	79(22)	41(18)	39(18)	136(18)	94(14)	80(10)	
limoneno	68(100)	67(79)	93(67)	39(39)	79(36)	41(32)	53(28)	107(2)		
α -terpinoleno	93(100)	121(87)	136(68)	91(57)	79(43)	77(40)	39(34)	41(32)	105(25)	119(21)
β -cariofileno	41(100)	93(68)	91(63)	79(60)	69(58)	113(54)	105(44)	39(40)	77(37)	55(36)
α -humuleno	93(100)	80(38)	41(34)	121(28)	92(25)	79(23)	91(23)	67(20)	107(19)	55(19)
sesquiterpeno	41(100)	105(76)	79(66)	93(65)	91(62)	67(60)	107(60)	81(50)	59(46)	

Tabela 10. Índices de Kovats de alguns compostos voláteis encontrados em manga.

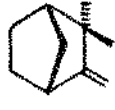
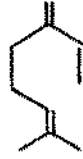
Compostos	Índice de Kovats			
	condições de Jennings e Shibamoto ^a		condições do presente trabalho ^b	
	experimental	literatura	composto desconhecido	padrão
α -pineno	----	942	949	950
α -fencheno	----	----	---	---
α -canfeno	----	948	---	---
β -pineno	----	981	981	984
β -mirceno	----	986	994	994
car-3-eno	1010	1000	---	---
β -cimeno	1020	1020	---	---
β -felandreno	1029	1025	---	---
limoneno	1032	1030	1036	1038
α -terpinoleno	1095	----	1109	1109
β -cariofileno	1425	1428	----	----
α -humuleno	1463	1465	----	----
sesquiterpeno NI	1497	----	----	----

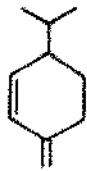
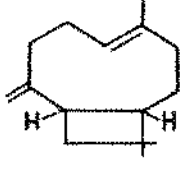
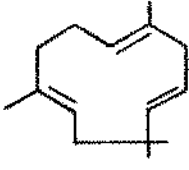
^aTemperatura inicial de 80°C e programação a 2°C/min até 200°C.

^b50°C por 8 minutos, 1,5°C até 80°C, 3°C/min até 130°C, 2°C/min até 150°C, 5°C até 230°C.

NI: não identificado.

Tabela 11. Fórmulas estruturais dos compostos identificados.

Nome comum	Nome sistemático (IUPAC)	Estrutura	Peso molecular
α -pineno	2,6,6-trimetil biciclo (3,1,1) hept-2-eno		136
α -fencheno	7,7-dimetil-2-metileno biciclo (2,2,1) heptano		136
α -canfeno	2,2-dimetil-3-metileno biciclo (2,2,1) heptano		136
β -pineno	6,6-dimetil-2-metileno biciclo (3,1,1) heptano		136
β -mirceno	7-metil-3-metileno-1,6- octadieno		136
car-3-eno	3,7,7-trimetil biciclo (4,1,0) hept-3-eno		136
<i>p</i> -cimeno	1-metil-4-(1-metiletil)- benzeno		134

β -felandreno	4-metileno-1-(1-metiletil)- -ciclohexeno		136
limoneno	1,4-dimetil-4-etenilciclo- hexeno		136
α -terpinoleno	1-metil-4-(1-metiletil- ideno) ciclo hexeno		136
β -cariofileno	4,11,11-trimetil biciclo (7,2,0) undec-4-eno		204
α -humuleno	2,6,6,9-tetrametil-1,4,8- cicloundecatrieno		204
sesquiterpeno			
N.I.			204

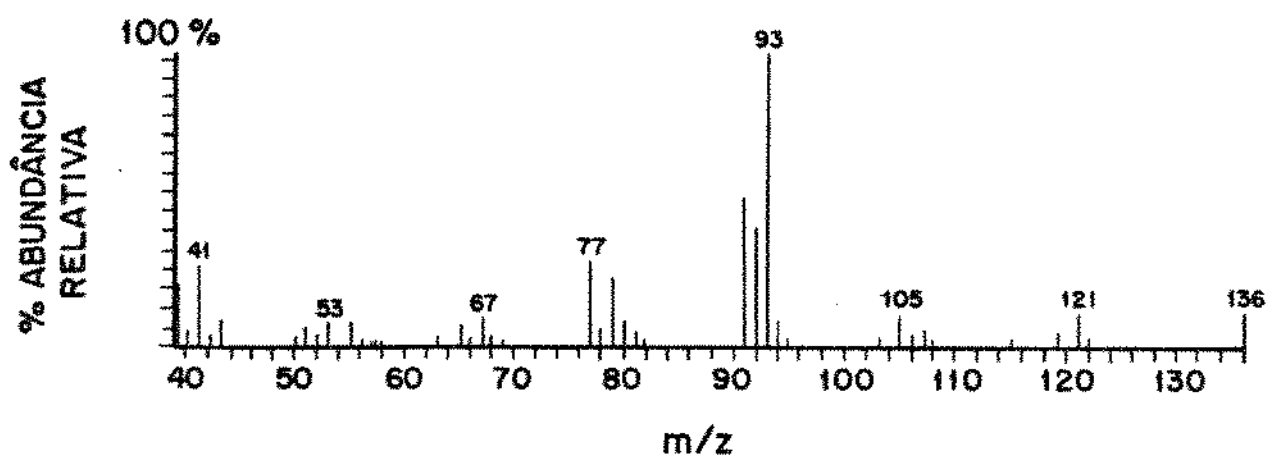
N.I.: não identificado.

espectros de massa característicos. Os espectros obtidos neste estudo e os da literatura estão apresentados nas Figuras 14, 15, 16, 17 e 18.

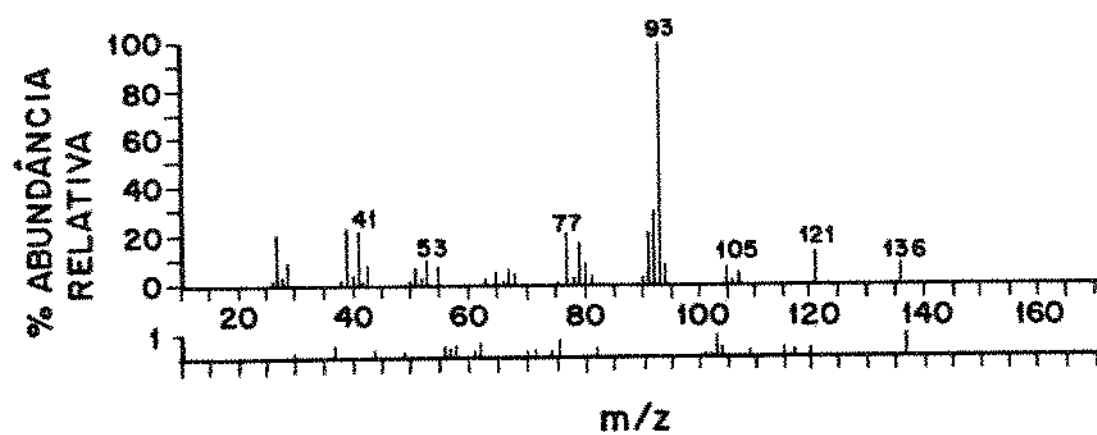
Os cinco compostos mencionados apresentaram o pico do íon molecular, de massa igual a 136. O pico base, igual a 93, corresponde à perda do grupo isopropil, $M^+ - 43$. O íon de massa igual a 121 corresponde à perda de um grupo metil. O fragmento de massa igual a 80 está presente em todos os compostos terpênicos. α -Pineno tem os fragmentos de maior massa correspondentes a m/z iguais a 93, 92, 91, α -fencheno a 93, 41 e 79, α -canfeno a 93, 121, 41, β -pineno a 93, 41 e 69 e car-3-eno a 93, 91 e 77 (Tabela 9).

Os Índices de Kovats foram úteis na confirmação da identidade destes compostos. Os índices obtidos experimentalmente concordaram com os relatados na literatura (Jennings e Shibamoto, 1980) (Tabela 10).

β -Mirceno ou 7-metil-3-metileno-1,6-octadieno é um hidrocarboneto monoterpênico acíclico (Tabela 11) e possui uma ligação entre duas unidades isoprênicas, em posição alílica às duplas ligações. Isto resulta em uma fragmentação que dá origem a um íon abundante de massa igual a 69. O espectro obtido e o da literatura estão apresentados na Figura 19. Os três fragmentos de maior massa são os de m/z iguais a 41, 69 e 93 (Tabela 9 e Figura 19). O Índice de Kovats da literatura (Jennings e Shibamoto, 1980) é de 986, o que confirma a sequência de eluição (Tabela 10). Além disso, β -mirceno padrão e o composto da amostra, ambos apresentaram um Índice de Kovats de 994 nas condições do presente trabalho (Tabela 10).

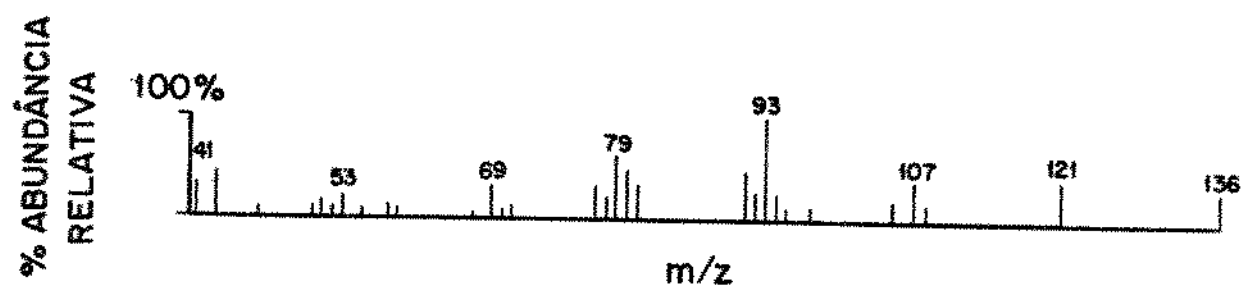


Espectro obtido neste estudo.

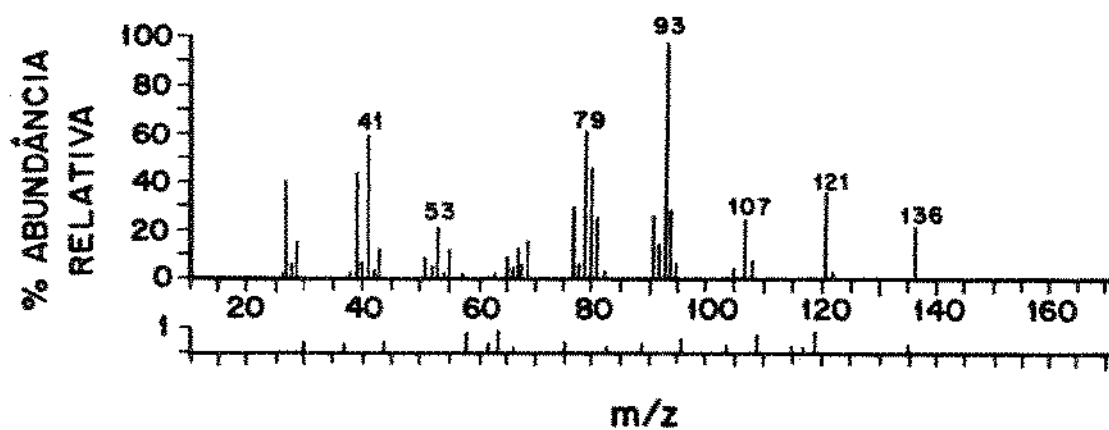


Espectro da Literatura (Stenhalgen *et al.*, 1974).

Figura 14. Espectros de massa do α -pineno.

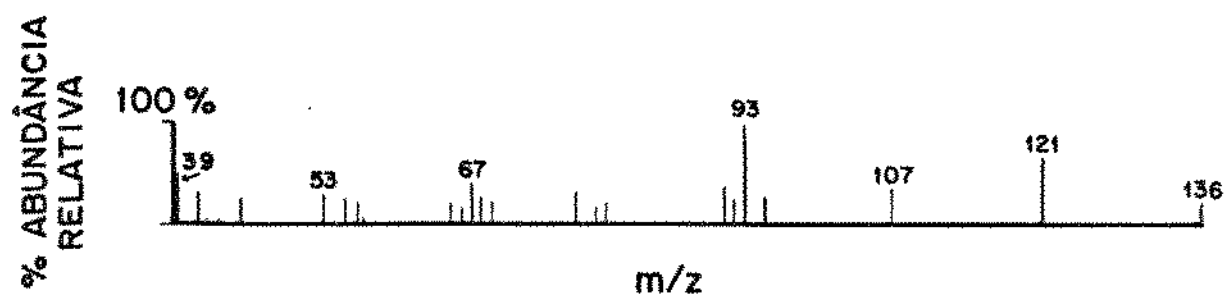


Espectro obtido neste estudo.

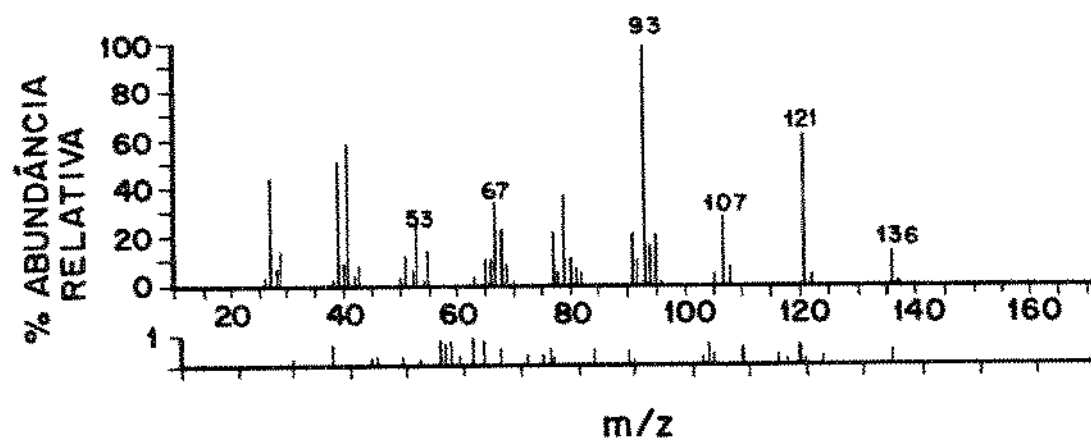


Espectro da Literatura (Stenhalgen et al., 1974).

Figura 15. Espectros de massa do α -fencheno.

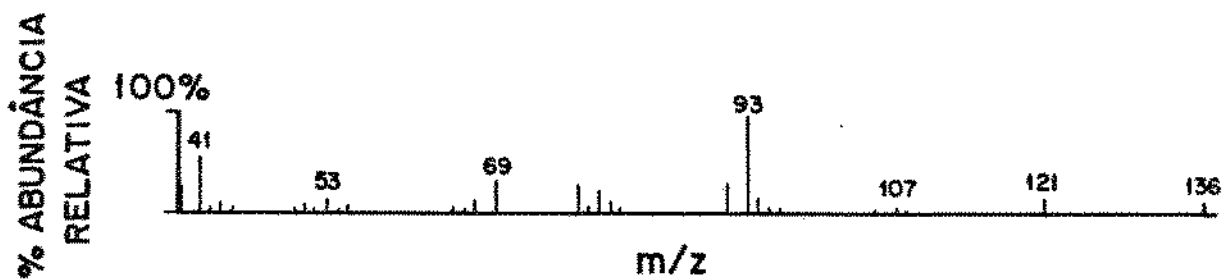


Espectro obtido neste estudo.

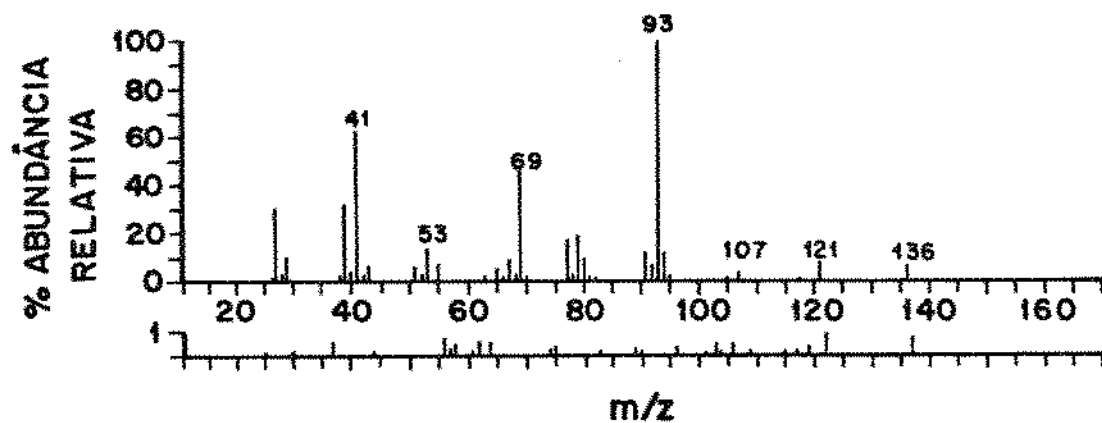


Espectro da Literatura (Stenhalgen et al., 1974).

Figura 16. Espectros de massa do α -canfeno.

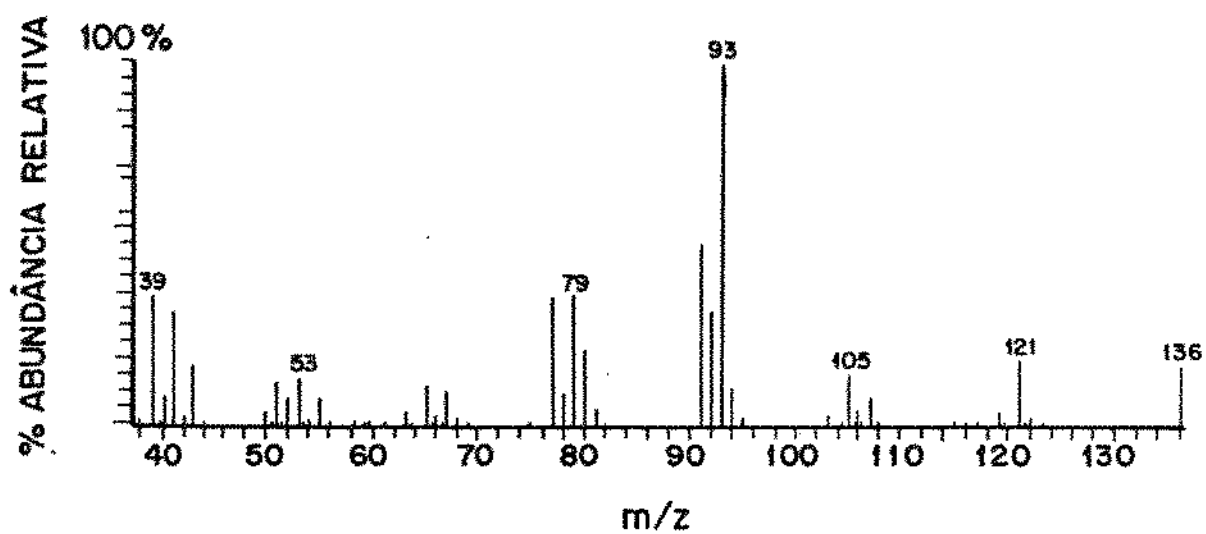


Espectro obtido neste estudo.

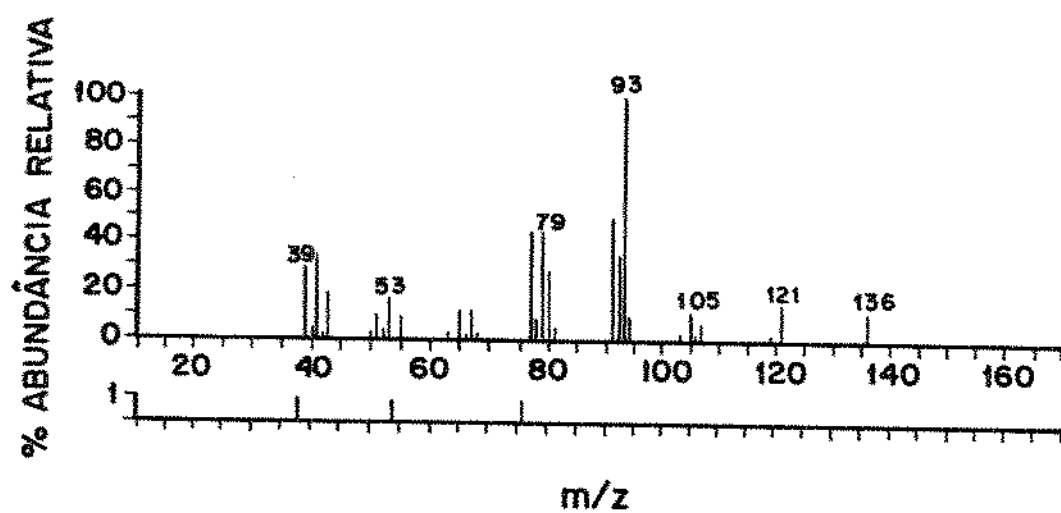


Espectro da Literatura (Stenhalgen *et al.*, 1974).

Figura 17. Espectros de massa do β -pineno.

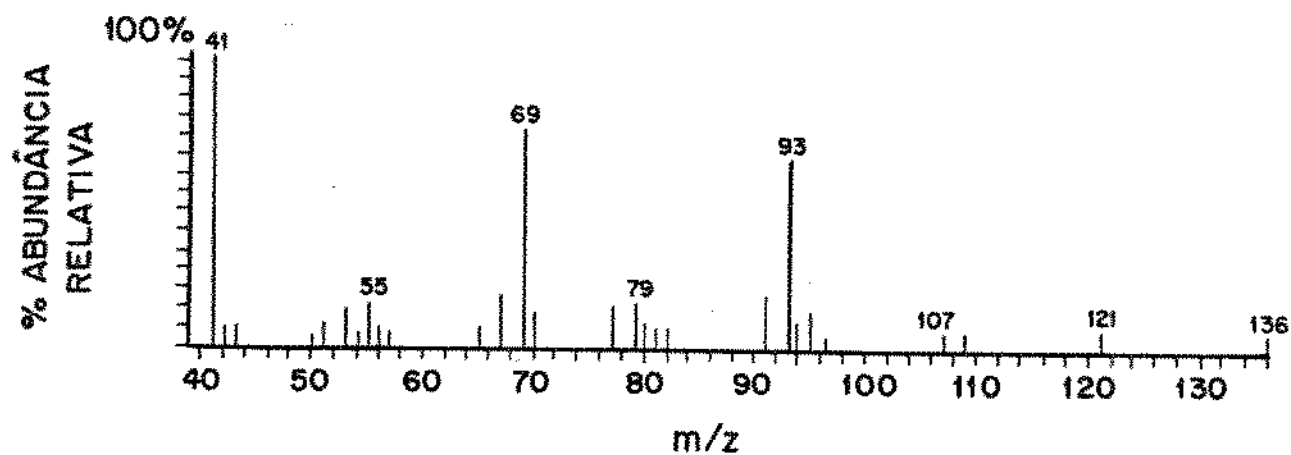


Espectro obtido neste estudo.

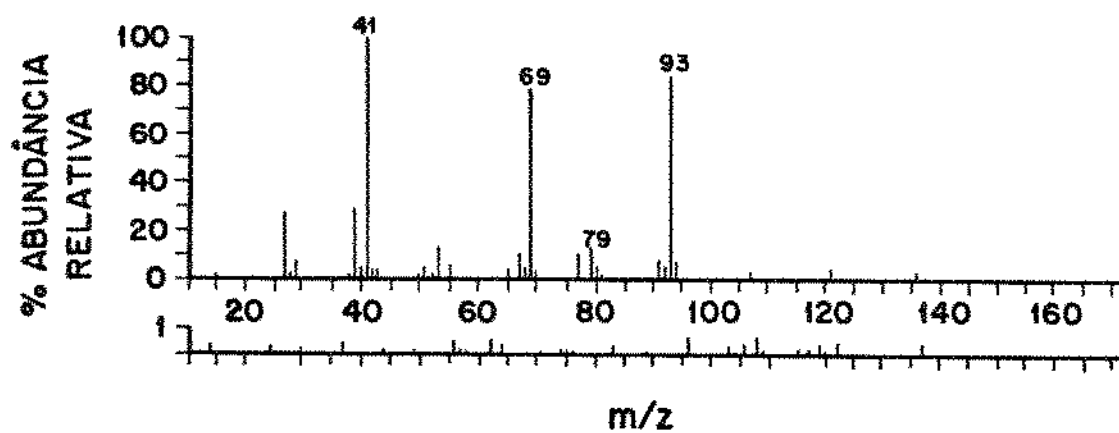


Espectro da Literatura (Stenhalgen *et al.*, 1974).

Figura 18. Espectros de massa do Δ^3 -careno.



Espectro obtido neste estudo.



Espectro da Literatura (Stenhalgen et al., 1974).

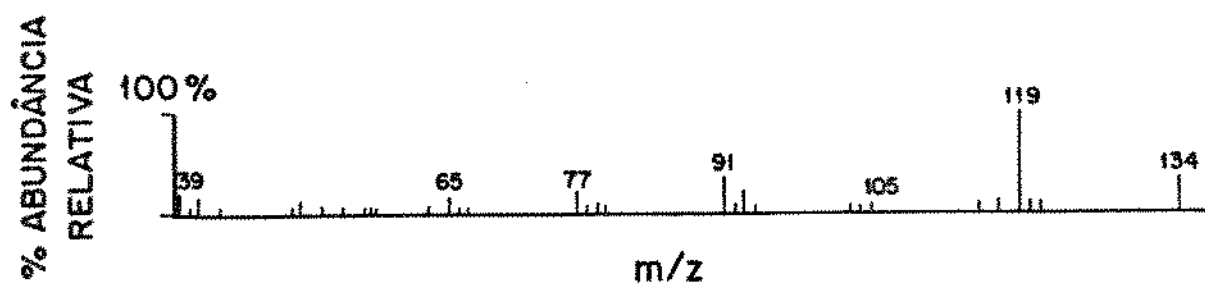
Figura 19. Espectros de massa do β -mirceno.

p-Cimeno é um hidrocarboneto aromático (Tabela 11) e dá picos abundantes de massa iguais a 134 (íon molecular), 119 (pico base) correspondente à perda de um grupo metil e 91 pela perda do grupo isopropil. O espectro de massa da literatura e o obtido experimentalmente estão apresentados na Figura 20. O Índice de Kovats da literatura, de 1020, confirmou a sequência da eluição (Tabela 10). Além disto, o Índice de Kovats, obtido experimentalmente nas condições usadas por Jennings e Shibamoto, coincidiu com o valor obtido no presente trabalho (Tabela 10).

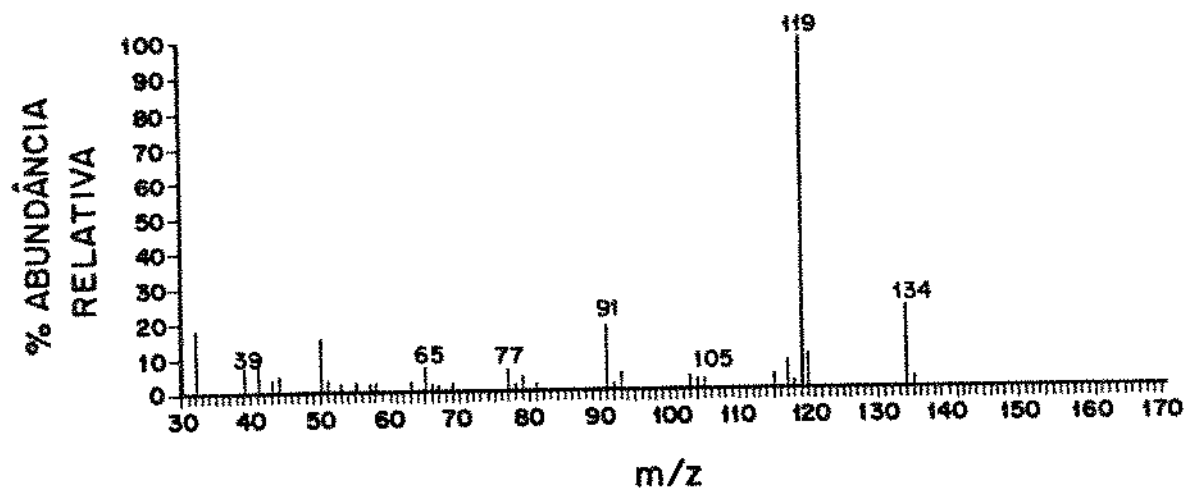
β -Felandreno, limoneno e α -terpinoleno são compostos monoterpênicos, derivados do ciclohexeno (Tabela 11). Os espectros de massa desses compostos, obtidos neste estudo e os da literatura, estão apresentados nas Figuras 21, 22 e 23.

O β -felandreno ou 4-metileno-1-(1 metiletil)-ciclohexeno tem duas duplas ligações conjugadas e a ligação do grupo isopropil está em posição alílica a uma delas e, por isso, seu espectro de massa é dominado pelo íon de massa igual a 93 (pela perda do grupo isopropil do íon molecular de massa igual a 136). Limoneno ou 1,4-dimetil-4-etenilciclohexeno apresenta o pico base igual a 68, correspondente à massa de uma unidade isoprênica e à metade da massa do íon molecular, 136.

α -Terpinoleno ou 1-metil-4-(1-metiletilideno)-ciclohexeno apresenta o pico base igual a 121, pela perda de um grupo metil. De acordo com Budzikiewicz e Djerassi, (1964), é importante notar que uma abordagem baseada no íon carbônio mais favorável não explica o espectro de massa deste hidrocarboneto, pois a perda M^+-15 é consideravelmente pronunciada no espectro do α -terpinole-

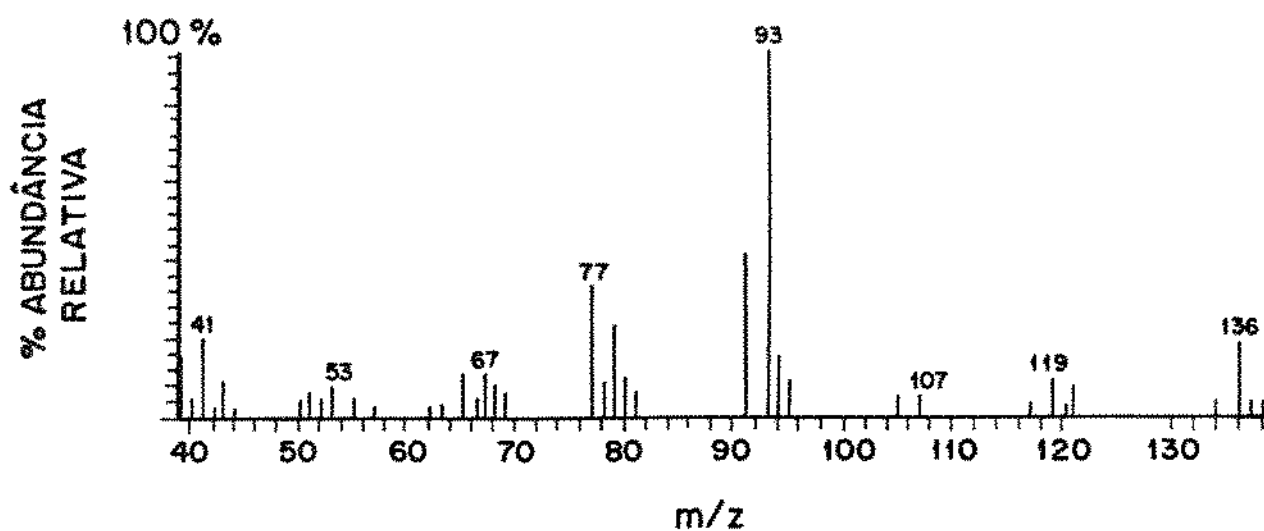


Espectro obtido neste estudo.

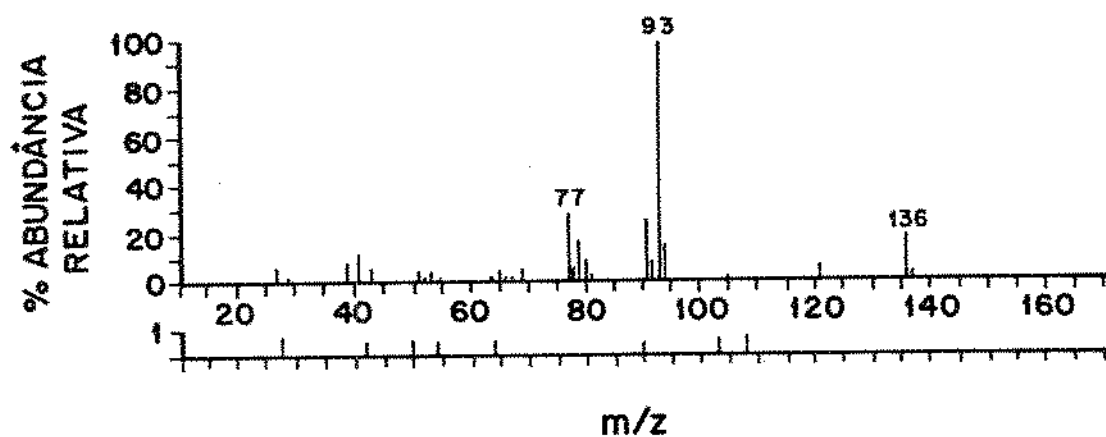


Espectro da Literatura (Swigar e Silverstein, 1981).

Figura 20. Espectros de massa do p-cimeno.

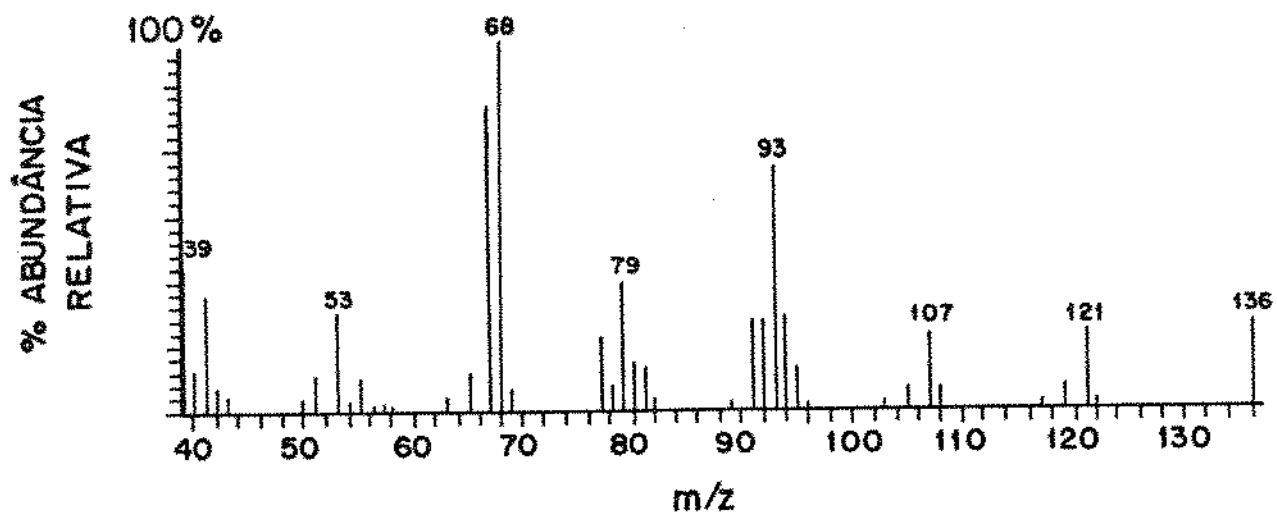


Espectro obtido neste estudo.

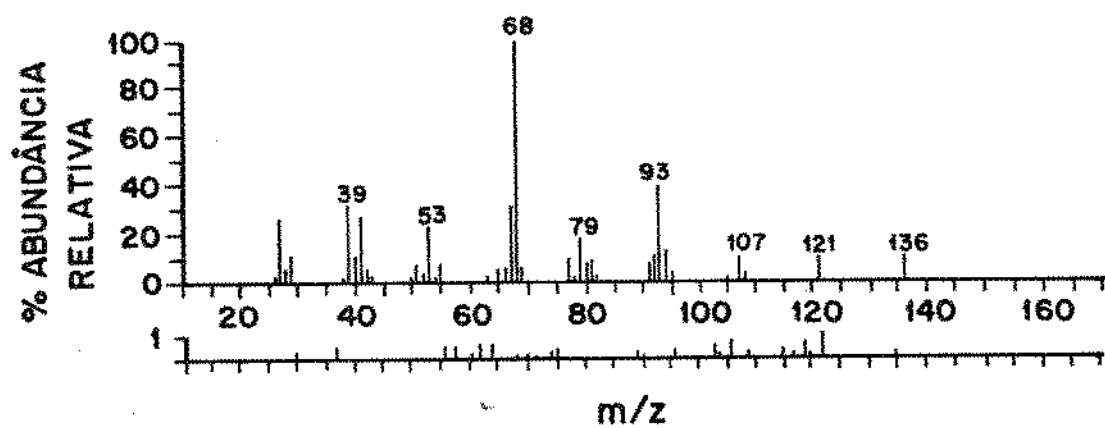


Espectro da Literatura (Stenhalgen *et al.*, 1974)

Figura 21. Espectros de massa do β -felandreno.

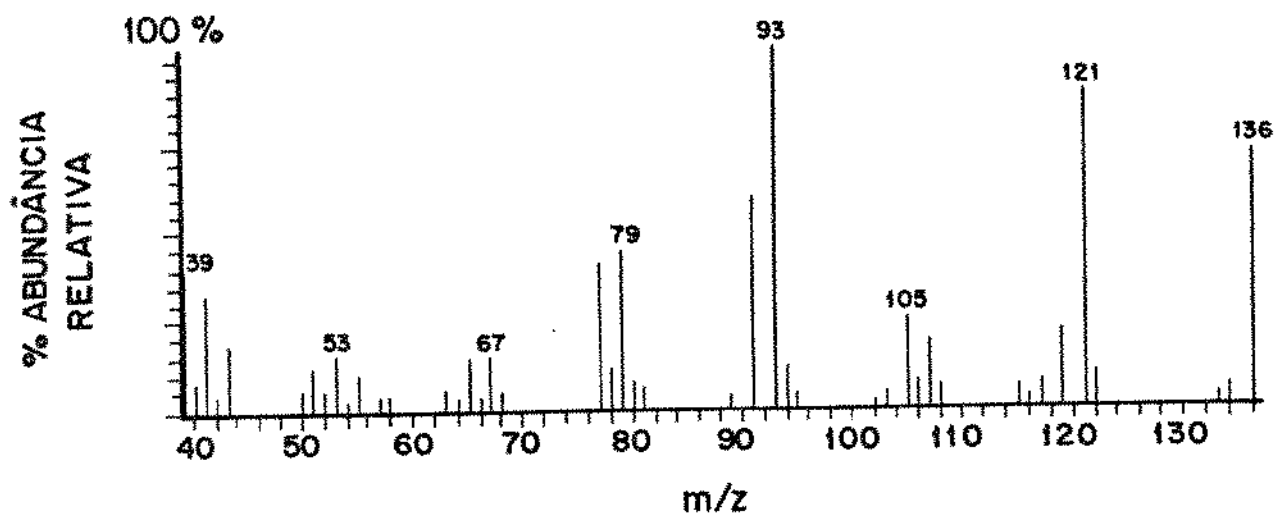


Espectro obtido neste estudo

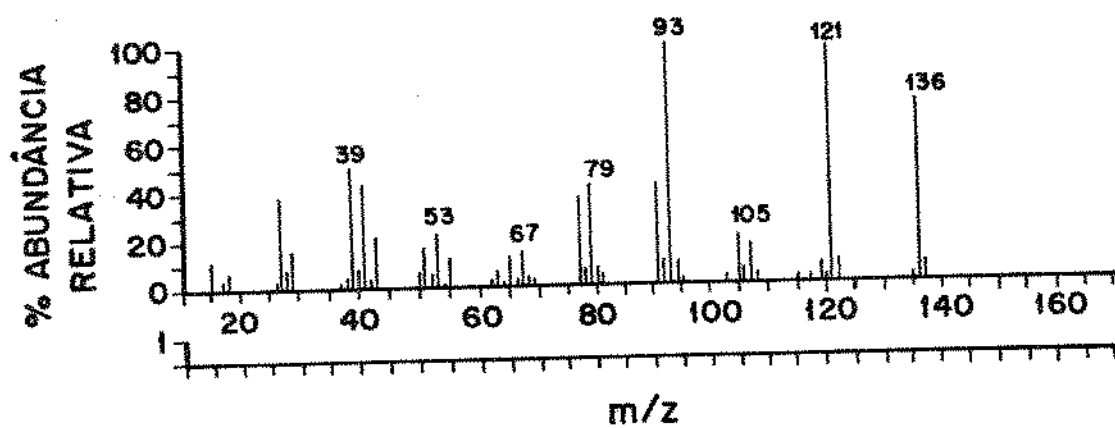


Espectro da literatura (Stenhalgen *et al.*, 1974).

Figura 22. Espectros de massa do limoneno.



Espectro obtido neste estudo.



Espectro da literatura (Stenhalgen *et al.*, 1974).

Figura 23. Espectros de massa do α -terpinoleno.

no, que contém três grupos metila em posição vinílica e não alílica.

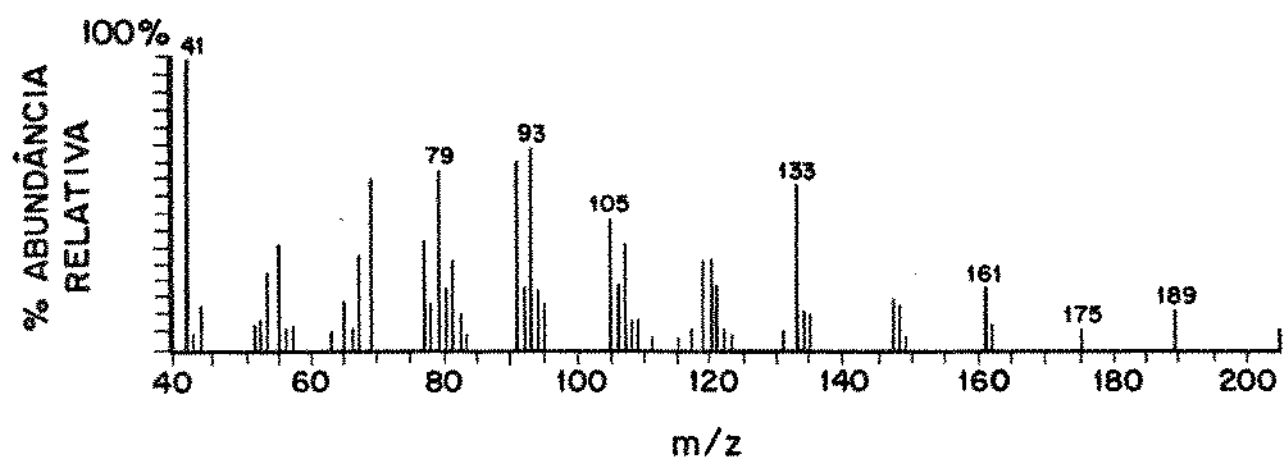
Os Índices de Kovats da literatura (Tabela 10) do β -felandreno e limoneno mostram sua sequência de eluição e de acordo com a identificação assinalada. Os valores determinados experimentalmente nas mesmas condições de Jennings e Shibamoto foram praticamente iguais aos valores da literatura (Tabela 10). Além disso, a disponibilidade dos padrões de limoneno e de α -terpinoleno confirmaram a identificação.

β -Cariofileno e α -humuleno são hidrocarbonetos sesquiterpênicos e de peso molecular igual a 204 (Tabela 11). A interpretação dos espectros desses compostos pode ser difícil na ausência de grupos que dirijam a fragmentação, de acordo com Budzikiewicz e Djerassi (1969). Os espectros de massa da literatura e os obtidos experimentalmente estão apresentados nas Figuras 24 e 25. Esses compostos apresentaram íon molecular igual a 204.

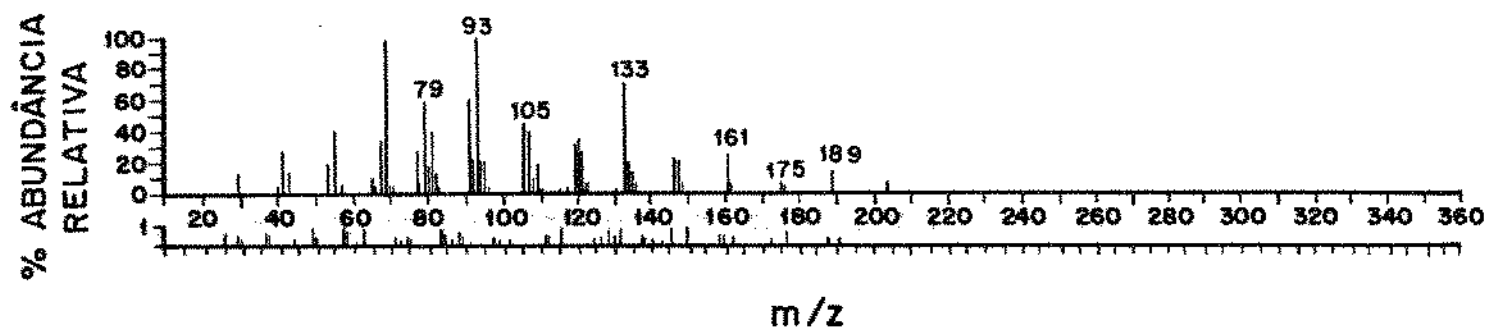
O Índice de Kovats obtido da literatura (Tabela 10) mostra que a sequência de eluição está correta e os valores obtidos experimentalmente foram bastante próximos aos valores da literatura.

O espectro de massa apresentado na Figura 26 deve ser provavelmente a de um sesquiterpeno, com peso molecular de 204, mas não foi possível identificá-lo.

Quantitativamente, os compostos identificados compreenderam, no mínimo, 98% do total de voláteis.

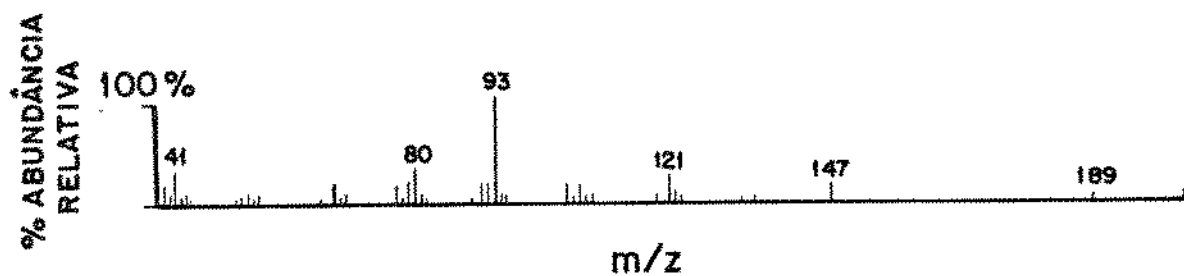


Espectro obtido neste estudo.

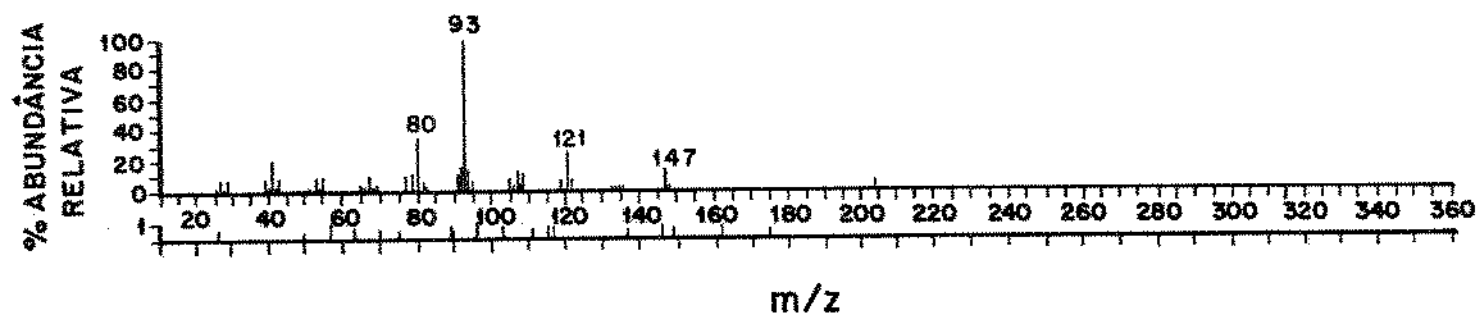


Espectro da literatura (Stenhalgen et. al. 1974).

Figura 24. Espectros de massa do β -cariofileno



Espectro obtido neste estudo.



Espectro da literatura (Stenhalgen *et al.* 1974).

Figura 25. Espectros de massa do α -humuleno

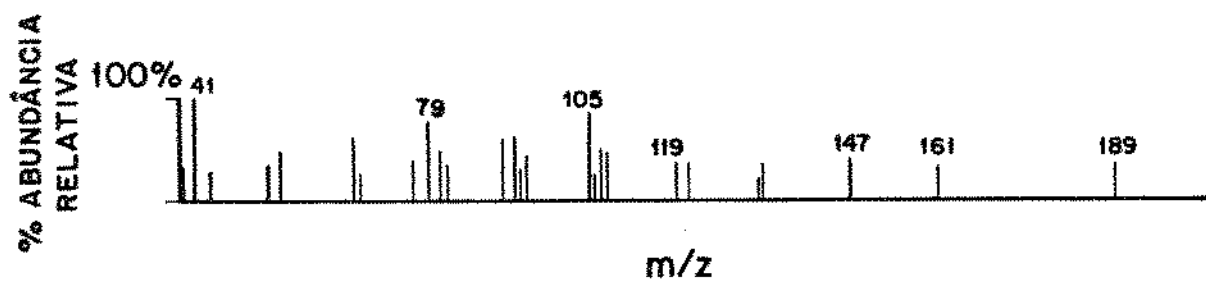


Figura 26. Espectro de massa do composto desconhecido

4.1.5 - Diferenças entre cultivares

As diferenças entre as cultivares Haden, Tommy Atkins e Keitt foram evidenciadas nos cromatogramas típicos das Figuras 10, 11 e 12 e na Tabela 12. As três cultivares estudadas foram bem semelhantes entre si. Os hidrocarbonetos monoterpênicos foram os componentes dominantes, com uma contribuição de, pelo menos, 95% da amostra, em todas as três cultivares.

MacLeod e Snyder (1985) no seu estudo sobre a manga Keitt e Tommy Atkins da Flórida, tinham enfatizado a semelhança entre estas duas cultivares, o que foi um resultado inesperado, considerando a grande variabilidade entre cultivares até então investigadas.

No presente trabalho, porém, a Haden e a Keitt mostraram grande similaridade, enquanto que a Tommy Atkins foi a cultivar que mais se diferenciou. Ambas as cultivares, Haden e Keitt, tiveram 85% de car-3-eno e 1,5% de α -pineno, enquanto a Tommy Atkins apresentou 60% e 25% desses dois compostos, respectivamente. A principal diferença no cromatograma entre a Keitt e a Haden ocorreu na região dos hidrocarbonetos sesquiterpênicos. A primeira apresentou 1,0%, 0,5% e 0,2% de β -cariofileno, α -humuleno e o sesquiterpeno não identificado, respectivamente, enquanto a segunda apresentou 0,2%, 0,1% e traços desses compostos. A Tommy Atkins, além das principais diferenças já mencionadas, apresentou uma maior porcentagem de α -canfeno (0,6%), de β -pineno (2,6%) e dos compostos não identificados numerados como picos 13, 28 e 41, nesta cultivar.

Tabela 12. Diferenças entre as cultivares Haden, Tommy Atkins e Keitt.

Identidade dos componentes	Porcentagem relativa ^a nas cultivares		
	Haden	Tommy Atkins	Keitt
α -pineno	1,5	25,0	1,3
α -fencheno	0,1	0,1	0,1
α -canfeno	0,0	0,6	tr
β -pineno	0,0	2,6	tr
β -mirceno	2,8	2,1	2,7
N.I.	0,6	0,6	0,8
car-3-eno	85,0	60,0	86,0
β -cimeno	0,6	0,5	0,3
β -felandreno	0,3	0,3	0,2
limoneno	3,3	3,3	2,9
α -terpinoleno	3,2	2,4	2,9
β -cariofileno	0,2	0,3	1,0
α -humuleno	0,1	0,2	0,5
sesquiterpeno N.I.	tr	0,1	tr

^aMédia de três lotes.

N.I.: não identificado.

tr: traços.

MacLeod e Snyder (1985) obtiveram resultados extremamente semelhantes aos obtidos neste estudo, no caso da cultivar Tommy Atkins da Flórida, com 60% de car-3-eno e 22,5% de α -pineno. Cabe lembrar que estes autores usaram destilação-extração simultânea, enquanto enriquecimento dos vapores do "headspace" foi utilizado neste trabalho. A identificação de compostos de baixa e média volatilidade como os hidrocarbonetos mono e sesquiterpênicos e a ausência de compostos de alto ponto de ebulição, tais como lactonas, identificadas em outras cultivares, salientou a similaridade entre os dois trabalhos. Estas observações mostram que a cultivar Tommy Atkins da Flórida e do Estado de São Paulo são semelhantes. Isso é uma rara demonstração na área de voláteis, que dois métodos baseados em princípios diferentes, possam chegar (como devem) aos mesmos resultados.

A Keitt do Estado de São Paulo apresentou mais car-3-eno em relação à cultivar da Flórida, 86% e 76%, respectivamente. Esta diferença pode ser devido à prática de aceleração da maturação no Brasil, sendo as mangas desta cultivar colocadas em câmaras, com passagem de etileno por 48 horas, antes de serem distribuídas no comércio.

4.1.6 - Análise sensorial

4.1.6.1 - Análise descritiva quantitativa do aroma de manga

O teste triangular aplicado a quinze juizes permitiu a seleção daqueles indivíduos com maior sensibilidade para percepção de diferenças entre os aromas das cultivares de manga estudadas.

A Tabela 13 mostra os resultados do teste triangular. O número total de respostas foi 12, e pela tabela para o teste triangular, baseada nos testes do Chi-Quadrado (O'Mahony, 1986), é necessário um mínimo de 8 respostas corretas para se obter diferenças significativas ao nível de 5%. Onze juizes foram selecionados.

Os termos mais empregados pelos juizes para a descrição do aroma e do sabor de manga estão apresentados nas Tabelas 14 e 15, respectivamente, assim como a frequência com que foram empregados.

Os membros da equipe concordaram que os termos característico, maduro e típico tinham um mesmo significado, e a palavra característico foi escolhida pelos juizes. Da mesma maneira, verde, folha de manga e mato seriam designados por verde. Os seguintes termos foram escolhidos para descrever o aroma de manga: característico, doce, perfume, verde e aguado.

Quanto ao sabor, a equipe concordou que os termos doce, néctar e mel tinham um mesmo significado e o termo doce foi escolhido, assim como entre ácido e azedo foi escolhido o primeiro. Os seguintes termos foram escolhidos para descrever o sabor de man-

Tabela 13. Resultados do teste triangular aplicado ao aroma de manga para a seleção dos juizes.

Juiz	1	2	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	15
Nº de respostas corretas	6	6	9	8	8	11	7	8	8	8	9	9	10	8	7
Total de respostas	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12

* juizes selecionados.

Tabela 14. Termos usados para a descrição do aroma de manga.

Termos	Frequência de uso
doce	12
característico	10
verde	9
perfume	7
aguado	5
maduro	3
ácido	2
leite de manga	1
folha de manga	1
mato	1
típico	1

Tabela 15. Termos usados pelos juizes para a descrição do sabor de manga.

Termos	Frequência de uso
doce	16
ácido	12
característico	6
aguado	6
verde	5
picante	4
nectar/mel	3
leite de manga	3
azedo	2
maduro, típico	1
adstringente	1

ga: característico, doce, verde, picante, ácido e aguado.

As Tabelas 16 e 17 mostram o resultado da análise de variância aplicada aos dados obtidos da análise descritiva quantitativa do aroma e do sabor das três cultivares de manga, respectivamente.

A Figura 27 mostra o perfil descritivo do aroma e do sabor das três cultivares de manga.

A cultivar Haden apresentou um aroma característico, com uma nota maior de perfume e de aroma doce. Seu sabor foi mais característico e mais doce. A cultivar Keitt caracterizou-se por um sabor mais ácido. A manga Tommy Atkins apresentou um aroma e um sabor mais aguado.

Tabela 16. Análise descritiva quantitativa do aroma de manga.

Termos	Média dos atributos de cada cultivar		
	Haden	Tommy Atkins	Keitt
característico	6,94a	6,23a,b	5,82b
doce	5,77a	3,95b	3,26b
perfume	5,07a	3,24b	3,02b
verde	1,60b	2,08a	2,31a
aguado	1,97b	3,82a	2,60b

Médias na mesma linha horizontal com as mesmas letras não são significativamente diferentes a nível de 5%.

Tabela 17. Análise descritiva quantitativa do sabor de manga.

Termos	Média dos atributos de cada cultivar		
	Haden	Tommy Atkins	Keitt
característico	7,05a	6,26b	6,37b
doce	6,32a	4,78b	4,84b
verde	2,05a	2,65a	2,64a
picante	1,64a	1,86a	2,38a
ácido	1,55b	1,91b	3,91a
aguado	1,76b	3,91a	2,07b

Médias na mesma linha horizontal com as mesmas letras não são significativamente diferentes a nível de 5%.

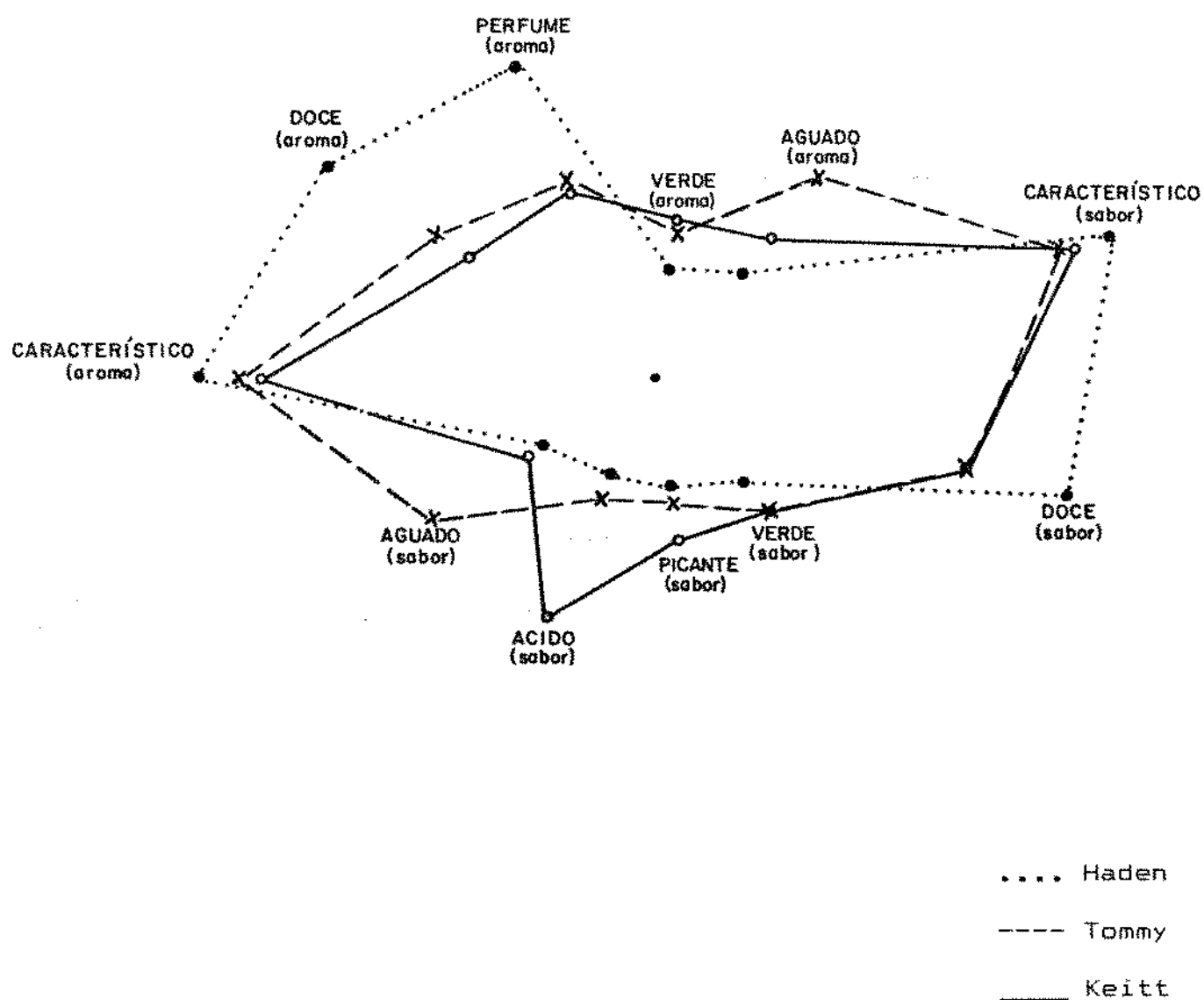


Figura 27. Perfil descritivo comparativo do aroma e do sabor das três cultivares de manga.

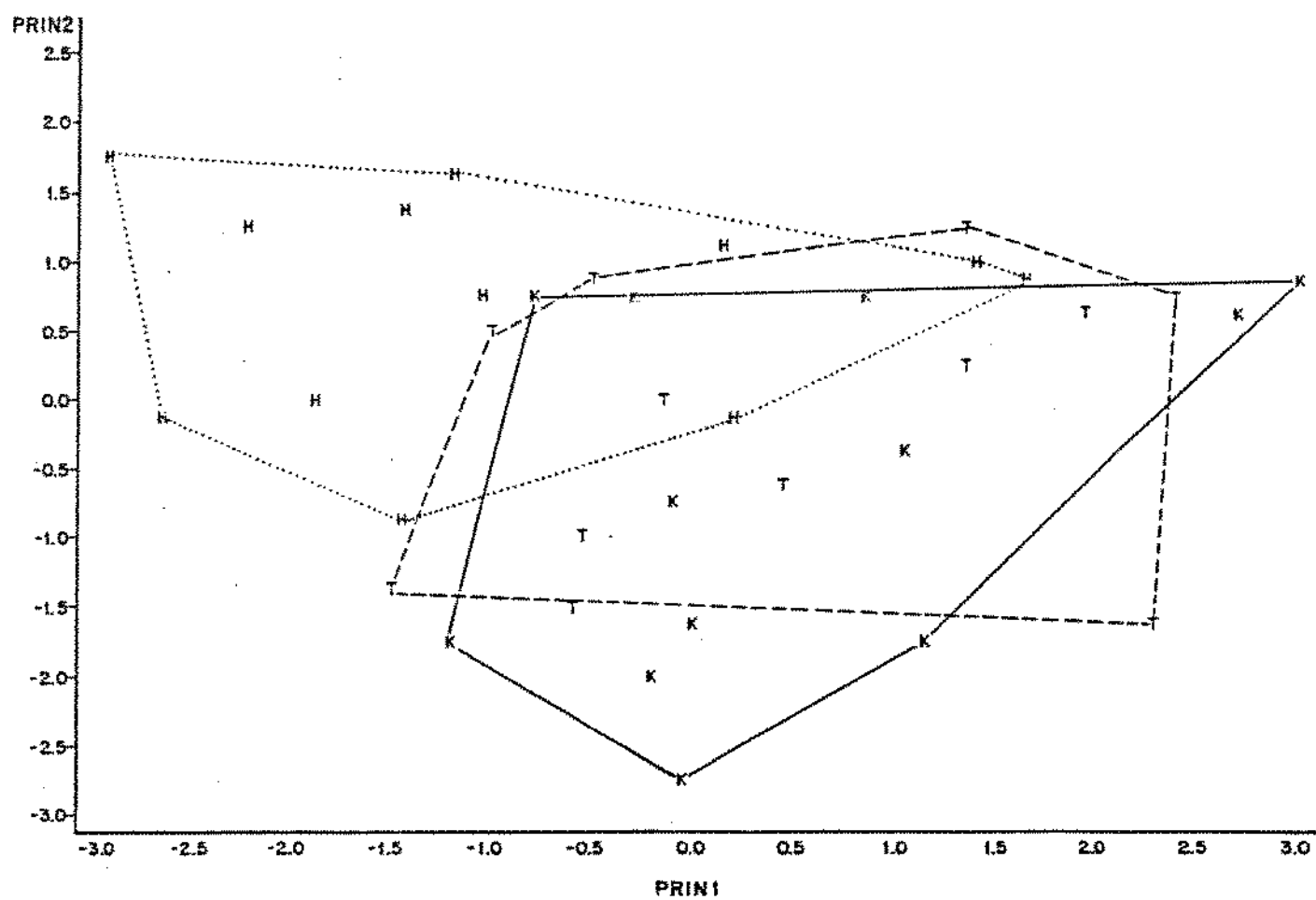
Os dados foram submetidos à técnica estatística de análise de componentes principais, que salienta as principais variáveis e as relações entre elas.

O gráfico da Figura 28 (plot dos dois primeiros componentes principais) explica 74% da variabilidade das três cultivares e mostra que elas possuem aroma bastante semelhantes. No entanto, apesar das três cultivares estarem sobrepostas, a Haden deslocou-se mais para a esquerda, enquanto a Tommy Atkins e a Keitt deslocaram-se mais para a direita no gráfico.

O componente principal 1, que explica 46% da variabilidade das três amostras, salientou os atributos característico e doce de um lado, e verde e aguado com uma contribuição oposta (Tabela 18). A manga Haden (localizada mais a esquerda) tem aroma mais característico e doce, enquanto a Tommy e a Keitt, um aroma mais verde e aguado, embora a diferença da cultivar Keitt em relação a Haden não tenha sido estatisticamente significativa na propriedade aguado (Tabela 16). O componente principal 2 mostrou que o atributo perfume foi o mais importante para explicar 28% da variabilidade, e que este atributo foi maior na manga Haden (que se deslocou mais para cima).

O gráfico da Figura 29 mostra os resultados da análise dos componentes principais do sabor de manga, que explicam 76% da variabilidade das amostras.

O componente principal 1 mostrou que os atributos característico e doce, verde e aguado foram os mais importantes para explicar 56% da variabilidade do sabor das três cultivares, e que contribuem de uma maneira oposta ao sabor (Tabela 19). A cultivar

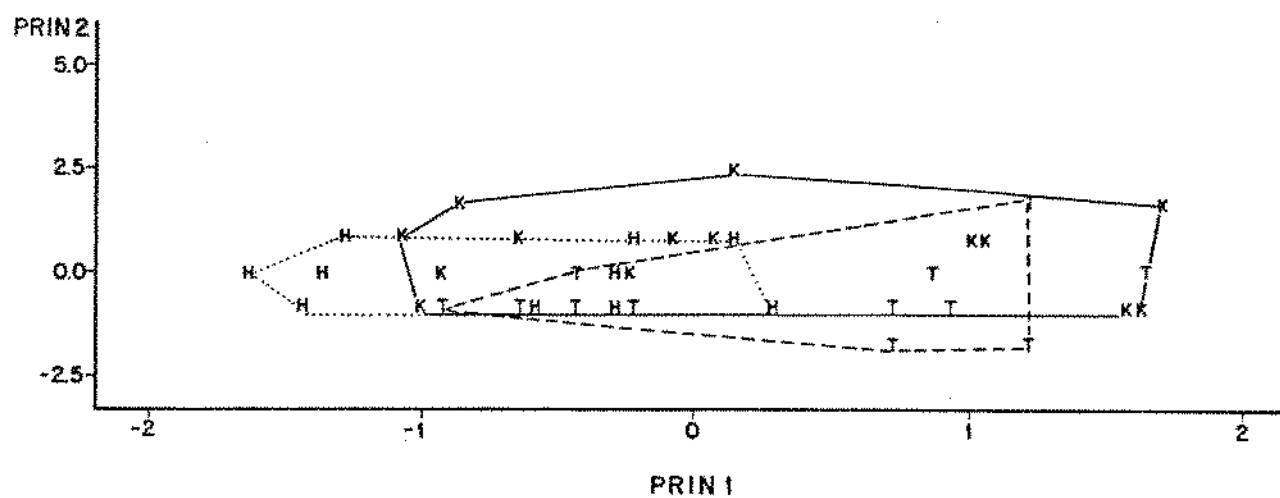


H: Haden

T: Tommy

K: Keitt

Figura 28. Plot dos dois primeiros componentes principais do aroma de manga.



H: Haden

T: Tommy

K: Keitt

Figura 29. Plot dos dois primeiros componentes principais do sabor de manga.

Tabela 18. Análise dos componentes principais do aroma de manga.

	Proporção	Cumulativa
Principal 1	0,4590	0,4591
Principal 2	0,2802	0,7393
Principal 3	0,1237	0,8630
Principal 4	0,0859	0,9489
Principal 5	0,0512	1,0000

Autovetores

	Principal 1	Principal 2
característico	-0,4564	0,2352
doce	-0,4588	0,4092
perfume	-0,0269	0,7748
verde	0,5456	0,3448
aguado	0,5317	0,2404

Tabela 19. Análise dos componentes principais do sabor de manga.

	Proporção	Cumulativa
Principal 1	0,5638	0,5638
Principal 2	0,1952	0,7590
Principal 3	0,0930	0,8520
Principal 4	0,0662	0,9183
Principal 5	0,0506	0,9688
Principal 6	0,0312	1,0000

Autovetores		
	Principal 1	Principal 2
característico	-0,7679	0,1374
doce	-0,8110	0,2854
verde	0,8278	-0,2751
picante	0,6622	0,6154
ácido	0,5475	0,7306
aguado	0,8435	-0,2879

Haden (mais deslocada para a esquerda no gráfico) possui sabor a mais característico e doce, enquanto a Tommy e a Keitt (mais para direita) apresentam sabor mais verde e aguado.

O componente principal 2 salientou os atributos ácido e picante como mais importantes, e verde e aguado, com contribuição oposta e peso menor, para explicar 20% da variabilidade do sabor das três amostras.

A manga Keitt (mais deslocada para cima) possui sabor ácido e picante, e a Tommy Atkins sabor mais aguado e verde.

4.1.6.2 - Teste de preferência

A Tabela 20 mostra o resultado do teste de preferência para o sabor das três cultivares de manga.

O teste de Waller-Duncan para comparação de médias mostrou que uma equipe não treinada preferiu a cultivar Haden ou Keitt, em relação à Tommy Atkins. A cultivar Keitt recebeu uma média menor que a Haden, mas a diferença não foi estatisticamente significativa ($p > 0,05$). O teste de preferência está de acordo com os resultados da análise descritiva quantitativa, que mostrou que a manga Haden possui um aroma mais característico, mais doce e mais perfumado, com sabor característico de manga, mais doce. A Tommy Atkins apresentou um aroma e um sabor mais aguado, e foi a menos preferida.

A equipe não treinada também preferiu a cultivar Keitt que caracterizou-se por um sabor mais ácido. O seu aroma, menos perfumado e mais verde, e seu sabor menos característico, constata-

Tabela 20. Resultados do teste de preferência para manga.

N	Tratamento	Média
20	Haden	8,01a
16	Keitt	7,84a
19	Tommy Atkins	6,97b

Médias com as mesmas letras não são significativamente diferentes a 5%.

dos na análise descritiva quantitativa, aparentemente não chegaram a influir na preferência.

4.1.6.3 - Correlação entre a análise química e a análise sensorial

Uma correlação apenas tentativa entre os resultados das análises químicas e sensoriais está baseada somente nos compostos identificados neste estudo e nos dados de "sniffing" obtidos por outros autores.

A cultivar Haden apresentou um aroma mais característico, mais perfumado e mais adocicado. MacLeod e Pieris (1984) descreveram α -terpinoleno e β -cimeno como possuindo aroma floral, e es-

ta cultivar apresentou uma porcentagem maior desses dois compostos (3,2 e 0,6%).

O aroma aguado da manga Tommy Atkins talvez possa ser relacionado à maior porcentagem de α -pineno (25%), que tem uma descrição de aroma de pinho, de cedro; de β -pineno (2,6%), que possui um aroma de verniz; e de α -canfeno (0,6%), descrito como cânfora por MacLeod e Snyder (1985) e menores porcentagens de α -terpinoleno e de car-3-eno.

4.2 - Componentes Voláteis de Mamão

4.2.1 - Padronização do tempo de coleta dos voláteis em Porapak Q

As condições de isolamento dos voláteis (300g de amostra, 4 horas de coleta) foram determinadas previamente, em outro trabalho, por Franco (1980).

4.2.2 - Padronização das condições de cromatografia gasosa de alta resolução

As condições de programação de temperatura da coluna capilar de sílica fundida foram estabelecidas como: 50°C por 8 minutos, 1,5°C/min até 80°C, 3°C/min até 130°C, 2°C/min até 150°C, 5°C/min até 200°C.

4.2.3 - Identificação de alguns componentes voláteis de mamão

A Tabela 21 mostra os íons principais nos espectros de massa de alguns componentes voláteis de mamão. A Tabela 22 apresenta as fórmulas estruturais dos compostos identificados, e a Tabela 23 os Índices de Kovats.

O butanoato de metila possui um peso molecular de 102 e Índice de Kovats igual a 705 (Jennings e Shikamoto, 1980). O composto na amostra, a 80°C, eluiu junto com o pico do hexano e não foi possível determinar o Índice de Kovats nessa temperatura para comparação com a literatura. No entanto, nas condições de programação utilizadas neste trabalho, apresentou Índice de Kovats igual a B15 (eluição a 50°C). Na ausência de um padrão de butanoato de metila, ácido butírico foi metilado de acordo com Maia e Rodriguez-Amaya (1990). O butanoato de metila obtido eluiu junto com o pico do composto desconhecido quando adicionado à amostra de mamão.

No espectro de massa (Figura 30), os íons de massa iguais a 59 e 71, respectivamente $\begin{array}{c} \text{C}-\text{OCH}_3 \\ ||| \\ \text{O} \\ + \end{array}$ e $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ ||| \\ \text{O} \\ + \end{array}$, foram forma-

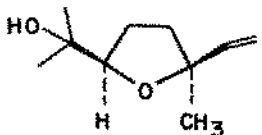
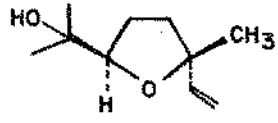
dos por α -clivagem do íon molecular $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}^+ \\ \backslash \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$. O íon de

massa igual a 29 ($\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$) foi formado por clivagem indutiva do íon de $m/z = 71$. Finalmente, por rearranjo de McLafferty ou

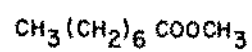
Tabela 21. Ions majoritários provenientes por fragmentação em espectrometria de massa de alguns compostos voláteis de mamão.

Compostos	m/z (abundância relativa)
butanoato de metila	43(100) 74(65) 71(48) 41(46) 27(46) 59(25) 42(22) 39(22)
crotonato de metila	41(100) 43(90) 69(83) 39(46) 74(38) 57(38) 24(34) 27(34)
caproato de metila	74(100) 43(93) 27(37) 29(36) 41(36) 59(30) 87(29) 55(21)
2-hexenoato de metila	55(100) 41(96) 28(83) 27(66) 39(51) 29(46) 43(41) 87(36)
óxido de linalol	43(100) 59(98) 41(53) 55(44) 27(38) 28(36) 67(30) 39(28)
óxido de linalol	59(100) 43(95) 28(64) 41(56) 55(46) 27(36) 67(32) 68(29)
linalol	41(100) 43(75) 71(66) 93(56) 55(52) 27(42) 69(37) 39(35)
octanoato de metila	74(100) 43(55) 41(39) 87(34) 29(30) 27(26) 55(25) 57(19)
geranoato de metila	41(100) 69(90) 39(25) 27(20) 114(17) 83(16) 29(13) 28(10)
isotiocianato de benzila	91(100) 39(20) 65(19) 51(14) 149(12) 63(10) 50(93) 92(8,7)

Tabela 22. Fórmulas estruturais dos compostos identificados.

Nome comum	Nome sistemático (IUPAC)	Estrutura	Peso molecular
butanoato de metila		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	136
crotonato de metila	2-butenoato de metila	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$	100
caproato de metila	hexanoato de metila	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$	130
2-hexenoato de metila		$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	128
óxido <u>cis</u> de linalool	2,6-dimetil-3,6-epoxi- 7-octen-2-ol		170
óxido <u>trans</u> de linalool	2,6-dimetil-3,6-epoxi- 7-octen-2-ol		170
linalool	3,7-dimetil-1,6- octadien-3-ol		154
			114

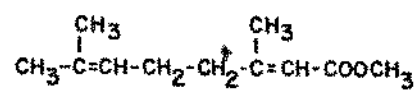
octanoato de metila



158

geranoato de metila

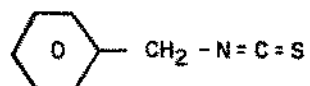
3,7-dimetilocta-2-



trans-6-dienoato

182

isotiocianato de benzila



149

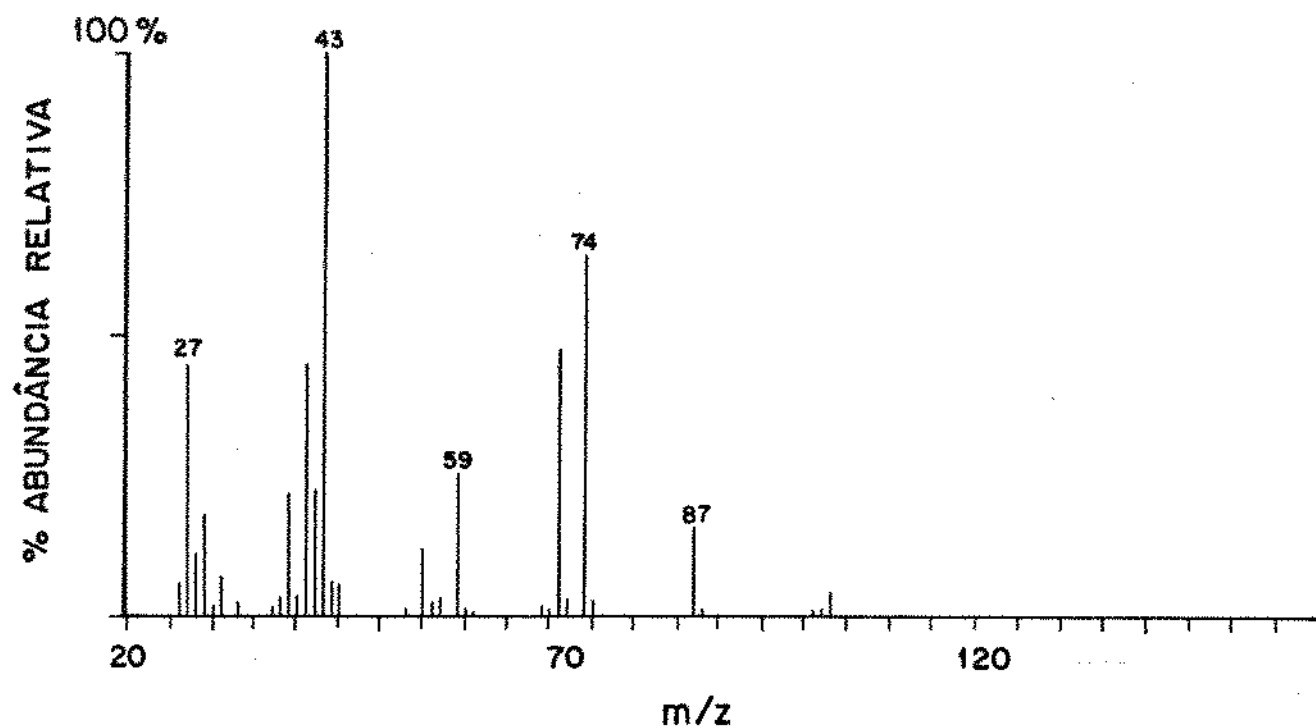
bela 23. Índices de Kovats de alguns compostos voláteis encontrados em ma-
mão.

Compostos	Índice de Kovats		
	condições de Jennings e Shibamoto ^a		condições do presente trabalho ^b
	experimental	literatura	composto desconhecido
etanoato de metila	-----	705	815
otonoato de metila	-----	745	842
xanoato de metila	-----	906	963
ido <u>cis</u> de linalool	1072	1068	-----
ido <u>trans</u> de linalool	1090	1082	-----
nalool	1100	1092	-----
tanoato de metila	-----	1107	1151
ranoato de metila	-----	1301 ^c	1336
otiocianato de benzila	-----	1318 ^c	1369

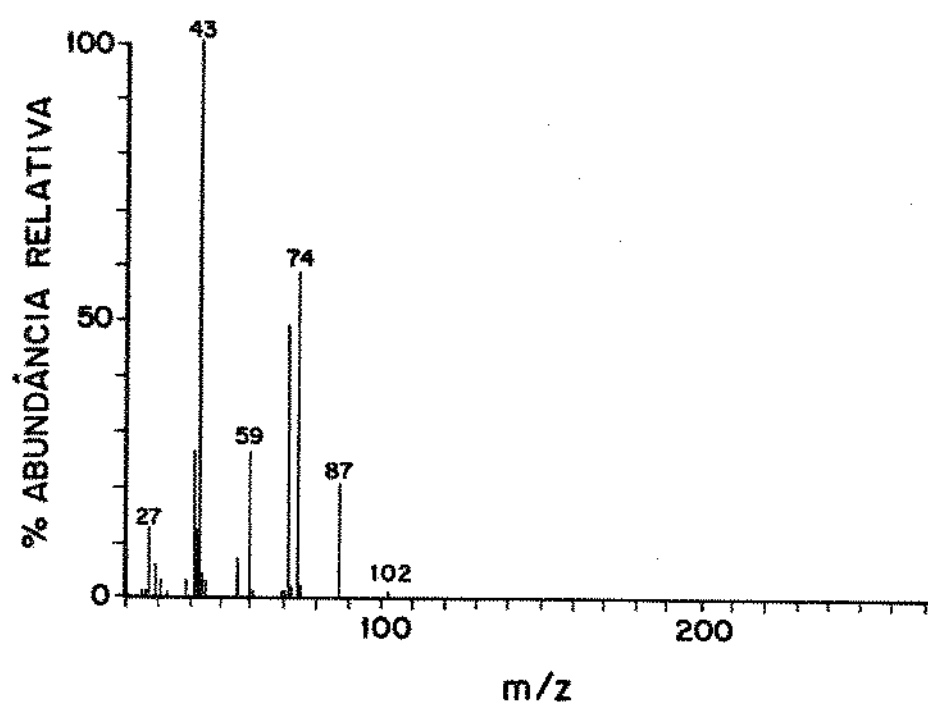
temperatura inicial de 80°C e programação a 2°C/min até 200°C.

100°C por 8 minutos, 1,5°C até 80°C, 3°C/min até 130°C, 2°C/min até 150°C, 5°C até 230°C.

Obtido a 50°C por 6 segundos, 4°C até 250°C (Flath et al., 1990).



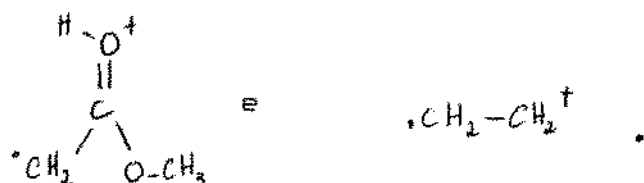
Espectro obtido neste estudo



Espectro da literatura (Jennings e Shibamoto, 1980).

Figura 30. Espectros de massa do butanoato de metila.

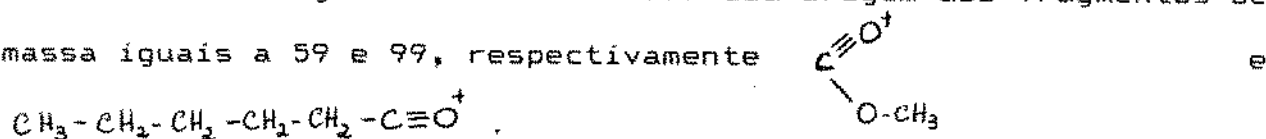
β -clivagem, há a formação dos "odd-eletron ions" de massa 74 e 28, respectivamente



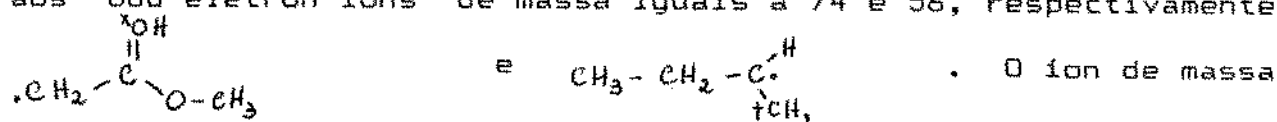
O crotonato de metila (2-butenato de metila) apresenta peso molecular igual a 100, e o Índice de Kovats de 745 (Jennings e Shibamoto, 1980). Nas condições da análise cromatográfica, apresentou um Índice de Kovats igual a 842, confirmando a sequência de eluição. O espectro de massa obtido, no entanto, apresentou algumas diferenças com o da literatura nos picos de m/z iguais a 55, 56, 57, 71, 74, 86 e 87 (Figura 31), que podem ser devidas a uma leve sobreposição deste composto com o butanoato de metila durante a cromatografia gasosa-espectrometria de massa, e portanto não foi possível identificá-lo com segurança.

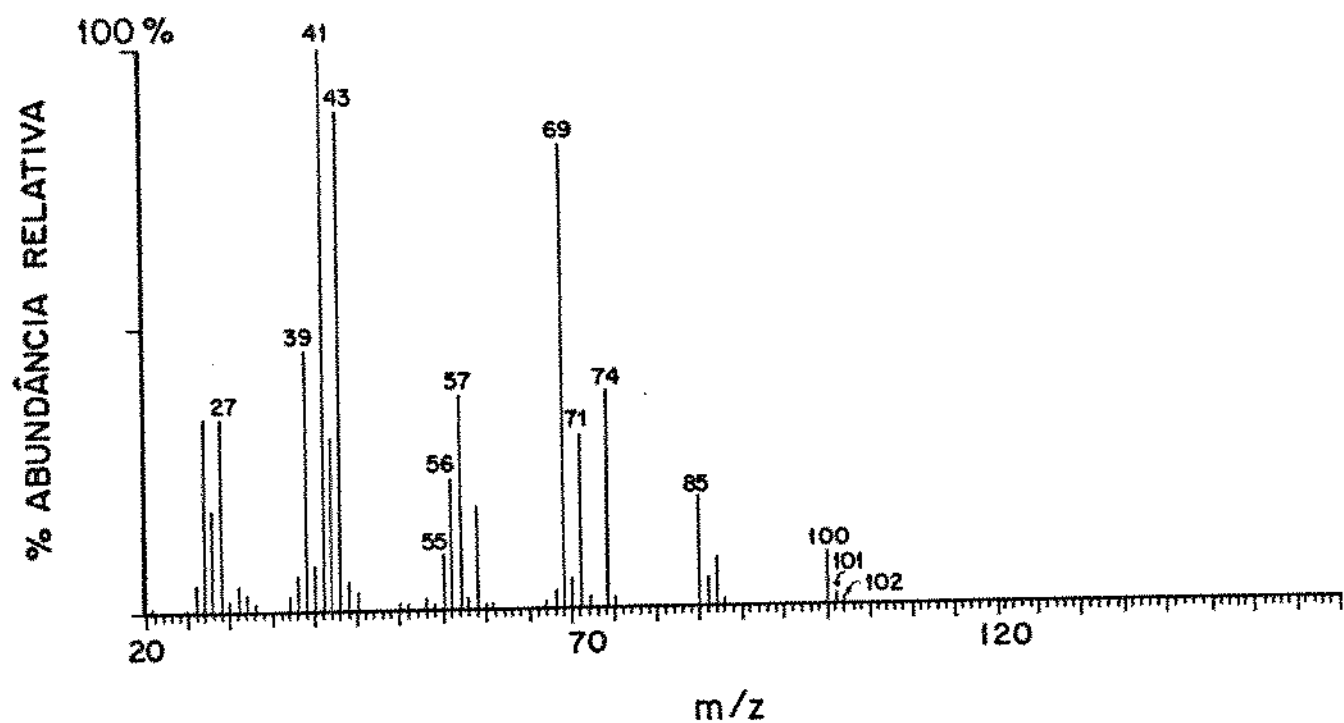
O hexanoato de metila apresenta peso molecular de 130, e um Índice de Kovats de 906 (Jennings e Shibamoto, 1980). Nas condições da análise usada neste estudo, este índice foi de 963, confirmando a sequência de eluição. O espectro de massa obtido coincidiu com o da literatura (Figura 32).

O espectro de massa apresentou um fragmento igual a 131 ($M^{\#1}$). A α -clivagem do íon molecular deu origem aos fragmentos de massa iguais a 59 e 99, respectivamente

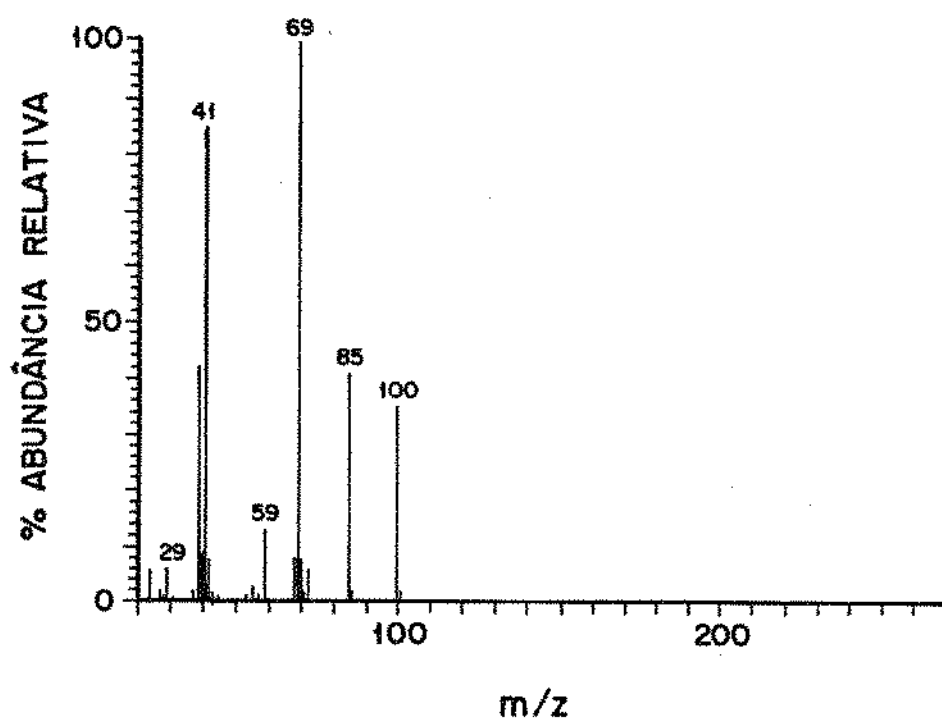


A clivagem indutiva deste último fragmento deu origem ao íon de massa igual a 57, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3^+$. O rearranjo de McLafferty levou aos "odd eletron ions" de massa iguais a 74 e 56, respectivamente



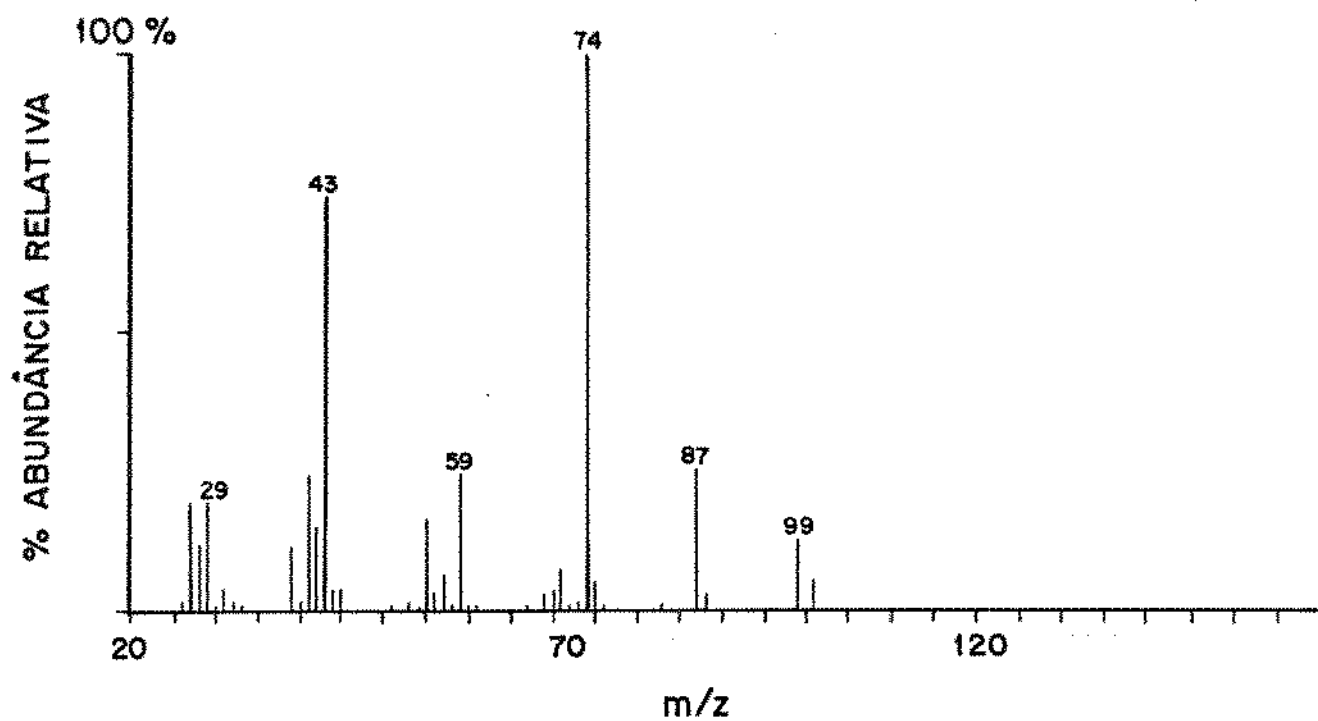


Espectro obtido neste estudo

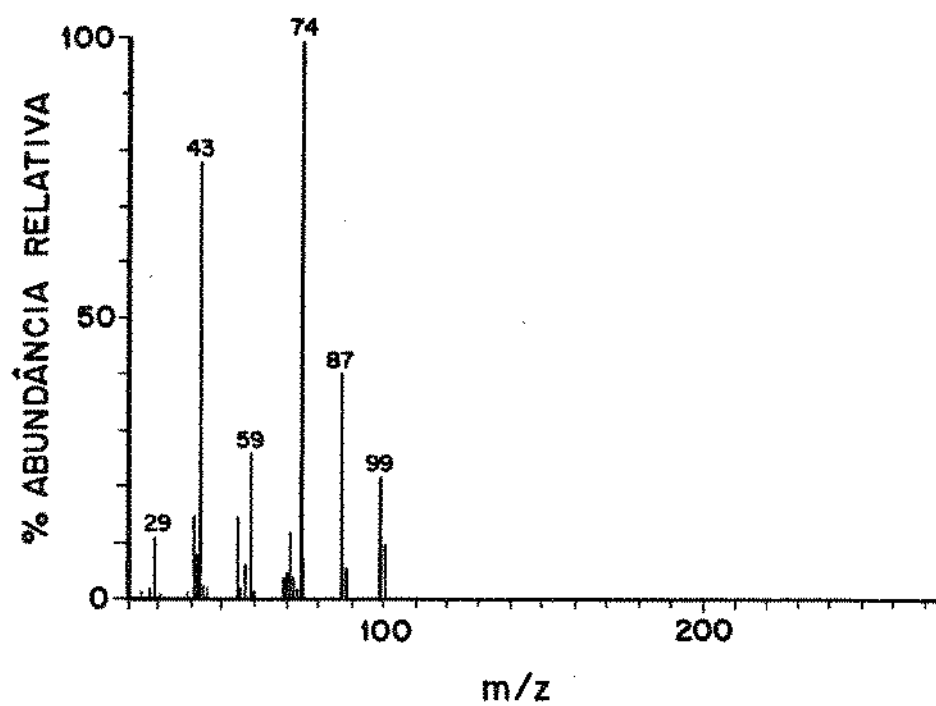


Espectro da literatura (Jennings e Shibamoto, 1980).

Figura 31. Espectros de massa do crotonato de metila.

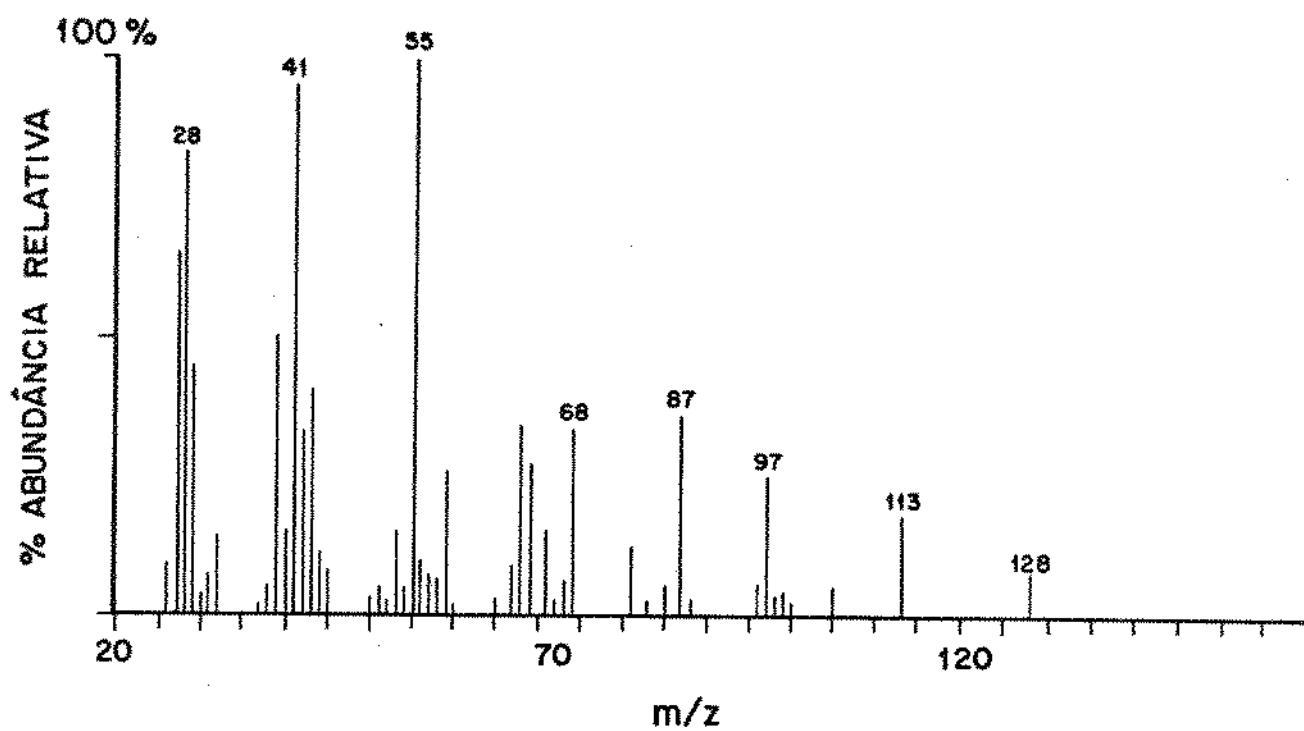


Espectro obtido neste estudo

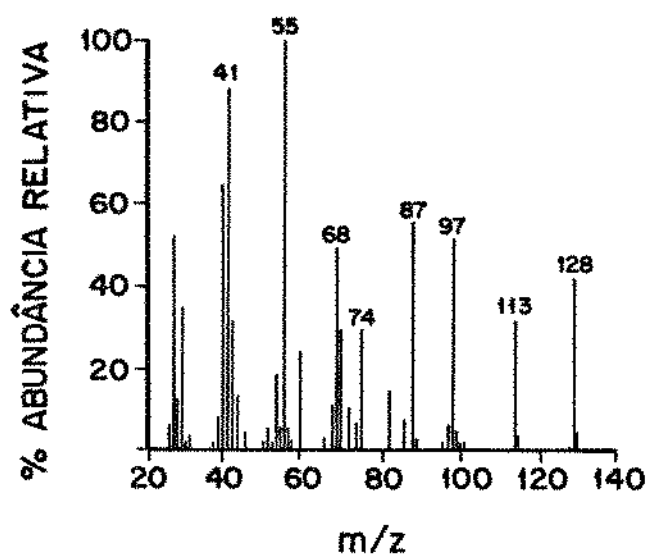


Espectro da literatura (Jennings e Shibamoto, 1980).

Figura 32. Espectros de massa do hexanoato de metila.

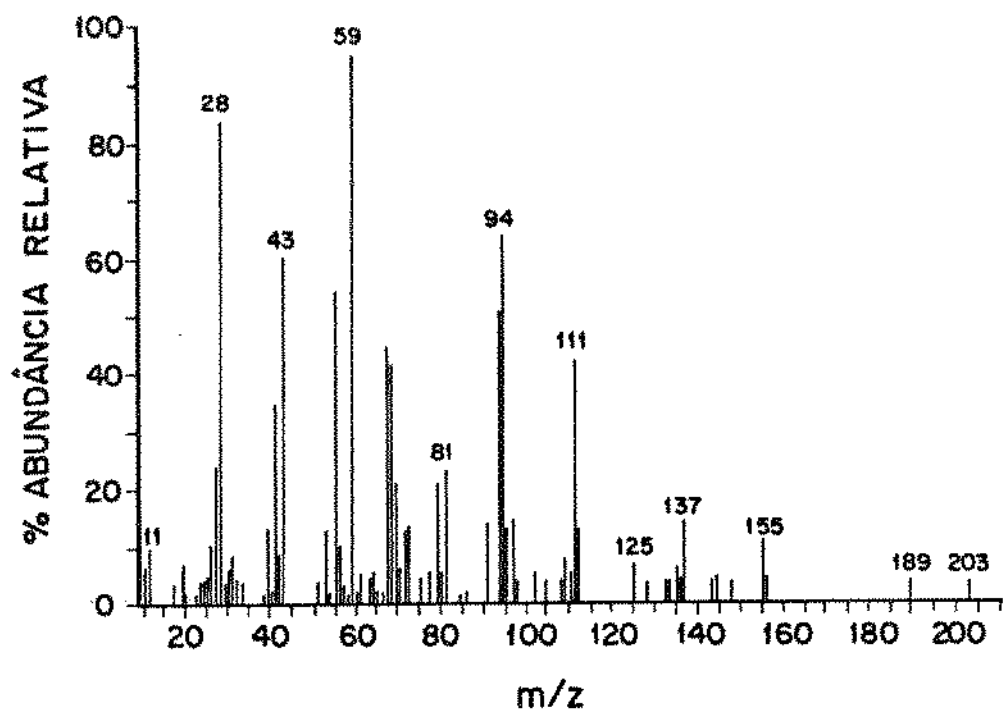


Espectro obtido neste estudo

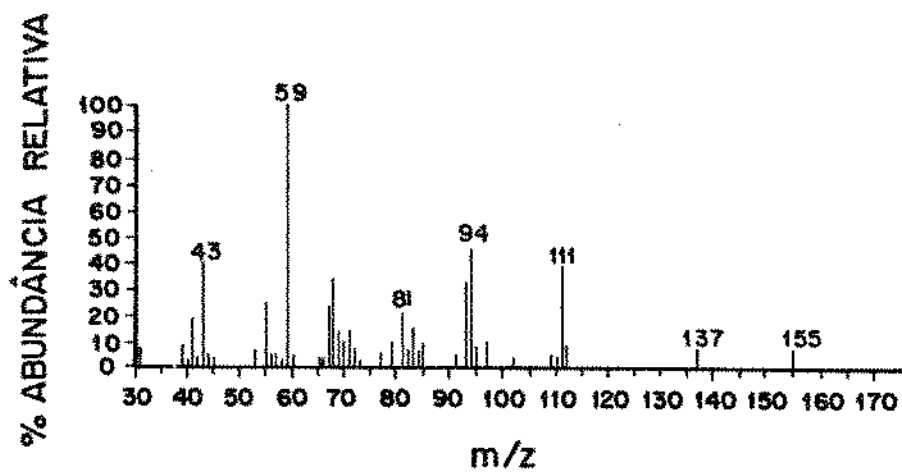


Espectro da literatura (Budzikiewicz et al., 1964).

Figura 33. Espectros de massa do 2-hexenoato de metila.

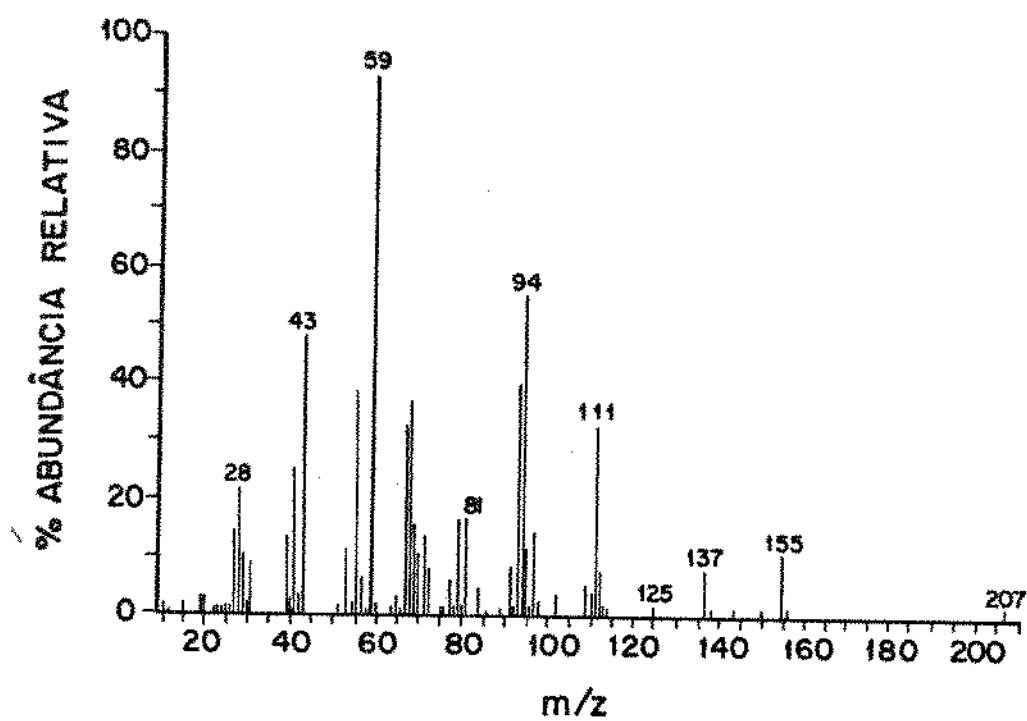


Espectro obtido neste estudo

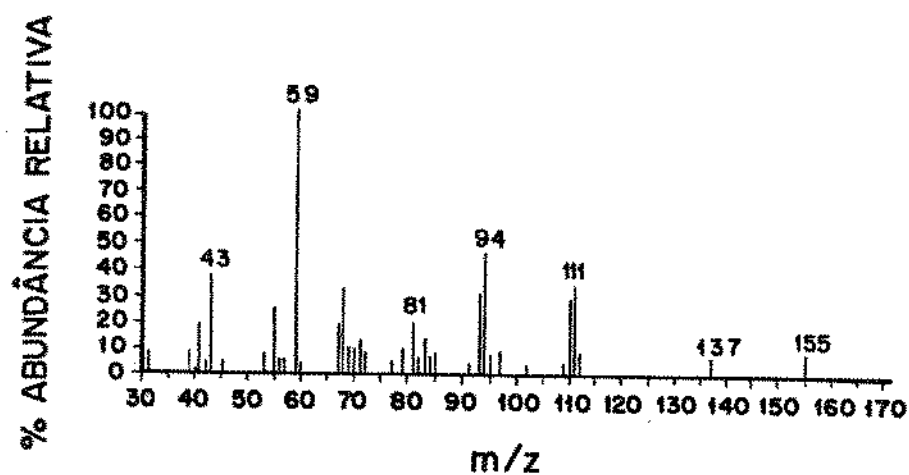


Espectro da literatura (Swigar e Silverstein, 1981).

Figura 34. Espectros de massa do óxido cis de linalool.



Espectro obtido neste estudo



Espectro da literatura (Swigar e Silverstein, 1981).

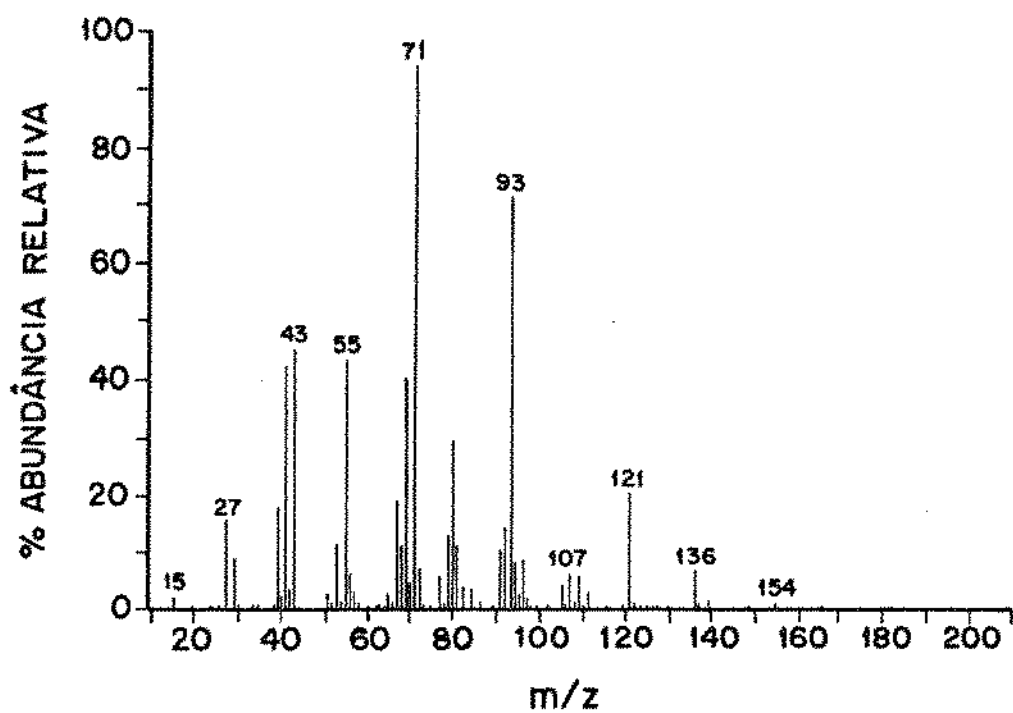
Figura 35. Espectros de massa do Oxido trans de linalool.

perda de um grupo metil, dá origem ao fragmento de massa igual a 155.

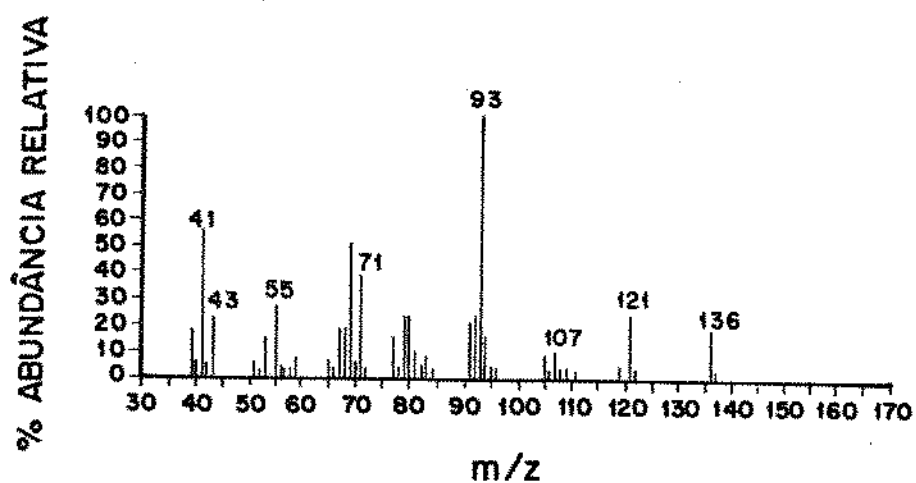
O Índice de Kovats para o óxido cis de linalool é igual a 1068 (configuração furanosil) na literatura (Jennings e Shibamoto, 1980). O Índice de Kovats para o composto em questão foi de 1072. O outro composto que apresentou espectro de massa igual ao anterior deve ser o óxido trans de linalool, já que o Índice de Kovats experimental foi de 1090, enquanto a literatura apresenta um valor de 1082 para a configuração trans (Tabela 23). Provavelmente os dois óxidos apresentaram a forma furanosil, já que estas configurações sempre foram as de maiores porcentagens nos trabalhos de Flath e Forrey (1977), MacLeod e Pieris (1983) e Idstein e Schreier (1985).

O composto 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol (linalool) apresenta peso molecular de 154 (Tabela 22). O padrão de linalool apresentou o mesmo espectro de massa do composto desconhecido. O fragmento de maior massa foi o de massa igual a 136. E, portanto, o linalool não apresentou o íon molecular, pois é um álcool terciário (Tabela 22). A perda de água dá origem ao íon 136, correspondente a $M^+ - 18$. Os espectros de massa, da literatura e o obtido, estão apresentados na Figura 36. Seu Índice de Kovats na literatura é de 1092 e o valor experimental foi de 1100 (Tabela 23).

O octanoato de metila apresenta peso molecular igual a 158, e Índice de Kovats na literatura de 1107. O Índice de Kovats experimental nas condições de análise com temperatura programada foi de 1151 (Tabela 23). Os espectros de massa estão apresentados na Figura 37. Por α -clivagem do íon molecular, apresentou íons de

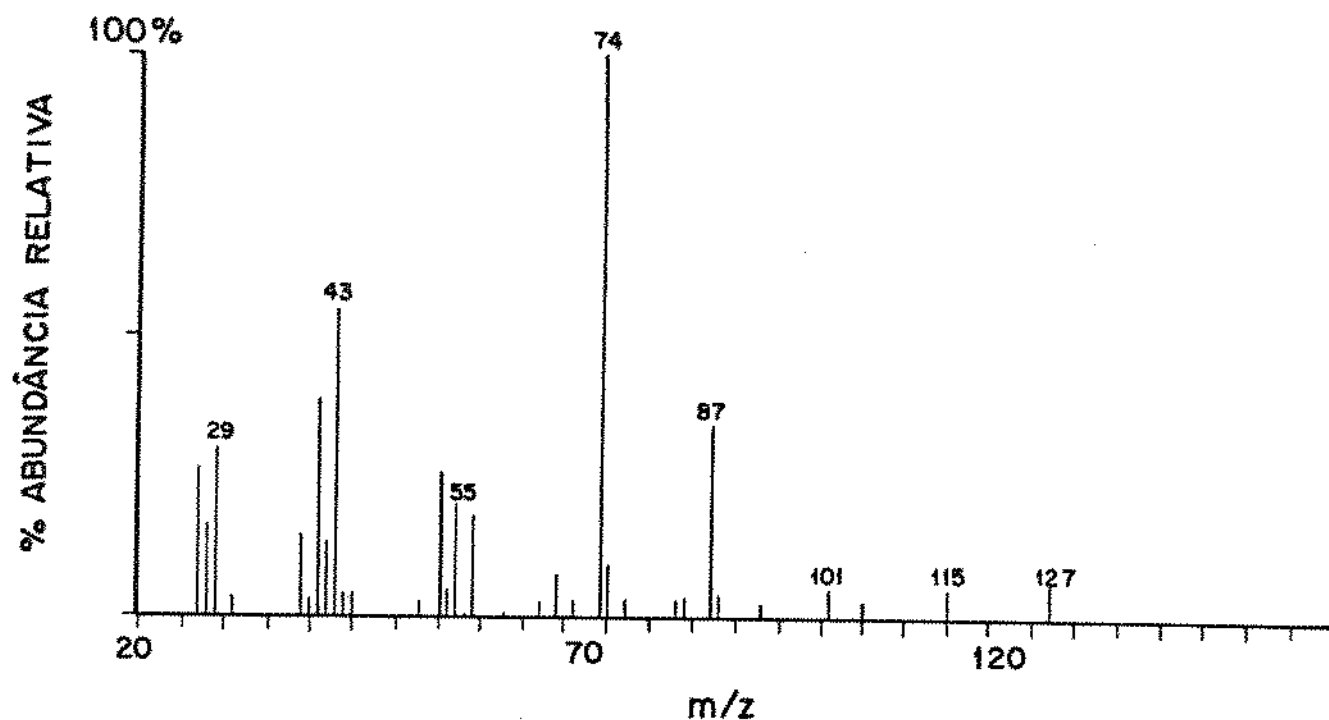


Espectro obtido neste estudo

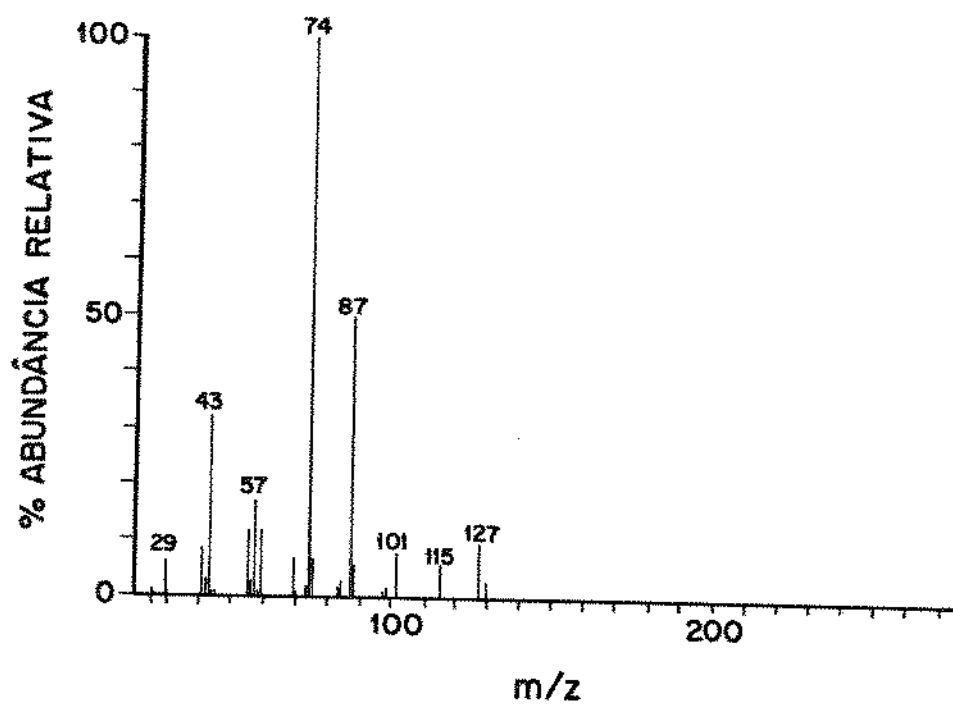


Espectro da literatura (Swigar e Silverstein, 1981).

Figura 36. Espectros de massa do linalool.



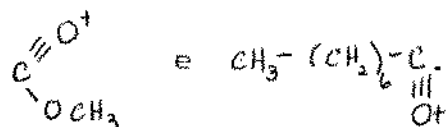
Espectro obtido neste estudo



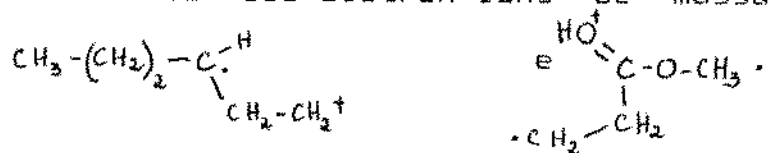
Espectro da literatura (Jennings e Shibamoto, 1980).

Figura 37. Espectros de massa do octanoato de metila.

massa iguais a 59 e 127, respectivamente



O rearranjo de McLafferty levou aos "odd eletron ions" de massa 84 e 88, respectivamente

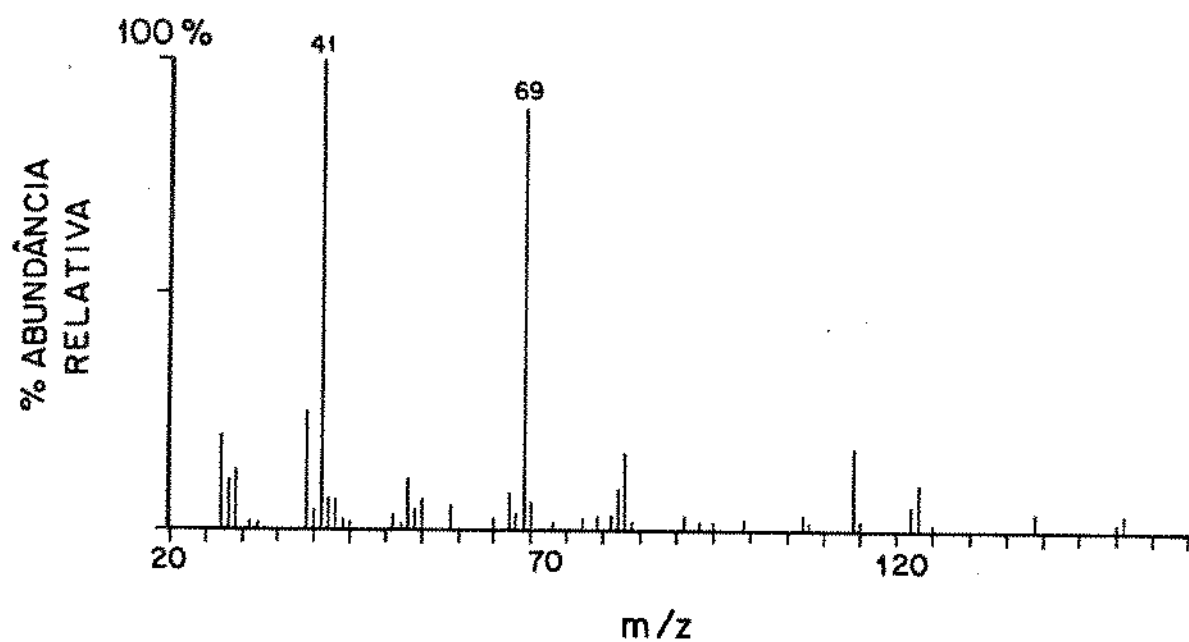


O composto 3,7-dimetil-octa 2 -trans-6-dienoato (geranoato de metila) tem peso molecular igual a 182 (Tabela 22). O Índice de Kovats obtido do trabalho de Flath et al. (1990), o único pesquisador a detectar este composto na emissão volátil da fruta inteira, foi de 1301. O valor nas condições de programação de temperatura de análise foi de 1336 (Tabela 23). Os espectros de massa estão apresentados na Figura 38.

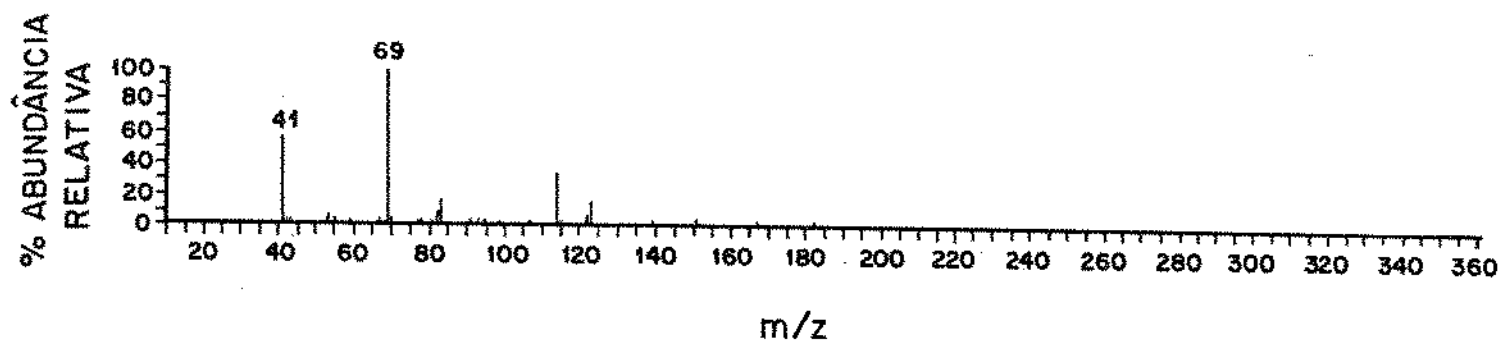
Já que a configuração cis, que recebe o nome de neuroato de metila, apresenta espectro muito semelhante, esta possibilidade não pode ser descartada. Como Flath et al. (1990) detectaram geranoato de metila nas emissões da fruta intacta, a forma trans é a configuração mais provável.

O espectro de massa do isotiocianato de benzila foi igual ao obtido por Cairns et al. (Figura 39). O composto apresentou o pico do íon molecular de m/z igual a 149, pois apresenta um átomo de nitrogênio na molécula e deve apresentar uma massa ímpar para o pico do íon molecular (Tabela 22). Na literatura, o isotiocianato de benzila apresenta Índice de Kovats igual a 1318 (Tabela 23). Nas condições usadas neste estudo, apresentou um valor igual a 1369.

Os componentes identificados representaram, no mínimo, 94% do total de voláteis.

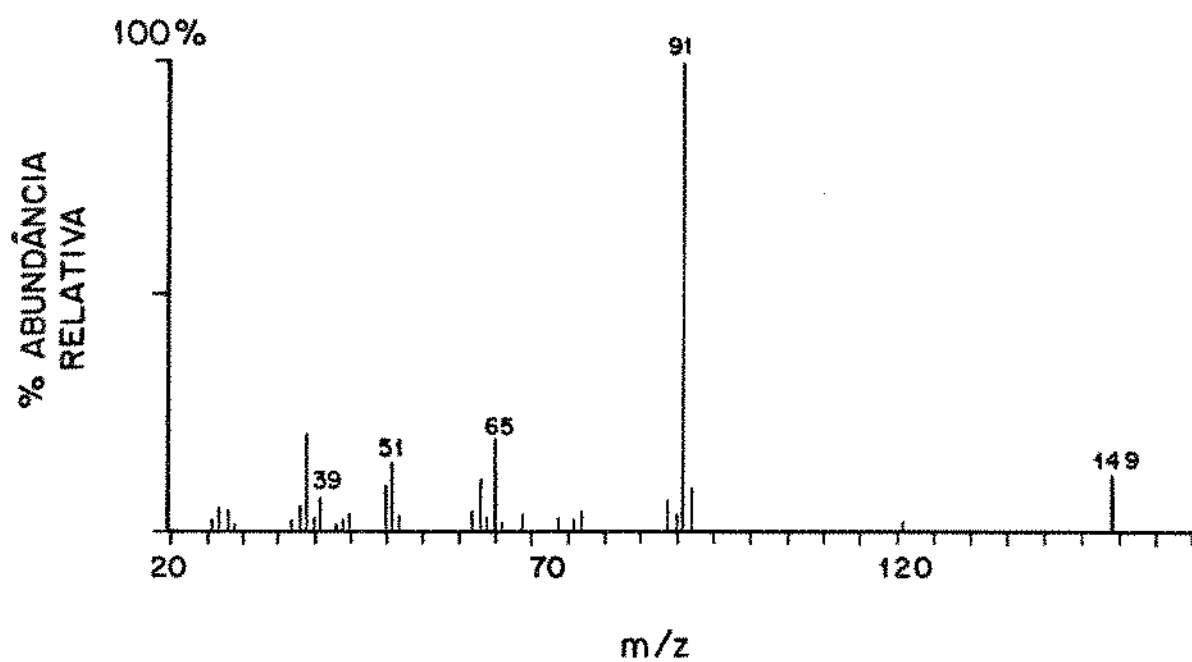


Espectro obtido neste estudo

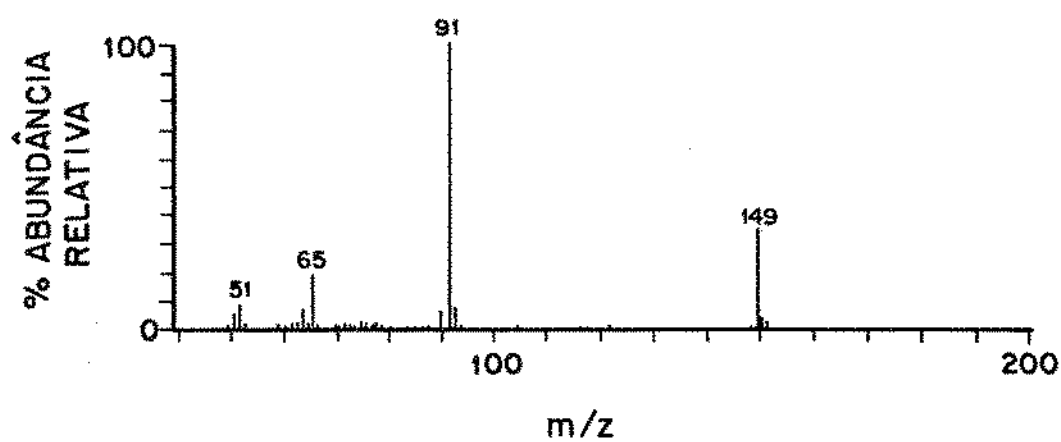


Espectro da literatura (Stenhagen et al., 1974).

Figura 38. Espectros de massa do geranoato de metila.



Espectro obtido neste estudo



Espectro da literatura (Cairns et al., 1974).

Figura 39. Espectros de massa do isotiocianato de benzila.

4.2.4 - Porcentagens relativas dos componentes voláteis do mamão

Ao contrário das mangas, as variações entre lotes da mesma cultivar (mesma procedência) de mamão foram tantas que as amplitudes foram colocadas nas tabelas ao invés das médias gerais.

O mamão Formosa apresentou uma grande variabilidade, até em um mesmo lote, como mostram os cromatogramas da Figura 40 e os dados da Tabela 24. Esta grande variabilidade já tinha sido observada anteriormente no mamão comum de polpa amarela, do Estado de São Paulo (Franco, 1980). Os componentes que mais variaram em um mesmo lote foram os compostos crotonato de metila (pico nº 3), hexanoato de metila (pico nº 11), óxido cis de linalool (pico nº 21) e linalool (pico nº 24).

Crotonato de metila não foi detectado em um dos cromatogramas do lote 4, enquanto que em outro apresentou uma porcentagem relativa extremamente alta (97%). Hexanoato de metila foi detectado com porcentagem de 21% e 2,7% no lote 2; de 9,2% e traços no lote 4.

O óxido cis de linalool apresentou no terceiro lote porcentagem de 48% e 39%, enquanto que no lote 4 foi detectado com porcentagens relativas de 57% e traços. Já o linalool apresentou porcentagens de 11% e 41% no primeiro lote, 0,1% e 14% no segundo, 46% e 56% no terceiro, e 15% e 0,3% no quarto lote.

Quanto à variação entre lotes, cabe ressaltar o composto butanoato de metila (pico nº 1), o qual foi detectado apenas como

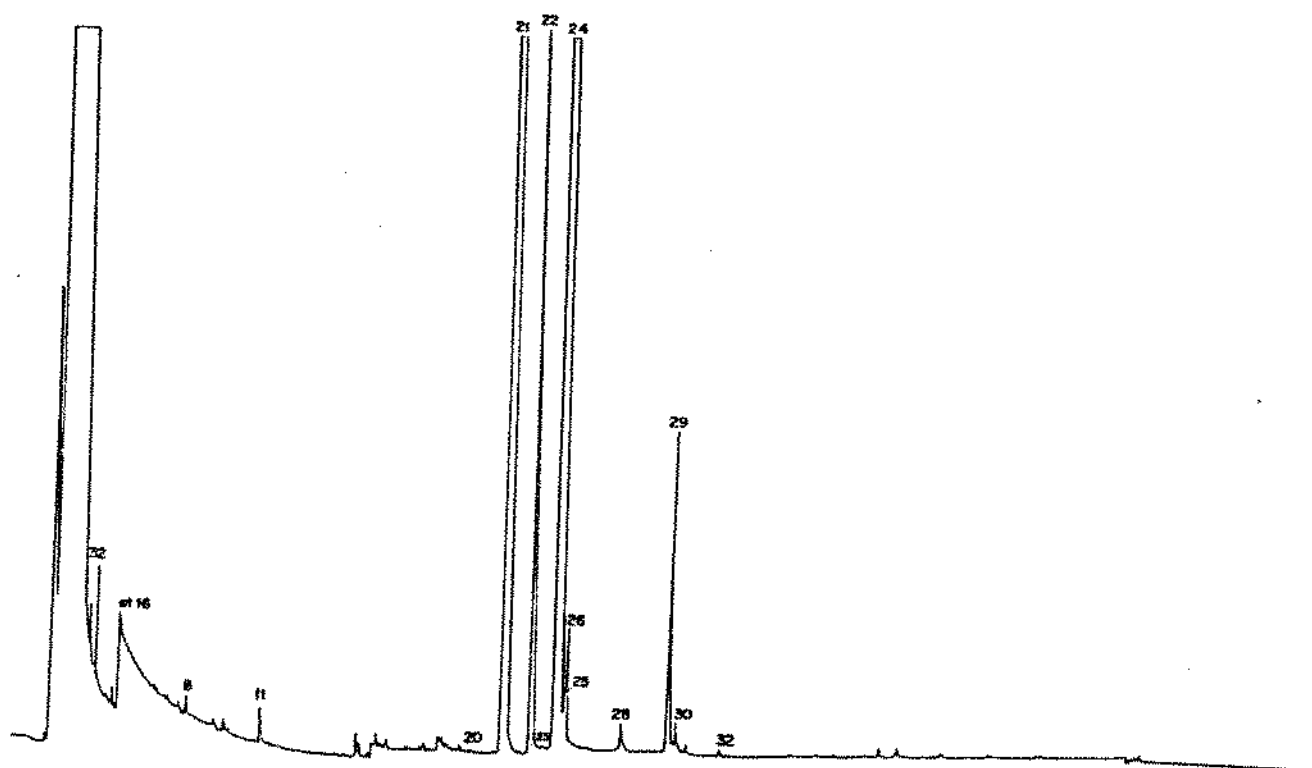
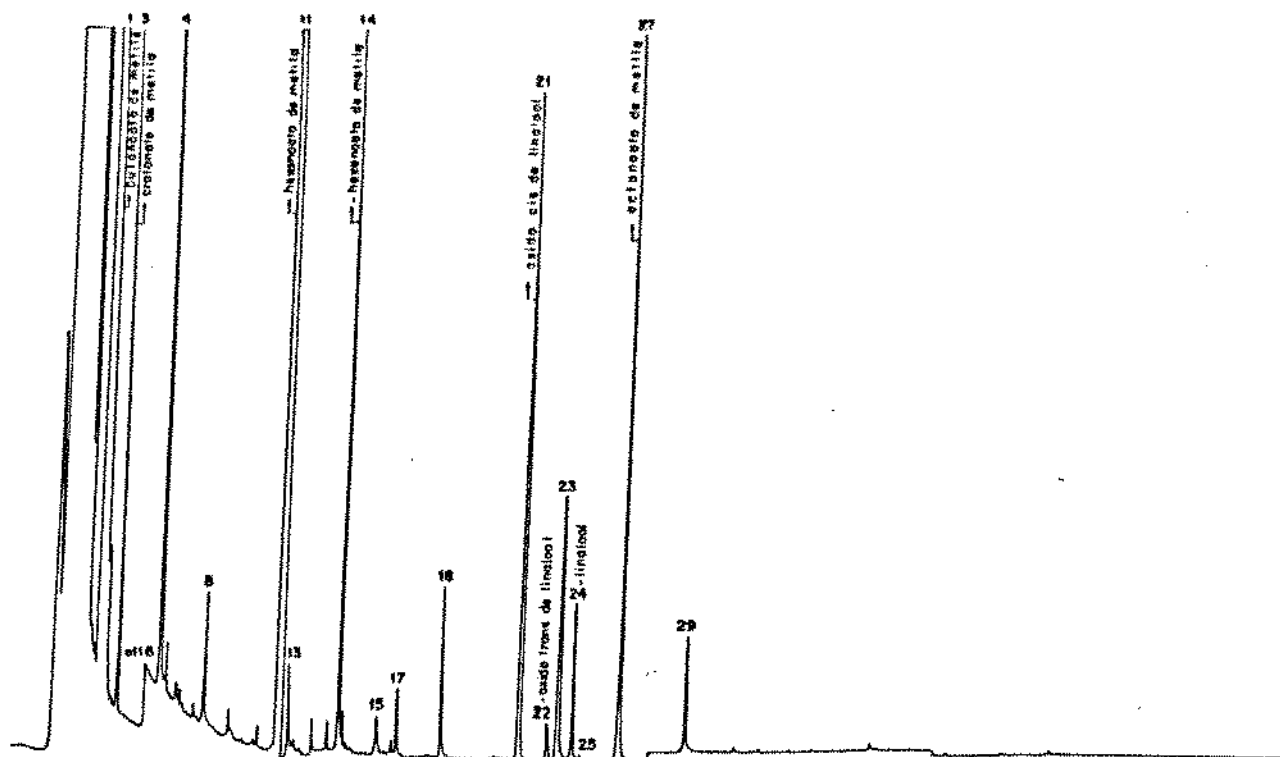


Figura 40. Exemplos de cromatograma dos voláteis da cultivar Formosa, do Estado da Bahia.

Tabela 24. Porcentagens relativas dos componentes voláteis da cultivar Formosa.

Pico	Tr	Lote 1		Lote 2		Lote 3		Lote 4		Amplitude
No.	(min.)	A ₁	A ₂	A ₁	A ₂	A ₁	A ₂	A ₁	A ₂	
1	4,37	tr	---	74,0	81,0	1,3	0,2	---	1,0	N.D. - 81,0
2	4,42	---	---	0,2	tr	---	---	---	0,5	N.D. - 0,5
3	5,15	tr	---	1,3	1,0	---	---	---	97,4	N.D. - 97,4
4	7,16	---	---	2,0	0,1	---	---	---	---	N.D. - 2,0
5	7,53	---	---	0,0	---	---	---	---	---	N.D. - 0,0
6	8,09	---	---	tr	0,0	---	---	---	---	N.D. - 0,0
7	8,80	---	---	tr	tr	---	---	---	tr	N.D. - tr
8	9,40	tr	---	0,05	tr	---	tr	---	0,3	N.D. - 0,3
9	10,80	---	---	tr	tr	---	tr	---	tr	N.D. - tr
10	11,20	---	---	tr	tr	---	tr	---	tr	N.D. - tr
11	13,13	tr	---	20,6	2,7	0,1	0,1	9,2	tr	N.D. - 20,6
12	13,44	---	---	tr	tr	---	---	---	---	N.D. - tr
13	13,64	---	---	0,0	tr	---	---	---	tr	N.D. - tr
14	16,29	---	---	0,5	0,2	---	---	---	tr	N.D. - 0,5
15	18,23	tr	---	0,0	0,0	tr	tr	5,9	0,2	N.D. - 5,9
16	19,02	tr	---	tr	tr	tr	---	---	---	N.D. - tr
17	19,42	tr	---	0,0	tr	tr	tr	---	tr	N.D. - tr
18	21,46	tr	---	0,1	tr	0,2	tr	---	tr	N.D. - 0,2
19	23,50	---	---	---	tr	tr	tr	---	---	N.D. - tr
20	24,00	---	---	---	tr	tr	tr	---	---	N.D. - tr
21	25,70	85,2	59,3	0,4	0,6	47,7	39,0	57,5	tr	tr - 85,2
22	27,22	4,2	tr	0,0	0,7	3,5	3,6	tr	---	N.D. - 4,2
23	28,01	---	---	0,2	0,1	tr	tr	---	---	N.D. - 0,2
24	28,73	10,6	40,7	0,1	14,0	46,4	56,0	14,8	0,3	0,1 - 56,0
25	28,84	tr	tr	tr	tr	tr	0,05	tr	tr	tr - 0,0
26	29,00	---	---	---	tr	0,2	0,2	tr	---	N.D. - 0,2
27	30,83	---	---	0,4	0,1	---	---	---	---	N.D. - 0,4
28	31,74	---	---	---	---	---	0,1	---	---	N.D. - 0,1
29	34,04	---	---	0,1	---	0,6	0,7	---	---	N.D. - 0,7
30	34,50	---	---	---	---	tr	0,1	---	---	N.D. - 0,1
31	35,72	---	---	---	0,0	---	---	---	---	N.D. - 0,0

32	36,66	---	---	---	tr	---	tr	---	0,2	N.D. -	0,2
33	43,71	---	---	---	0,1	---	---	---	---	N.D. -	0,1
34	45,95	---	---	---	---	---	---	12,7	---	N.D. -	12,7

A: porcentagem de Area relativa.

N.D.: não detectado.

T_r: tempo de retenção.

traços no lote 1, e chegou a apresentar uma porcentagem extremamente alta no lote 2 (74% e 81%). Geranoato de metila e isotiocianato de benzila foram detectados apenas em um cromatograma do lote 2 e do lote 3, respectivamente, com porcentagens de 0,1% e 13%.

O mamão Solo apresentou uma variabilidade bem menor (Figuras 41 e 42, Tabelas 25 e 26). Os mamões procedentes da Bahia apresentaram composição semelhante, com exceção de uma amostra do lote 2. Nesta amostra o composto butanoato de metila foi detectado com uma porcentagem relativa de 18% em um dos cromatogramas. A porcentagem do linalool diminuiu concomitantemente com o aumento do éster, enquanto os óxidos cis e trans do linalool mantiveram-se praticamente no mesmo nível detectado nos outros cromatogramas. Houve uma concordância maior entre lotes do mamão Solo proveniente do Pará. A razão obtida entre os óxidos cis e trans do linalool foi, em geral, uma maior proporção do óxido trans em relação ao cis, tanto no Solo da Bahia como no do Pará, porém, esta razão foi invertida em um dos cromatogramas do lote 3 do mamão Solo proveniente do Pará, com uma maior proporção do óxido cis (Tabela 26).

A grande variabilidade observada principalmente no mamão Formosa talvez possa ser explicada pelo fato de que as sementes para sucessivas gerações de mamão são provenientes de frutos de polinização livre ou natural, sem levar em conta a fonte do pólen. A maioria das assim chamadas cultivares, não passam de tipos algo indefinidos, exibindo uma grande variação na descendência de um único fruto (Medina et al., 1980). Os resultados indicam que

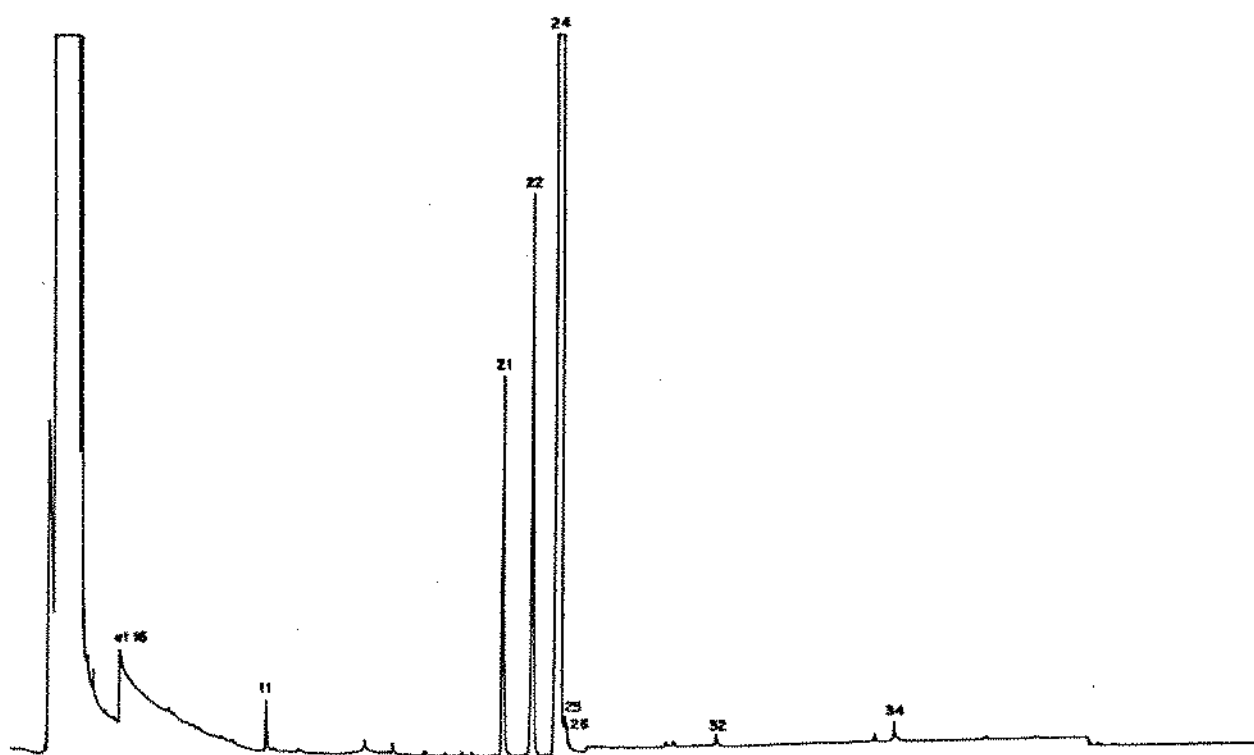
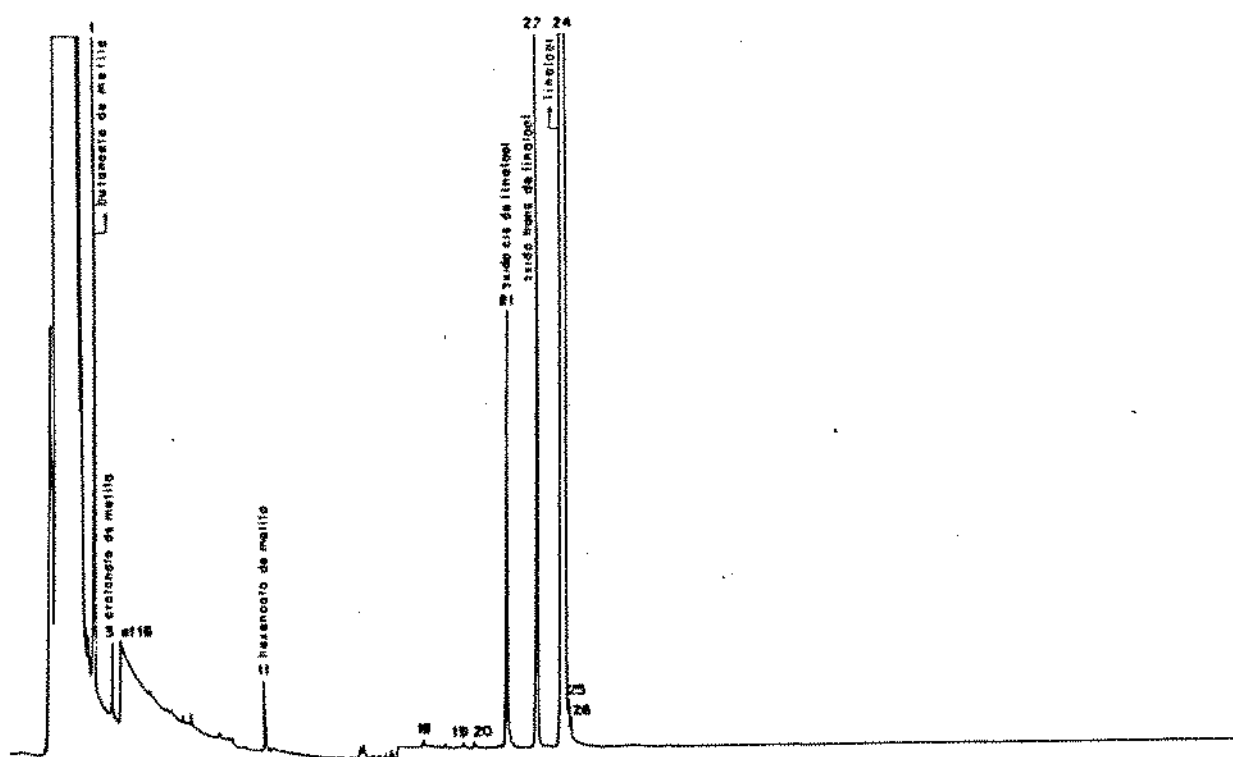


Figura 41. Cromatogramas dos voláteis da cultivar Solo, do Estado da Bahia.

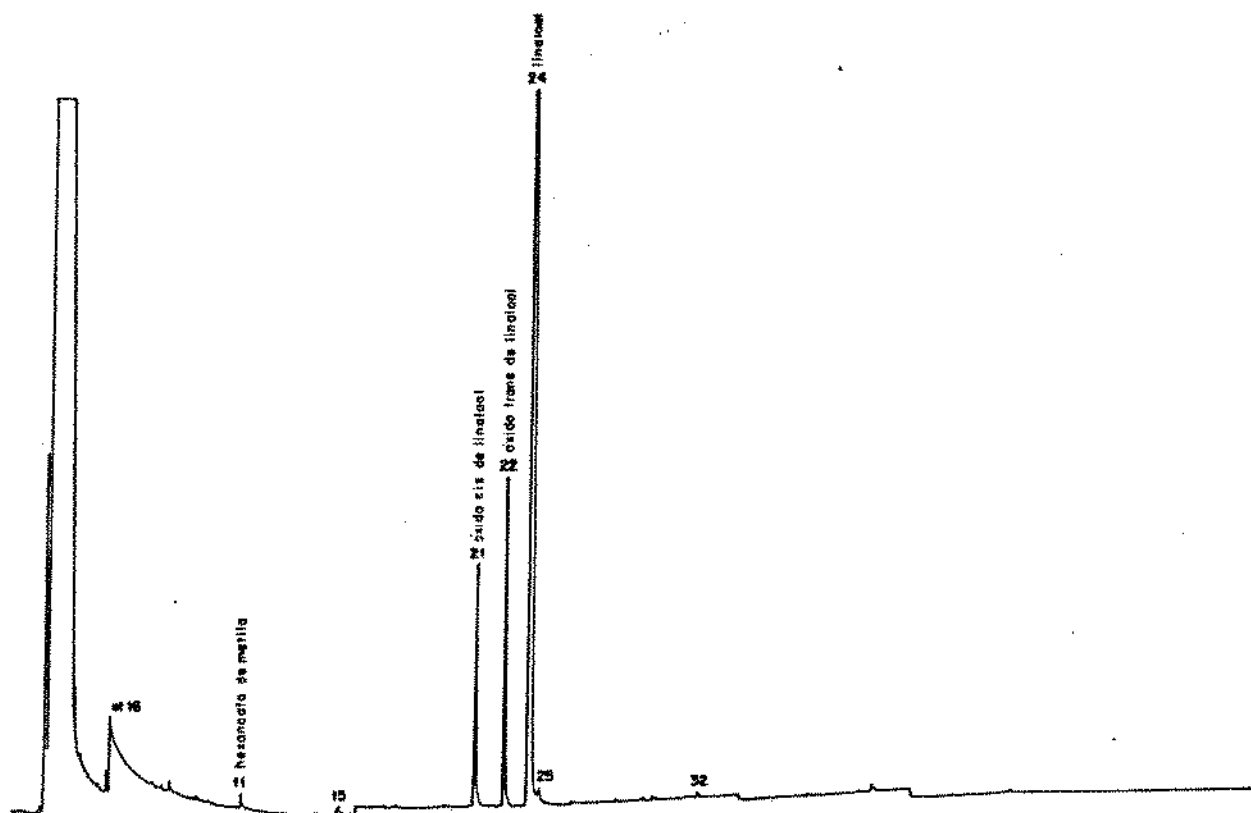


Figura 42. Cromatograma típico dos voláteis da cultivar Solo, do Estado do Pará.

Tabela 25. Porcentagens relativas dos componentes voláteis da cultivar Solo da Bahia.

Pico No.	Tr (min.)	Lote 1		Lote 2		Lote 3		Amplitude
		A ₁	A ₂	A ₁	A ₂	A ₁	A ₂	
1	4,28	tr	---	tr	18,2	tr	tr	N.D. - 18,2
2	4,66	---	---	tr	---	tr	---	N.D. - tr
3	5,17	---	---	---	0,5	tr	tr	N.D. - 0,5
4	7,06	---	---	---	tr	---	---	N.D. - tr
5	---	---	---	---	---	---	---	N.D.
6	7,86	---	---	tr	tr	tr	tr	N.D. - tr
7	8,80	tr	---	---	tr	tr	tr	N.D. - tr
8	9,50	tr	0,2	tr	tr	tr	---	N.D. - 0,2
9	10,70	tr	tr	tr	tr	tr	---	N.D. - tr
10	11,20	tr	0,2	tr	tr	tr	tr	tr - 0,2
11	13,08	0,1	---	0,2	0,4	tr	tr	N.D. - 0,4
12	13,32	---	0,2	---	---	---	---	N.D. - 0,2
13	---	---	---	---	---	---	---	N.D.
14	---	---	---	---	---	---	---	N.D.
15	18,26	0,05	0,2	tr	tr	tr	0,0	tr - 0,2
16	19,10	tr	0,2	tr	tr	tr	tr	tr - 0,2
17	19,50	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
18	21,36	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
19	23,46	tr	tr	tr	tr	tr	0,0	tr - 0,0
20	24,10	tr	tr	tr	tr	tr	0,0	tr - 0,0
21	25,58	1,8	3,6	2,4	2,3	3,0	3,0	1,8 - 3,6
22	27,12	4,8	6,9	3,9	4,6	7,4	6,7	3,9 - 7,4
23	28,00	---	tr	---	---	---	---	N.D. - tr
24	28,78	92,9	88,0	93,0	74,0	89,2	89,8	74,0 - 93,0
25	28,91	0,2	0,2	tr	tr	0,3	0,2	tr - 0,3
26	29,03	0,1	tr	tr	tr	0,1	0,1	tr - 0,1
27	31,13	---	tr	---	---	---	tr	N.D. - tr
28	---	---	---	---	---	---	---	N.D.
29	34,36	0,05	tr	tr	---	tr	tr	N.D. - 0,0
30	34,59	---	---	---	---	tr	tr	N.D. - tr
31	---	---	---	---	---	---	---	N.D.

32	36,70	tr	0,15	tr	tr	tr	tr	tr - 0,2
33	---	---	---	---	---	---	---	N.D.
34	45,67	0,1	tr	0,2	---	---	---	N.D. - 0,2

A: percentagem de área relativa.

N.D.: não detectado.

T_r: tempo de retenção

Tabela 26. Porcentagens relativas das componentes voláteis do cultivar Solo do Pará.

Pico No.	Tr (min.)	Lote 1		Lote 2		Lote 3		Amplitude
		A ₁	A ₂	A ₁	A ₂	A ₁	A ₂	
1	4,56	tr	---	---	---	---	---	N.D. - tr
2	5,00	---	---	---	---	tr	---	N.D. - tr
3	5,50	tr	---	---	---	---	---	N.D. - tr
4	7,39	tr	---	---	---	---	---	N.D. - tr
5	---	---	---	---	---	---	---	N.D.
6	8,16	---	---	---	---	tr	---	N.D. - tr
7	9,10	---	---	---	---	tr	---	N.D. - tr
8	9,85	---	---	---	---	tr	---	N.D. - tr
9	11,02	---	---	---	---	tr	---	N.D. - tr
10	11,53	---	---	---	---	tr	---	tr - tr
11	13,41	0,1	tr	0,1	0,1	tr	tr	tr - 0,1
12	13,60	---	---	---	---	tr	---	N.D. - tr
13	---	---	---	---	---	---	---	N.D.
14	---	---	---	---	---	---	---	N.D.
15	18,57	tr	tr	0,1	tr	0,1	tr	tr - 0,1
16	19,40	---	---	---	tr	tr	tr	N.D. - tr
17	19,81	tr	---	---	tr	tr	tr	N.D. - tr
18	21,66	---	tr	tr	tr	tr	tr	N.D. - tr
19	23,73	---	---	tr	tr	tr	tr	N.D. - tr
20	24,40	tr	---	tr	tr	tr	tr	N.D. - tr
21	25,98	2,5	4,5	4,2	3,0	4,0	5,0	2,5 - 5,0
22	27,51	4,9	6,2	4,5	4,2	6,6	3,8	3,8 - 6,6
23	---	---	---	---	---	---	---	N.D.
24	29,01	92,4	89,3	90,8	92,6	89,2	90,6	89,2 - 92,6
25	29,20	tr	tr	0,1	0,1	0,1	tr	tr - 0,1
26	29,33	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
27	---	---	---	---	---	---	---	N.D.
28	---	---	---	---	---	---	---	N.D.
29	34,60	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
30	34,89	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
31	---	---	---	---	---	---	---	N.D.

32	36,99	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
33	---	---	---	---	---	---	---	N.D.
34	45,96	0,1	---	0,2	0,1	tr	0,6	N.D. - 0,6

A: porcentagem de Area relativa.

N.D: não detectado.

T_r: tempo de retenção.

houve um maior controle na produção do mamão Solo do que na do Formosa.

4.2.5 - Efeito da região geográfica e diferenças entre cultivares

Levando em consideração a variação lote a lote da mesma cultivar da mesma procedência ou entre amostras do mesmo lote, praticamente não houve diferença entre os componentes voláteis do mamão Solo da Bahia dos do Pará. Dos 12 cromatogramas, um deles apresentou 18% de butanoato (Solo da Bahia) e um outro maior quantidade do óxido cis de linalool em relação ao trans; os outros dez cromatogramas praticamente não apresentaram maiores diferenças (Tabelas 25, 26 e 27).

Apesar da grande variabilidade demonstrada pelo mamão Formosa, pode-se observar algumas diferenças marcantes entre os voláteis das duas cultivares de mamão (Tabelas 24, 25 e 27).

Na cultivar Formosa, com exceção de um cromatograma, o óxido cis sempre apresentou uma maior proporção do que o trans; em 4 cromatogramas foi o componente majoritário, com porcentagens de 85%, 60%, 48% e 58%. O óxido trans variou de traços até 4,2%. Geralmente o linalool foi o segundo componente mais abundante (excetuando-se dois cromatogramas, com predominância de butanoato ou de crotonato de metila) com porcentagens de 11%, 41%, 14%, 46%, 56% e 15%.

As altas porcentagens do butanoato (81%), crotonato (97%) e

Tabela 27. Comparação dos teores dos compostos identificados no mamão, em relação à cultivar e região geográfica.

Identidade dos compostos	Amplitude		
	Bahia		Para
	Formosa	Solo	Solo
butanoato de metila	N.D. - 81,0	N.D. - 18,2	N.D. - tr
crotonato de metila	N.D. - 97,4	N.D. - 0,5	N.D. - tr
hexanoato de metila	N.D. - 20,6	N.D. - 0,4	tr - 0,1
2-hexenoato de metila	N.D. - 0,5	N.D.	N.D.
óxido <u>cis</u> de linalool	tr - 85,2	1,8 - 3,6	2,5 - 5,0
óxido <u>trans</u> de linalool	N.D. - 4,2	3,9 - 7,4	3,8 - 6,6
linalool	0,1 - 56,0	74,0 - 93,0	89,2 - 92,6
octanoato de metila	N.D. - 0,4	N.D. - tr	N.D.
geranoato de metila	N.D. - 0,1	N.D.	N.D.
isotiocianato de benzila	N.D. - 12,7	N.D. - 0,6	N.D. - 0,6

N.D.: não detectado.

tr: traços.

hexanoato de metila (20%) não foram observadas na cultivar Solo, que apresentou apenas em um cromatograma uma porcentagem maior de butanoato (18%). O éster insaturado 2-hexenoato de metila não foi detectado nesta cultivar.

A cultivar Solo caracterizou-se por uma alta porcentagem do linalool, que foi sempre o componente majoritário, com uma abundância relativa de até 93%. o segundo componente foi o óxido trans de linalool (excetuando-se o cromatograma em que butanoato de metila foi detectado com 18%). Um componente não identificado (pico nº 25) sempre apresentou uma proporção maior em relação a outro, também não identificado (pico nº 26).

Os resultados do mamão Solo no presente trabalho aproximaram-se mais dos de Flath e Forrey (1977), que obtiveram por destilação-extração simultânea uma predominância dos compostos terpenicos no mamão Solo havaiano (88%), com uma contribuição do linalool de 72%, e do óxido 2 de linalool de 10,4%. A proporção do óxido trans foi também cerca do dobro do óxido cis. Apesar de Flath e Forrey terem identificado o óxido 2 como cis, provavelmente deve ser a configuração trans, já que em uma coluna apolar como SF-96 o Índice de Kovats da literatura desses dois compostos indica que a forma cis elue primeiro, seguida pela trans (Jennings e Shibamoto, 1980). Flath e Forrey, no entanto, encontraram isotiocianato de benzila a um nível de 10%, enquanto a porcentagem relativa obtida no presente trabalho foi de no máximo 0,6%. De acordo com aqueles pesquisadores, a concentração do isotiocianato de benzila aumentava em relação ao linalool quando a polpa era deixada um grande período de tempo antes do isolamento dos voláteis.

Por outro lado, Idstein e Schreier (1985) relataram para o mamão Solo brasileiro uma predominância de dois compostos, linalool e isotiocianato de benzila, com quantidades maiores do que 500 µg/kg da polpa.

Flath et al. (1990) detectaram maiores concentrações de fenilacetoneitrila, em relação ao isotiocianato, nas emanações voláteis da fruta intacta (Solo, Havaí), ao contrário dos outros pesquisadores. Estes dois compostos são considerados produtos de degradação enzimática após ruptura dos tecidos, sob a ação da mirosinase (Tang, 1971). Curiosamente, Flath e Forrey, em 1977, afirmaram que o isotiocianato predominava em relação a fenilacetoneitrila, ao menos que a polpa seja fervida à pressão atmosférica, quando a nitrila predomina.

A nitrila não foi encontrada no presente estudo. É verdade que alguns componentes não foram identificados, mas por inspeção do Índice de Kovats, a nitrila deve eluir somente após o linalool em uma coluna apolar. Portanto, se estiver presente nas amostras analisadas, obrigatoriamente apresentará uma porcentagem menor do que 0,7%.

Geranoato de metila, outro composto anteriormente detectado apenas nas emissões voláteis da fruta intacta (Flath et al., 1990) do mamão Solo havaiano (0,06%) foi também identificado em um dos cromatogramas da cultivar Formosa (0,1%).

MacLeod e Pieris (1983), ao estudar os voláteis do mamão de Srilanka, detectaram altas porcentagens de butanoato de metila (46%), seguida por fenilacetoneitrila (15%), e com uma porcentagem de apenas 0,6% para o linalool. Em alguns cromatogramas do mamão

Formosa, obtivemos também alta porcentagem de butanoato de metila (até 81%), ou ainda de hexanoato de metila (21%). A alta porcentagem do crotonato de metila em um dos cromatogramas, porém, não foi ainda relatada por nenhum pesquisador.

Flath e Forrey (1977) observaram que os óxidos predominaram em relação ao linalool quando a polpa era deixada ao ar por muito tempo antes do isolamento. Porém, neste estudo, as polpas, tanto da cultivar Solo como da Formosa, foram imediatamente inibidas enzimaticamente por adição de 30% de NaCl e submetidas em seguida à coleta dos voláteis, por 4 horas. No caso do mamão Solo, o linalool predominou, o que mostra que a abundância relativamente alta do óxido cis de linalool, obtida no mamão Formosa, é realmente uma característica desta cultivar.

4.2.6 - Análise sensorial

4.2.6.1 - Análise descritiva quantitativa

A Tabela 28 mostra os resultados do teste triangular aplicado ao aroma de mamão (Formosa versus Solo do Pará) para a seleção dos juízes.

Em um total de 24, é necessário um mínimo de 13 respostas corretas, em um total de 17 são necessárias 10 respostas corretas, e em um total de 10, 7 respostas corretas pela tabela para o teste triangular, baseada nos testes do Chi-Quadrado (O'Mahony, 1986). Portanto, 8 juízes foram selecionados.

As Tabelas 29 e 30 mostram, respectivamente, os termos mais empregados pelos juízes para a descrição do aroma e do sabor, assim como a frequência com que foram empregados.

Após reunião e debate entre os membros da equipe, houve concordância de que os termos doce, flor e perfume significavam a mesma "nota" do aroma, e o termo flor foi escolhido. Da mesma maneira, leite de mamão e verde tinham um mesmo significado, e a palavra verde foi escolhida. Os termos selecionados para a descrição do aroma foram flor, verde e típico.

Para a descrição do sabor, houve concordância entre os juízes de que os termos mel e flor tinham um mesmo significado, e a palavra néctar foi usada para descrever esta nota do sabor. Os termos selecionados para a descrição do sabor foram doce, amargo, verde, néctar e aguado.

As Tabelas 31 e 32 mostram, respectivamente, os resultados da análise de variância aplicada aos dados da análise descritiva

Tabela 28. Resultados do teste triangular aplicado ao aroma de mamão para a seleção dos juizes.

Juiz	*		*	*	*	*		*					*	*	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nº de respos- tas corretas	10	5	11	13	13	15	9	15	4	6	5	6	8	13	6
Total de res- postas	17	17	17	24	24	24	17	24	10	10	10	10	10	24	10

* juizes selecionados.

Tabela 29. Termos usados para a descrição do aroma de mamão.

Termos	Frequência de uso

doce	5
verde	7
flor	5
típico	2
leite de mamão	1
perfume	2

Tabela 30. Termos usados pelos juizes para a descrição do sabor
de mamão.

Termos	Frequência de uso
doce	9
verde	4
flor	1
típico	1
mel	2
aguado	6
amargo	6
álcool	1

Tabela 31. Análise descritiva quantitativa do aroma de mamão.

Termos	Média dos atributos		
	Solo-Pará	Solo-Bahia	Formosa
flor	4,29a	4,14a	0,72b
típico	3,62a	3,62a	2,42b
verde	0,95b	0,45b	2,54a

Médias na mesma linha horizontal com as mesmas letras não são significativamente diferentes a nível de 5%.

Tabela 32. Análise descritiva quantitativa do sabor de mamão.

Termos	Média dos atributos		
	Solo-Pará	Solo-Bahia	Formosa
doce	6,20a	2,60b	1,00c
néctar	3,90a	2,50a	0,60b
amargo	0,00b	0,40b	1,10a
verde	0,10b	0,50a,b	1,10a
aguado	0,10c	2,00b	4,60a

Médias na mesma linha horizontal com as mesmas letras não são significativamente diferentes a nível de 5%.

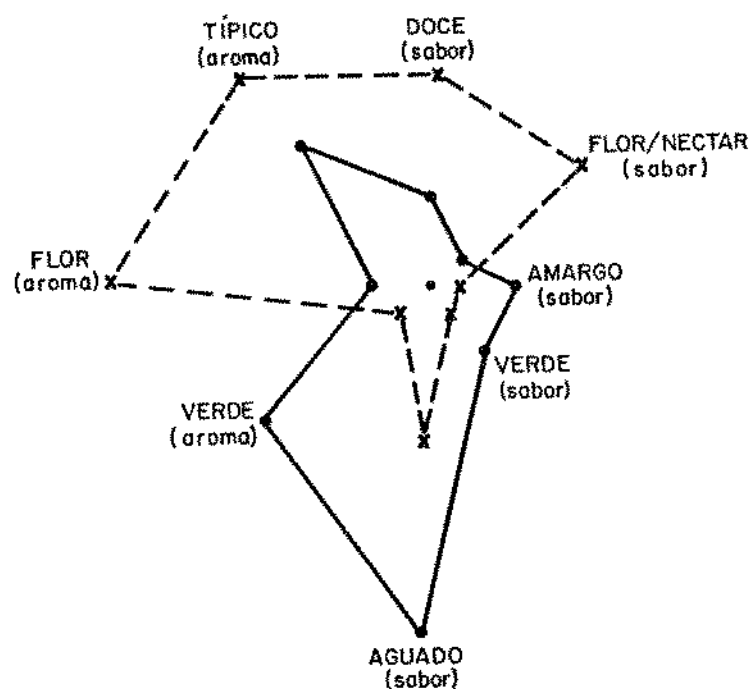
quantitativa do aroma e do sabor de mamão.

As Figuras 43 e 44 mostram, respectivamente, os perfis descritivos comparativos do aroma e do sabor das duas cultivares, Formosa (procedente da Bahia) e Solo (procedente da Bahia e do Pará).

A cultivar Solo caracterizou-se por apresentar um aroma considerado mais típico, com notas de flor e por um sabor mais doce, com notas de néctar. A cultivar Formosa, por outro lado, apresentou um aroma com notas de verde, um sabor mais amargo, mais aguado e uma maior nota de verde.

As cultivares Solo, procedentes do Pará e da Bahia, não diferiram entre si quanto ao aroma, porém diferiram quanto aos atributos do sabor, doce e aguado. A Figura 44 mostra claramente que o Solo do Pará apresentou um sabor mais doce, enquanto o da Bahia apresentou um sabor mais aguado.

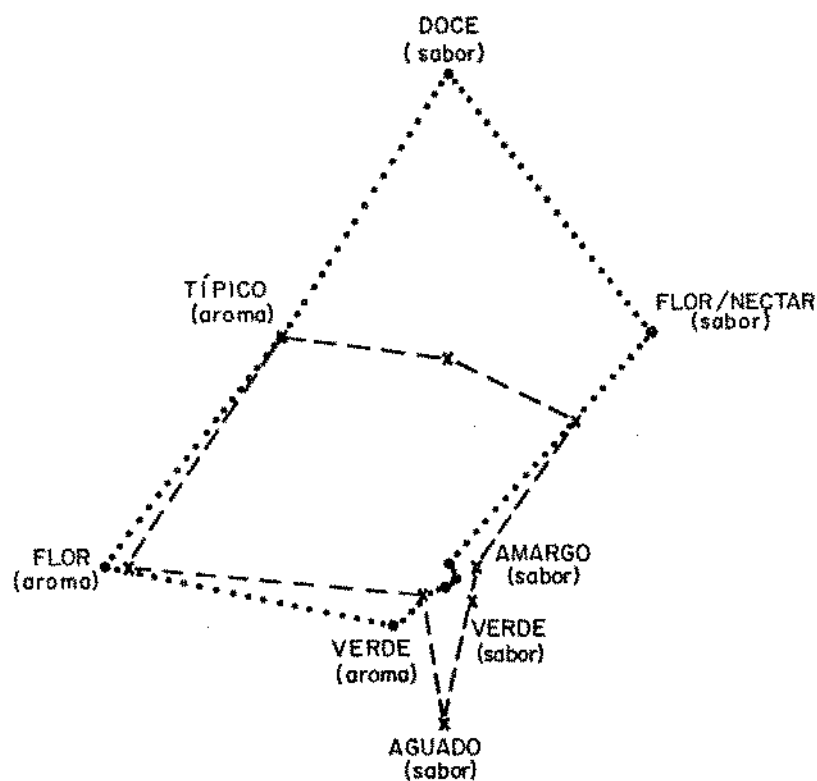
Em um esforço para compreender melhor o aroma e sabor das três amostras, foi aplicado análise de componentes principais aos dados. Esta técnica estatística multivariada mostrou que 86% da variabilidade do aroma do mamão Formosa, Solo da Bahia e do Pará, pode ser explicada pelos dois primeiros componentes principais (Tabela 33). O componente principal 1 é responsável por 60% da variabilidade, enquanto o componente principal 2 por 26%. Os dois vetores mais importantes do componente principal 1 são os atributos flor e típico, com pesos semelhantes. Por outro lado, o componente principal 2 mostra que o vetor mais importante foi o atributo verde.



—— Formosa
 ---- Solo

Diferenças significativas a um nível de 5% em todos os atributos do aroma e do sabor.

Figura 43. Perfil descritivo comparativo do aroma e do sabor das duas cultivares de mamão Solo e Formosa, do Estado da Bahia.



..... Para

----- Bahia

Diferenças significativas a um nível de 5% nos atributos do sabor doce e aguado.

Figura 44. Perfil descritivo comparativo do aroma e do sabor da cultivar Solo, procedente da Bahia e do Para.

Tabela 33. Análise de componentes principais do aroma do mamão.

Correlações			
	Flor	verde	Típico
Flor	1,0000	-0,3478	0,5576
verde	-0,3478	1,0000	-0,2459
Típico	0,5576	-0,2459	1,0000

	Proporção	Cumulativa
Principal 1	0,594547	0,59455
Principal 2	0,262178	0,85672
Principal 3	0,143275	1,00000

Autovetores			
	Principal 1	Principal 2	Principal 3
Flor	0,640409	0,204669	0,740261
verde	-0,473881	0,863800	0,171135
Típico	0,604411	0,460392	-0,650174

O gráfico da Figura 45 mostra que não houve uma separação entre o aroma do mamão Solo da Bahia e do Pará, que são bastante semelhantes entre si, porém estão mais deslocados para o lado direito do gráfico, onde apontam os vetores flor e típico.

O mamão Formosa, em relação ao componente principal 1 se deslocou mais para o lado esquerdo, onde aponta o vetor verde. Em relação ao componente principal 2, o Formosa também se desloca mais para cima, onde o vetor verde foi mais importante e tem um peso de 0,86. Flor e típico estão correlacionados, enquanto a nota verde contribui de uma maneira oposta (Tabela 33).

Em resumo, a análise dos componentes principais mostrou que dois atributos, típico e flor foram os mais importantes do aroma da cultivar Solo, e que o atributo verde foi mais importante na cultivar Formosa, assim como já havia sido observado nas Figuras 43 e 44.

Quanto ao sabor, a análise multivariada mostrou que os dois primeiros componentes principais explicam 71% da variabilidade das três amostras (Tabela 34). Seria necessária uma discussão dos três primeiros componentes principais para explicar 85% dessa variabilidade.

O componente principal 1 é responsável por 54% da variabilidade, o segundo por 17% e o terceiro por 14%. Os três vetores mais importantes no componente principal 1 são os atributos doce e néctar, de um lado, e contribuindo de uma maneira oposta, o atributo aguado.

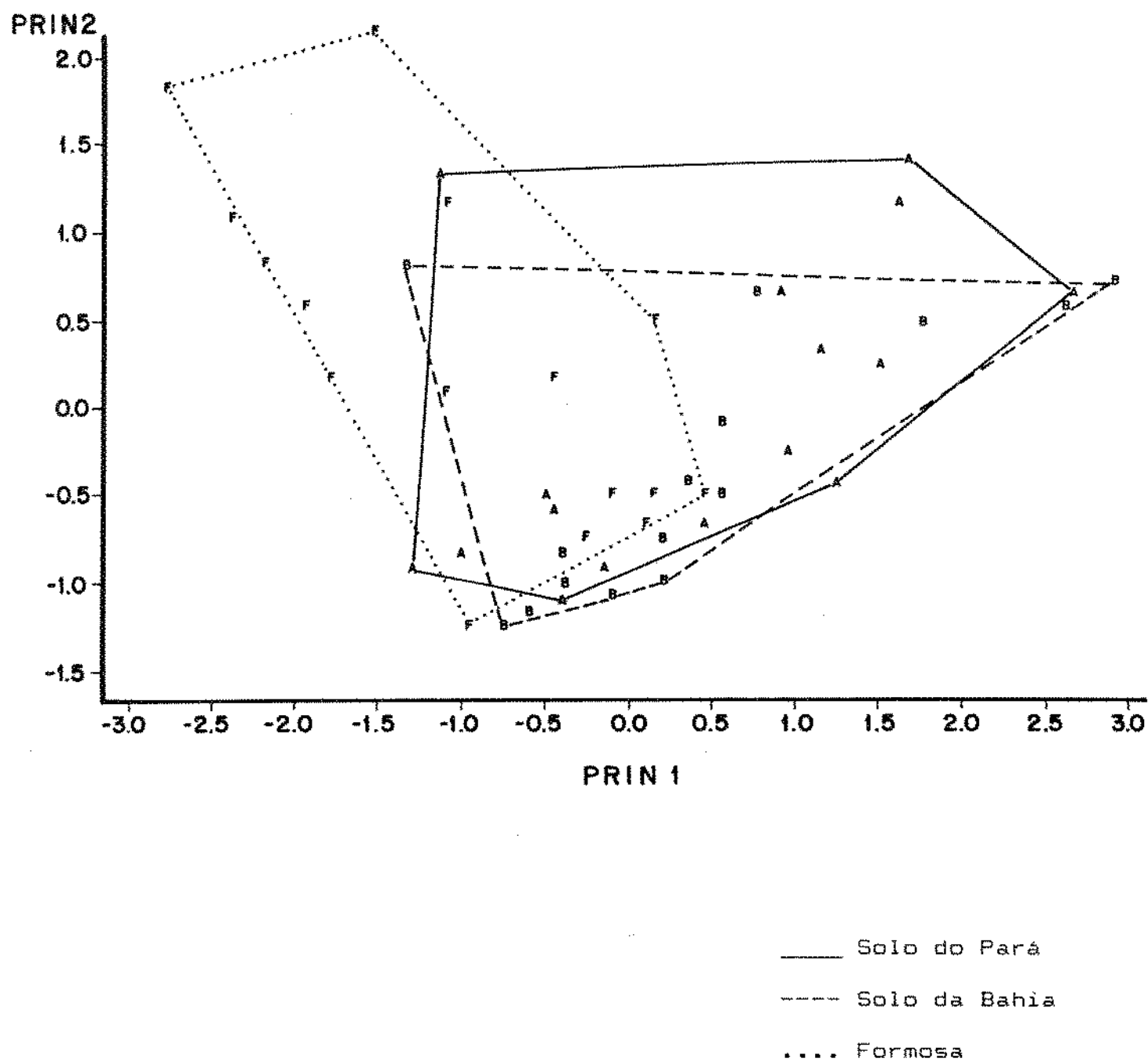


Tabela 34. Análise de componentes principais do sabor do mamão.

Correlações					
	Doce	Nectar	verde	Amargo	Aguado
Doce	1,0000	0,6508	-0,3507	-0,3294	-0,6703
Nectar	0,6508	1,0000	-0,3009	-0,3270	-0,5144
verde	-0,3507	-0,3009	1,0000	0,1510	0,5313
Amargo	-0,3294	-0,3270	0,1510	1,0000	0,3986
Aguado	-0,6703	-0,5144	0,3513	0,3986	1,0000

	Proporção	Cumulativa
Principal 1	0,5372	0,5372
Principal 2	0,1703	0,7075
Principal 3	0,1409	0,8485
Principal 4	0,0950	0,9435
Principal 5	0,0565	1,0000

Autovetores			
	Principal 1	Principal 2	Principal 3
Doce	-0,5258	0,03890	0,3402
Nectar	-0,4845	-0,01677	0,3893
verde	0,3327	-0,7352	0,5784
Amargo	0,3465	0,6750	0,6256
Aguado	0,5080	0,04530	-0,08222

Os atributos mais importantes do componente principal 2 foram verde (-0,73) e amargo (0,67), que contribuíram para o sabor de uma maneira oposta.

A Figura 46 mostra que, de acordo com o componente principal 1, o mamão Formosa, Solo da Bahia e Solo do Pará se separam entre si, sendo que o do Pará ficou localizado no extremo esquerdo do gráfico, enquanto o Formosa se deslocou para o lado direito, e o Solo da Bahia ficou entre os dois. O mamão do Pará está localizado onde apontam os vetores doce e néctar, e do outro lado, o mamão Formosa com um sabor aguado. O da Bahia, entre os dois, com atributos de doce e néctar menor do que o do Pará, e aguado, mas com intensidade menor do que o do Formosa.

Ainda de acordo com a Figura 46, o componente principal 2 mostra que não houve uma separação da cultivar Solo em relação a este componente, isto é, o Solo do Pará e o da Bahia não se separaram de acordo com os atributos verde e amargo. Porém, estes dois atributos foram importantes para distinguir o sabor do mamão Formosa, que se deslocou mais para cima no gráfico (mais amargo) e também mais para baixo em relação aos mamões Solo (mais verde). O mamão Formosa, menos doce, mais aguado, foi também mais verde e mais amargo, o que confirma o observado nas Figuras 43 e 44. Estes atributos, verde e amargo, explicam praticamente 17% da variabilidade das amostras.

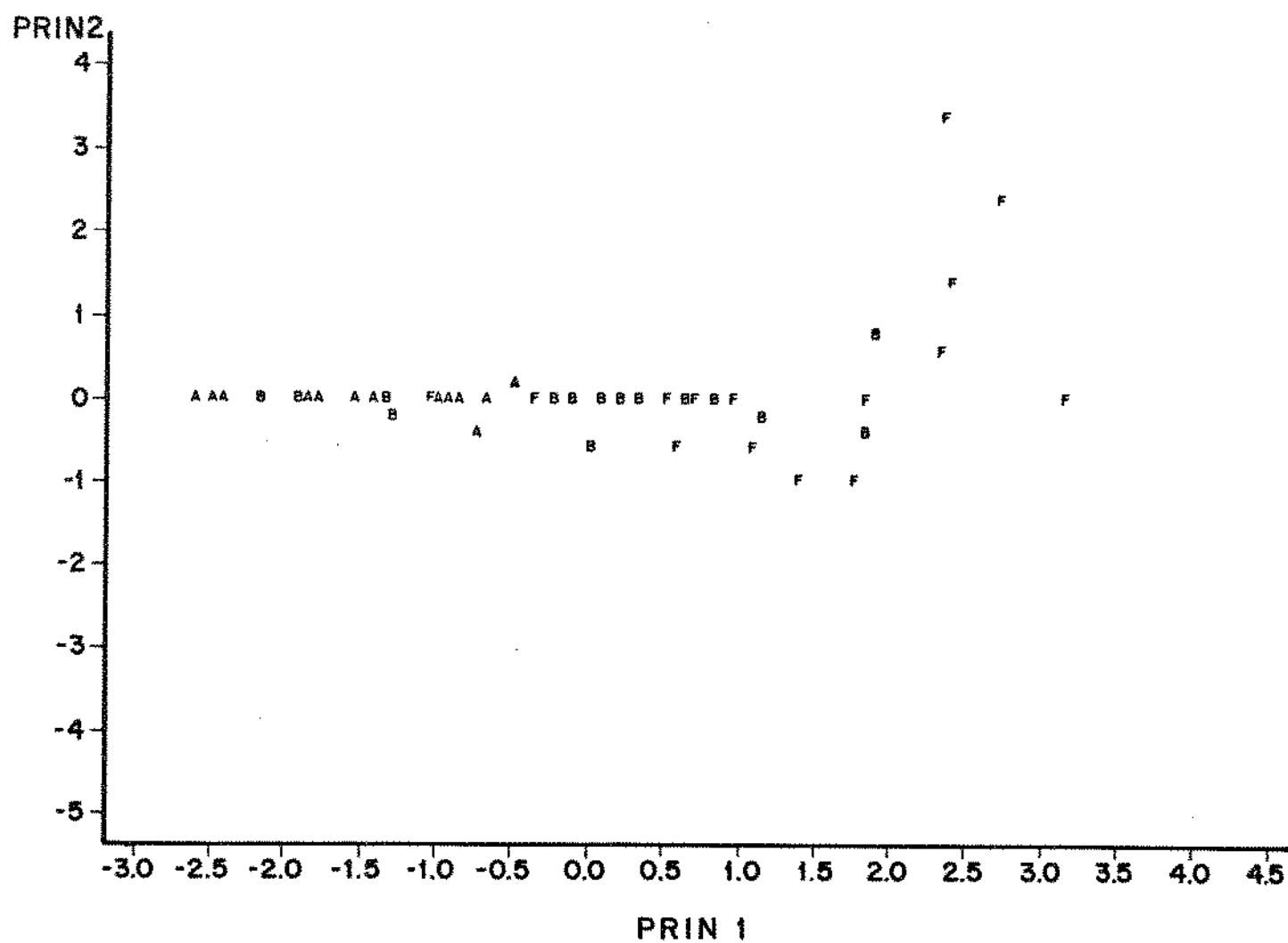


Figura 46. Plot dos dois primeiros componentes principais do sabor do mamão.

4.2.6.2 - Teste de preferencia

A cultivar Solo foi preferida em relação à cultivar Formosa a um nível de significância de 5% (Tabela 35). Não houve diferença significativa entre as médias do mamão Solo da Bahia e do Pará. Na análise descritiva, os mamões Solo procedentes das duas regiões geográficas também não diferiram quanto ao aroma. Porém, o do Pará foi considerado com um sabor mais doce do que o da Bahia pela equipe treinada.

4.2.6.3 - Correlação entre a análise química e a análise sensorial

A análise dos componentes voláteis, por cromatografia gasosa, revelou que praticamente não houve diferenças entre os cromatogramas dos mamões Solo do Pará e da Bahia. Esta cultivar caracterizou-se por uma alta porcentagem de linalool (até 93%), e por uma proporção maior do óxido trans de linalool em relação ao óxido cis (Tabela 27).

MacLeod e Pieris (1983) descreveram o aroma de linalool como floral por "sniffing" (uma técnica em que o composto é avaliado sensorialmente no efluente cromatográfico após a sua separação). Este composto no mamão comum e Solo (Franco, 1980), foi também descrito como flor, jasmim, perfume por "sniffing". Portanto, as notas altas de flor nesta cultivar se devem à maior porcentagem desse composto.

Tabela 35. Resultados do teste de preferencia para mamão.

N	Tratamento	Média
19	Solo Bahia	7,24a
19	Solo Pará	6,71a
19	Formosa Bahia	3,42b

Médias com as mesmas letras não são significativamente diferentes a nível de 5%.

O mamão Formosa apresentou cromatogramas com nítidas diferenças da cultivar Solo. Apesar de ter demonstrado grande variabilidade, geralmente apresentou uma maior porcentagem do óxido cis em relação ao trans, quando foi o componente majoritário; ou então predominaram butanoato de metila (2 cromatogramas) ou crotonato de metila (1 cromatograma). Apresentou uma porcentagem muito menor de linalool em relação à cultivar Solo.

Estes dados estão coerentes com os da análise sensorial, pois o mamão Formosa, o menos preferido (Tabela 35), foi significativamente menos floral do que a cultivar Solo, e caracterizou-se por uma nota descrita como verde pelos provadores (Figuras 43 e 44).

Os resultados do teste de preferencia indicam a importância

dos compostos voláteis (responsáveis pelo aroma e sabor típicos) em relação aos não voláteis (responsáveis pelo sabor doce). Os mamões Solo (Bahia e Pará) que não diferiram significativamente quanto ao aroma e apresentaram um alto teor de linalool, foram preferidos. O mamão do Pará, que apresentou um sabor mais doce que o da Bahia, a um nível de 5% de significância, recebeu uma menor média no teste de preferência (embora a diferença não tenha sido significativa). A cultivar Formosa, diferente em ambos os tipos de compostos (voláteis e não voláteis), foi a menos preferida.

5 - CONCLUSÕES

1. Os hidrocarbonetos monoterpênicos predominam no aroma das três cultivares de manga estudadas (Haden, Tommy Atkins e Keitt).
2. O composto car-3-eno é o componente majoritário das cultivares Haden e Keitt (85%). A cultivar Tommy Atkins possui dois componentes de maior abundância, car-3-eno (60%) e α -pineno (25%).
3. As mangas Tommy Atkins, do Estado de São Paulo e da Flórida são bastante semelhantes. A Keitt do Estado de São Paulo apresenta mais car-3-eno do que a mesma cultivar da Flórida (86% e 76%).
4. Há uma homogeneidade na composição de voláteis entre lotes da mesma cultivar de manga.
5. A cultivar Haden tem um aroma mais característico, com maior nota de perfume e aroma doce. Seu sabor é mais característico e mais doce. A cultivar Keitt tem sabor mais ácido. A cultivar Tommy Atkins tem um sabor e um aroma considerados mais aquosos.
6. As cultivares Haden e Keitt foram as mais preferidas, a um nível de significância de 5%.

7. A composição dos voláteis de mamão Formosa apresenta grande variabilidade em um mesmo lote e entre lotes.
8. Existem diferenças marcantes entre os voláteis das duas cultivares de mamão, Solo e Formosa. A primeira apresenta alta porcentagem de linalool, que é o componente majoritário (até 93%). Geralmente, o segundo componente mais abundante é o óxido trans de linalool. A cultivar Formosa, geralmente, apresenta uma maior proporção do óxido cis, e então o linalool é o segundo componente mais abundante.
9. A cultivar Solo tem um aroma mais típico, com notas de flor. Seu sabor é mais doce, com notas de néctar. A cultivar Formosa apresenta um aroma com maior nota de verde. Seu sabor é mais amargo, mais aguado e com maior nota de verde. A cultivar Solo (tanto do Pará como da Bahia) foi a mais preferida em relação à Formosa a um nível de 5% de significância. A análise sensorial concordou com os dados químicos, pois a cultivar Solo, com maior porcentagem de linalool, foi também a cultivar que apresentou aroma com notas de flor e sabor com notas de néctar.
10. Os componentes voláteis da cultivar Solo, procedente de dois Estados (Bahia e Pará), não apresentam diferenças marcantes.
11. Uma equipe não treinada prefere igualmente o mamão Solo da Bahia e o do Pará. Uma equipe treinada considera o mamão Solo

do Para com um sabor mais doce e menos aguado do que o da Bahia mas, não faz distinção quanto ao aroma.

6 - BIBLIOGRAFIA

ABUD EL-BAKI, M. M., ASKAR, A., EL-SAMAHY, S. K. e ABD EL-FADEEL, M. G. 1981. Studies on mango flavor. Dtsh. Lebensm. Rundschau 4: 139.

BANDYOPADHYAY, C. e GHOLAP, A. S. 1973. Relationship of aroma and flavour characteristics of mango (Mangifera indica L.) to fatty acid composition. J. Sci. Food Agric. 24: 1497.

BARTLEY, J. P. e SCHWEDE, A. 1987. Volatile flavor components in the headspace of the australian or Bowen mango. J. Food Sci. 52: 353.

BUDZIKIEWICZ, H., DJERASSI, C. e WILLIAMS, D. H. 1964. Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry. v. 2. Steroids, Terpenoids, Sugars and Miscellaneous Classes. p. 151. Holden-Day Inc., San Francisco, California.

BUDZIKIEWICZ, H., DJERASSI, C. e WILLIAMS, D. H. 1967. "Mass Spectrometry of Organic Compounds". p. 192. Holden-Day Inc., San Francisco, California.

CAIRNS, T., SIEGMUND, E. G. e STAMP, J. J. 1988. Characterization of benzyl isothiocyanate and phenyl acetonitrile from papayas by mass spectrometry. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 71: 547.

CEAGESP., Boletim Informativo Anual, 1990

ENGEL, K. H. e TRESSL, R. 1983. Studies on the volatile components of two mango varieties. J. Agric. Food Chem. 31; 796.

ERICKSSON, C. E. 1979. Review of biosynthesis of volatiles in fruits and vegetables since 1976. Em "Progress in Flavour Research", p. 159. Applied Science Publications Ltd., London.

FLATH, R. A., LIGHT, D. M., JANG, E. B., MON, T.R. e JOHN, J. O. 1990. Headspace examination of volatile emissions from ripening papaya (Carica papaya, L., Solo variety). J. Agric. Food Chem. 38: 1060.

FLATH, R. A. e FORREY, R. R. 1977. Volatile components of papaya (Carica papaya, L., Solo variety). J. Agric. Food Chem. 25: 103.

FLATH, R. A., FORREY, R. R. e TERANISHI, R. 1969. High resolution vapor analysis for fruit variety and fruit product comparisons. J. Food Sci. 34: 382.

FOLHA de SAO PAULO, 13 de novembro de 1990.

FRANCO, M. R. B. 1980. Isolamento e cromatografia gasosa dos voláteis de graviola e mamão. Tese de Mestrado. UNICAMP. 110 p.

- FRANCO, M. R. B. e RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. 1983. Trapping of sour-sop (Annona muricata) juice volatiles on Porapak Q by suction. J. Sci. Food Agric. 34: 293.
- GEIDA. 1973. Mamão. Contribuição ao Desenvolvimento da Agroindústria. vol 6. 95 p. Campinas GEIDA/FCTPTA.
- GHOLAP, A. S. e BANDYOPADHYAY, C. 1980. Fatty acid biogenesis in ripening mango (Mangifera indica L., var. Alphonso). J. Agric. Food Chem. 28: 839.
- GROB, K. e GROB Jr., K. 1978. On-column injection onto glass capillary columns. J. Chromatogr. 151: 311.
- GROB Jr., K. e ROMANN, A. 1981. Sample transfer in splitless injections in capillary gas chromatographic. J. Chromatogr. 214: 118.
- HEIDLAS, J. LEHR, M., IDSTEIN, H. e SCHREIER, P. 1984. Free and bound terpenes in papaya (Carica papaya, L.) fruit pulp. J. Agric. Food Chem. 32: 1020.
- HORTINEXA - Associação Nacional dos Exportadores de Hortifrutigranjeiros. Circular n 47/89.
- HUNTER, G. L. K., BUCEK, W. A. e RADFORD, T. 1974. Volatile components of canned Alphonso mango. J. Food Sci. 39: 900.

IDSTEIN, H., BAUER, C. e SCHREIER, P. 1985. Volatile acids from tropical fruits: cherimoya (Annona cherimolia, Mill), guava (Psidium guajava, L.), mango (Mangifera indica L.), papaya (Carica papaya, L.). Z. Lebensm. Unters-Forsch. 180: 394.

IDSTEIN, H. e SCHREIER, P. 1984. New results in tropical fruit flavour analysis. Em "Progress in Flavour Research". Adda, J. (Ed.), p. 267. Elsevier, Amsterdam.

IDSTEIN, H. e SCHREIER, P. 1985. Aromastoffe der papaya-frucht (Carica papaya, L., var. Solo). Lebensm. Wiss. Technol. 18: 164.

IDSTEIN, H. e SCHREIER, P. 1985. Volatile constituents of Alphonso mango (Mangifera indica). Phytochem. 24: 2313.

JENNINGS, W. e SHIBAMOTO, T. 1980. Quantitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography. 469 p. Academic Press, New York.

KAZENIAC, S. J. e HALL, R. M. 1970. Flavour chemistry of tomato volatiles. J. Food Sci. 35: 519.

MACLEOD, A. J. e CAVE, S. J.. 1975. Volatile components of eggs J. Sci. Food Agric. 26: 351.

- MACLEOD, A. J., MACLEOD, G. e SNYDER, C. 1988. Volatile aroma constituents of mango (cv. Kensington). *Phytochem.* 27: 1988.
- MACLEOD, A. J., PANESAR, S. S. e GIL, V. 1981. Thermal degradation of glucosinolates. *Phytochem.* 20: 977.
- MACLEOD, A. J. e PIERIS, N. M. 1983. Volatile components of papaya (Carica papaya, L.) with particular reference to glucosinolates products. *J. Agric. Food Chem.* 31: 1005.
- MACLEOD, A. J. e PIERIS, N. M. 1984. Comparison of the volatile components of some mango cultivars. *Phytochem.* 23:361.
- MACLEOD, A. J. e SNYDER, C. H. 1985. Volatile components of two cultivars of mango from Florida. *J. Agric. Food Chem.* 33: 380.
- MACLEOD, A. J. e TROCONIS, N. G. de. 1982. Volatile flavour components of mango fruit. *Phytochem.* 21: 2523.
- MAIA, E. L. e RODRIGUEZ-AMAYA, D. 1990. Comparação de duas técnicas de metilação para determinação da composição de ácidos graxos de peixe. Trabalho apresentado no VI Encontro Nacional de Analistas de Alimentos. Curitiba. p. 57.
- MARANCA, G. 1978. Fruticultura Comercial: manga e abacate. 3 ed. 100 p. Editora Nobel, São Paulo.

- MATTEI, A. 1973. Analyse de l emission volatile de la banane (cultivar "Poyo" Groupe Cavendish). Fruits 28: 231.
- MCLAFFERTY, F. W. 1980. "Interpretation of Mass Spectra" 3th ed. Turno (Ed.), 293 p. Mill Valley, California.
- MEDINA, J. C., GARCIA, J. L. M., SALOMON, E. A. G., VIEIRA, L. F., RENESTO, O. V., FIGUEIREDO, N. M. S. e CANTO, W. L. de. 1980. "Mamão -da cultura ao processamento e comercialização". p. 33. Secretaria de Agricultura e Abastecimento. ITAL, Campinas.
- MORGAN, M. E. E DAY, E. A. 1964. Simple on-column trapping procedure for gas chromatographic analysis of flavour volatiles. J. Dairy Sci. 47: 1382.
- NICKERSON, G. B. e LIKENS, S. T. 1966. Gas chromatographic evidence for the occurrence of hop oil components in beer. J. Chromatogr. 21: 1.
- O MAHONY, M. 1986. "Sensory Evaluation of Food. Statistical Methods and Procedures". p. 413. Marcel Dekker Inc., New York.
- PICKENHAGEN, W., VELLUZ, A. PASSERAT, J. P. e DHLOFF, G. 1981. Estimation of 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2H)-furanona (furanol) in cultivated and wild strawberries, pineapllles and mangoes. J. Sci. Food Agric. 32: 1132.

- ROBINSON, T. "The Organic Constituents of Higher Plants", 4th ed. Cordus Press, North Amherst, M. A. Como citado por Flath et al. (1990). J. Agric. Food Chem. 38: 1060.
- RYHAGE, R. e VON SYDDOW, E. 1963. Mass spectrometry of terpenes. I. Monoterpene hydrocarbons. Acta Chem. Scand. 17: 2025.
- SAKHO, M., CROUZET, J. e SECK, S. 1985. Volatile components of African mango. J. Food Sci. 50: 548.
- SCHREIER, P., LEHR, M., HEIDLAR, J. e IDSTEIN, H. 1985. Volatiles from papaya (Carica papaya L.) fruit: indication of precursors of terpene compounds. Z. Lebensm. Untrs. Forsch. 180: 297.
- STENHAGEN, F., ABRAHAMSSON, S. e MCLAFFERTY, F. W. 1974. "Registry of Mass Spectral Data" vol 1 e 2. 1670 p. John Willey & Son, New York.
- TANG, C. S. 1971. Benzyl isothiocyanate of papaya fruit. Phytochem. 10:117.
- TANG, C. S. e JENNINGS, W. G. 1968. Lactonic compounds of apricot. J. Agric. Food Chem. 16: 252.
- TERANISHI, R., ISSENBERG, P., HORNSTIEN, I. e WICK, E. L. 1971. "Flavor Research, Principles and Techniques". p. 40. Marcel Dekker Inc., New York.

WALKER, N. J. PATTON, S. e DIMICK, P. S. 1968. Incorporation of [I-C¹⁴] acetate into the aliphatic γ -lactones of ruminant milk fat. Biochim. Biophys. Acta, 152: 445.

WEURMAN, C. 1969. Isolation and concentration of volatiles in food odor research. J. Agric. Food Chem. 17: 370.

WICKREMASINGHE, R. L., WICK, E. L. e YAMANISHI, T. 1973. Gas chromatographic-mass spectrometry analysis of "flavory and non flavory" Ceylon black tea aroma concentrates prepared by two different methods. J. Chromatogr. 79: 75.