

COMPONENTES VOLÁTEIS DO CAFÉ TORRADO. PARTE II. COMPOSTOS ALIFÁTICOS, ALICÍCLICOS E AROMÁTICOS

Ricardo Felipe Alves Moreira e Luiz Carlos Trugo

Departamento de Bioquímica - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Carlos Alberto Bastos De Maria*

Departamento de Ciências Fisiológicas - Instituto Biomédico - UNI-RIO - Rua Frei Caneca 94 - 4º andar - 20211-040 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 24/8/98; aceito em 30/7/99

VOLATILE COMPONENTS IN ROASTED COFFEE. PART II. ALIPHATIC, ALICYCLIC AND AROMATIC COMPOUNDS. This review is about the aliphatic, alicyclic and aromatic compounds (non-heterocyclic compounds) that are present in the volatile fractions of roasted coffees. Herein, the contents, aroma precursors and the sensorial properties of volatile phenols, aldehydes, ketones, alcohols, ethers, hydrocarbons, carboxylic acids, anhydrides, esters, lactones, amines and sulphur compounds are discussed. Special attention is given to the compounds of these groups that are actually important to the final aroma of roasted coffees.

Keywords: non-heterocyclic compounds; aroma; roasted coffees.

INTRODUÇÃO

A bebida produzida a partir do café é considerada uma das mais populares do planeta. Em 1991, o consumo dessa bebida nos Estados Unidos foi de aproximadamente 106 litros por pessoa¹. No comércio internacional, os grãos de café não-torrados perdem em importância apenas para o petróleo. Essa matéria-prima costuma ser cultivada em regiões de clima tropical e subtropical e, normalmente, representa um item importante da pauta de exportação dessas regiões (ex. Brasil). Uma característica interessante da bebida do café é o fato de não possuir valor nutricional relevante, sendo consumida basicamente devido aos efeitos fisiológicos e psicológicos relacionados à presença da cafeína e, principalmente, pelo prazer e satisfação que seu aroma e sabor são capazes de proporcionar². Dos dois atributos sensoriais mencionados acima, o aroma é indubitavelmente o mais complexo. Enquanto a sensação do sabor é relativamente simples, sendo normalmente classificada em quatro qualidades (doce, salgado, amargo e azedo), as modalidades de aroma ainda estão sendo intensamente discutidas nos meios científicos. No final da década de 60, por exemplo, foram caracterizados 44 tipos básicos de odor³. O aroma do café é formado por uma mistura extremamente complexa de inúmeros compostos voláteis que apresentam qualidades de aroma, intensidades e concentrações diferentes. Dessa maneira, a contribuição de cada um desses compostos voláteis para o aroma final do café é bem variada, podendo ainda ocorrer interações sinérgicas e antagônicas entre esses diferentes compostos. Esses compostos voláteis são gerados basicamente durante a torrefação do café verde. O café processado contém mais compostos voláteis do que qualquer outro alimento ou bebida (aproximadamente mil compostos voláteis já foram identificados nesse produto)⁴. Dentre esses compostos voláteis, o grupo dos heterocíclicos vem sendo bastante estudado. Nesse grupo, foram identificados vários compostos que aparentam ser de impacto para o aroma final do café torrado (ex. 2-furil-metanotiol, caveofurano, N-furil-2-metil-pirrol)^{5,6,7}. Além dos heterocíclicos, existem vários outros compostos na fração volátil do café que merecem semelhante atenção por parte dos

pesquisadores da área. Esses compostos, aqui classificados como alifáticos, alicíclicos e aromáticos, normalmente são encontrados em baixas concentrações, o que dificulta seu estudo quantitativo e a avaliação de suas propriedades sensoriais. Desse grupo de compostos podemos destacar os fenóis, aldeídos, cetonas, álcoois, éteres, hidrocarbonetos, ácidos orgânicos, anidridos, ésteres, lactonas, aminas e os compostos contendo átomos de enxofre (ex. sulfetos e dissulfetos). Evidentemente, uma série de compostos voláteis apresentam mais de uma função química, o que dificulta a sua classificação.

O objetivo do presente trabalho foi realizar uma revisão crítica à respeito dos compostos voláteis encontrados no café torrado. Particularmente, trataremos dos compostos voláteis não-heterocíclicos (alifáticos, alicíclicos e aromáticos). Aspectos relacionados a sua distribuição quantitativa no café, a seus precursores e a sua importância sensorial serão abordados.

FENÓIS

Os fenóis são compostos aromáticos encontrados geralmente em baixas concentrações no café torrado⁸. Uma classificação genérica dos fenóis é mostrada na Tabela 1. A variedade e a concentração dos compostos fenólicos voláteis no café torrado variam de acordo com o grau de torrefação e maiores quantidades, tanto com relação à variedade quanto à concentração, são detectadas em cafés submetidos à torrefação forte⁹. Outra informação interessante, é que o café da espécie robusta normalmente apresenta um perfil de compostos fenólicos mais rico do que o da espécie arábica (espécies consideradas de importância comercial atualmente)⁹. Dessa forma, fica claro que a distribuição desses compostos voláteis também depende da variedade do café.

Tabela 1. Quantidade de compostos fenólicos no café torrado.

grupo	Fenóis
Mono-alquil-	23
Mono-alcóxi-	8
Di-	7
Tri-	2
Total	40

Dados extraídos da literatura⁴³.

e-mail: cabm@acd.ufrj.br/ricardo@acd.ufrj.br/trugo@ig.ufrj.br

O fenol é observado com frequência na fração volátil do café torrado, ao lado de metil-fenóis (ou cresóis)^{4,9-16}. O 2-metóxi-fenol (guaiacol) e seus derivados também foram descritos por vários autores^{4,9-13,17,18}. Os fenóis encontrados em maior quantidade no café torrado são: o 4-vinil-guaiacol (8-20 mg/Kg de café torrado), o guaiacol (2-3 mg/Kg) e o fenol (1,2-2,2 mg/Kg)¹⁹. Além desses três componentes, os isômeros do cresol (*o*-, *m*-, *p*-) também fazem parte do grupo de fenóis majoritários do café torrado⁹.

Experimentos realizados em sistemas modelos de torrefação envolvendo serina, treonina e sacarose, demonstraram a possibilidade de alguns fenóis serem formados através da degradação térmica da sacarose²⁰. Entretanto, a principal via de formação dos compostos fenólicos voláteis parece ser a degradação dos ácidos fenólicos livres (ácido *p*-cumárico, ferúlico, cafeico, quínico), durante a torrefação do café²¹. Para melhor ilustrar esta informação, os produtos da degradação dos ácidos quínico e cafeico são mostrados na Figura 1. O conteúdo desses compostos fenólicos livres é pequeno no café verde, aumentando, porém, durante a torrefação desse grão. Esse aumento está relacionado à degradação dos ácidos clorogênicos²².

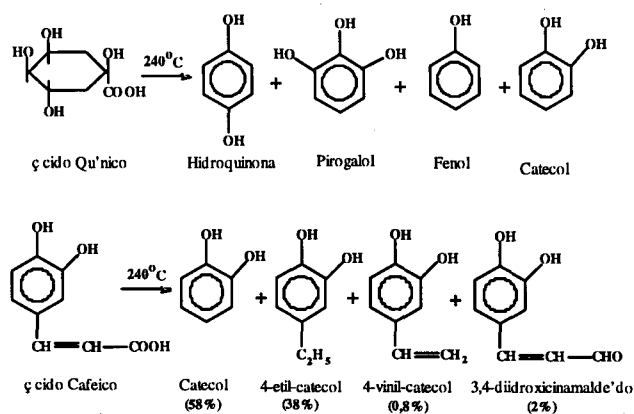


Figura 1. Degradação dos ácidos quínico e cafeico⁴⁴.

Os ácidos clorogênicos (ACGs) são os principais compostos fenólicos não-voláteis encontrados no café. De acordo com a literatura, esses ácidos são formados, principalmente, pela esterificação do ácido quínico com o ácido cafeico, ferúlico ou *p*-cumárico²³. A esterificação também pode ocorrer entre o ácido quínico e dois ácidos cafeicos ou, então, entre o ácido quínico mais o ferúlico (Figura 2). Isso explica as pequenas quantidades dos ácidos fenólicos livres encontradas no café verde. Como mencionado acima, a maior parte desses ácidos seria encontrada como uma série de ésteres coletivamente conhecidos como ACGs²⁴. Os principais grupos de ácidos clorogênicos são os cafeoilquínicos, os feruloilquínicos e os dicafeoilquínicos, sendo cada um composto por três isômeros constitucionais. O conteúdo total de ACGs varia conforme a espécie e a variedade do café, assim como de acordo com a técnica de extração e o método de análise. Com o uso de uma técnica de espectrofotometria na região do UV na faixa de 320-330 nm, com purificação prévia do extrato de café verde por cromatografia ou precipitação com acetato de chumbo, foram descritos valores em torno de 6,9-8,0% e 10,8-11,7% para arábica e robusta, respectivamente²⁵. Outros autores, usando a mesma técnica, encontraram valores de 6,7-7,1% para arábica e 8,8-11,2% para robusta²⁶; 7,1% e 9,2-9,6% para arábica e robusta, respectivamente^{27,28}. Por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), foram descritos valores na faixa de 5,5-6,5% e 9,0-10,0% para arábica e robusta, respectivamente²⁹. Estudos dos isômeros individuais,

também por CLAE, descrevem valores de 5,8%, 0,87% e 0,25% para os ácidos cafeoilquínicos, os dicafeoilquínicos e o 5-feruloilquínico, respectivamente, no café arábica³⁰. Já no café robusta, os resultados foram de 6,8% para os ácidos cafeoilquínicos, 1,4% para os dicafeoilquínicos e 0,6% para o 5-feruloilquínico³⁰. Segundo os mesmos autores, o 5-cafeoilquínico foi o ácido predominante, representando 66% do conteúdo total de ACGs no café arábica e 56% no robusta.

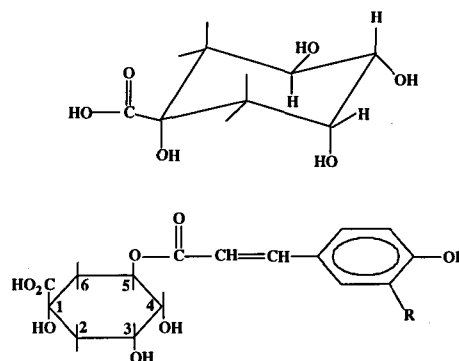


Figura 2. Estrutura dos ACGs²³. (a) Ácido quínico. (b) R = H, ácido 5-*p*-cumaroilquínico; R = OH, ácido 5-cafeoilquínico e R = OCH₃, ácido 5-feruloilquínico. A esterificação também é possível nos átomos de carbono 3 e 4 do ácido quínico.

Como mencionado anteriormente, os ACGs sofrem degradação durante a torrefação, produzindo os ácidos fenólicos livres. Estudando o efeito da torrefação sobre a composição desses ácidos, determinou-se uma perda de 60,9% e 59,7% para arábica e robusta respectivamente, após torrefação leve do café verde (205°C - 7 minutos)²². Essa perda aumentou em condições mais severas²². Aproximadamente metade do conteúdo total de ACGs perdidos na torrefação pode ser encontrada na fração de pigmentos, na forma de ácido quínico livre e como compostos fenólicos de baixo peso molecular³¹. Foi verificado ainda, que parte dos produtos da degradação desses ácidos foi perdida por volatilização, porém uma grande quantidade permaneceu sem caracterização³¹. Com tudo isso, conclui-se que os ACGs são precursores importantes dos ácidos fenólicos livres e, por conseguinte, dos compostos fenólicos voláteis que participam da formação do aroma do café processado.

Os compostos fenólicos voláteis, de maneira geral, apresentam características sensoriais bem variadas, sendo responsáveis pelo odor de matéria-queimada, de especiarias, de cravo, de fumo e também pela sensação de amargor e adstringência encontradas no café⁸. Esta última parece estar associada principalmente à presença dos ácidos dicafeoilquínicos³². Na década de 90, foi realizado um estudo usando a técnica de "sniffing"/CG com o intuito de avaliar o potencial odorífero desses componentes⁴. Essa técnica possibilita que o efluente cromatográfico seja analisado olfatométricamente. Foi constatado que o 4-vinil-guaiacol apresentou um odor semelhante ao de cravo. Em outro trabalho no qual utilizava-se essa mesma técnica, determinou-se que o 4-vinil-guaiacol apresentava um odor semelhante ao de especiaria e o guaiacol um aroma de material queimado¹⁸. Através de um estudo realizado ao final da década de 70, foram determinadas as concentrações de alguns fenóis presentes no aroma do café e seus limites de detecção ("threshold") em água³³ (Tabela 2). O limite de detecção é a concentração mínima de uma determinada substância, que ainda é capaz de permitir a percepção de algum aroma. Através dos resultados mostrados nessa tabela, fica fácil perceber que o guaiacol e o 4-vinil-guaiacol podem ser considerados odorantes potentes para o café torrado, pois apresentam baixos limites de detecção, além de estarem presentes em concentrações relativamente altas no produto. Mais recentemente o

guaiacol, 4-vinil-guaiacol, 4-etil-guaiacol e vanilina foram identificados dentre os 22 compostos caracterizados a partir da bebida produzida com os cafés arábica e robusta torrados³⁴. Nesse estudo, os compostos foram quantificados através de Ensaio de Diluição com Isótopo Estável (EDIE) e, em seguida, seus valores de odor ativo foram determinados. O valor de odor ativo (VOA) é a concentração de um odorante dividida pelo seu limite de detecção no mesmo meio. Quanto mais alto for o VOA de um determinado odorante, maior será seu impacto para o aroma final do produto. Através desse estudo, determinou-se que os níveis de concentração desses quatro odorantes fenólicos eram mais elevados na bebida de café robusta do que na bebida de café arábica. Com base em seus altos valores de odor ativo e na descrição qualitativa de seus odores, concluiu-se que o guaiacol e o 4-vinil-guaiacol poderiam ser responsáveis pela nota fenólica de fumo presente em ambas as bebidas, mas que se mostrou mais intensa na bebida de café robusta. De acordo com dados da literatura, o maior conteúdo desses guaiacóis no café robusta torrado poderia estar relacionado com as maiores quantidades dos ácidos feruloiilquímicos encontradas no café verde dessa variedade³⁵.

Tabela 2. Distribuição de fenóis em diferentes espécies de café torrado.

Composto	Arábica (mg/Kg)	Arabusta (mg/Kg)	Robusta (mg/Kg)	"Threshold" em água (mol/l)
Fenol	13,0	9,5	17,0	0,050
2-metil-fenol	1,2	0,7	1,1	0,065
4-metil-fenol	1,3	0,3	1,0	0,001
3-metil-fenol	0,7	1,0	1,2	0,068
3-etil-fenol	—	0,4	—	—
4-vinil-fenol	0,2	0,2	0,2	—
Guaiacol	2,7	3,9	8,4	0,021
4-etil-guaiacol	0,3	1,2	5,6	—
4-vinil-guaiacol	9,5	18,4	19,5	0,005
Vanilina	5,2	4,4	5,0	—
Catecol	80	95	120	—
4-metil-catecol	16	10	13	—
4-etil-catecol	37	20	80	—
4-vinil-catecol	25	15	25	—

Dados extraídos da literatura³³.

ALDEÍDOS

Os aldeídos são encontrados em grande quantidade no café torrado fresco, sendo perdidos em quantidades elevadas durante a estocagem. Essa perda está relacionada a volatilização e a reações de oxidação³⁶. O átomo de hidrogênio ligado diretamente à carbonila faz com que os aldeídos sejam mais suscetíveis a oxidação e mais reativos em relação a adições nucleofílicas do que, por exemplo, as cetonas (outro grupo de compostos carbonílicos importantes no café)³⁷.

Os aldeídos de massa molecular baixa (ex. etanal) e de massa molecular alta (ex. trans-2-nonenal) vem sendo descritos desde a década de 60^{4,10,11,15,16,38,39,40,41,42}. Uma classificação genérica dos aldeídos é apresentada na Tabela 3⁴³.

Segundo dados da literatura, a auto-oxidação de lipídios resulta na formação de aldeídos voláteis⁴⁴. Alguns bem conhecidos são o hexanal, (Z)-2-nonenal, (E)-2-nonenal, (E,Z)-2,6-nonadienal, (E,E)-2,4-nonadienal e os isômeros do 2,4-decadienal, oriundos da quebra de hidroperóxidos de lipídios⁴⁵. A ocorrência desses compostos voláteis no café verde e no torrado não é surpreendente, considerando que os lipídios representam aproximadamente 13% em média do café verde e que o ácido linoléico representa mais da metade do conteúdo de ácidos graxos desse material^{4,46,47}. Segundo dados da literatura, a clivagem oxidativa das ligações

Tabela 3. Quantidade de aldeídos identificados no café torrado.

Grupo	Aldeídos	
	Alifáticos	Aromáticos
Saturados	11	5
Insaturados	7	1
Hidróxi-	0	4
Alcóxi-	0	1
Total (29)	18	11

Dados extraídos da literatura⁴³.

duplas desse ácido graxo produz aldeídos e cetonas⁴⁸. Em trabalho recente foi demonstrado que, quando os lipídios são expostos ao aquecimento em atmosfera de oxigênio, estes se decompõem em produtos secundários, dentre os quais destacam-se os aldeídos⁴⁹. Muitos desses aldeídos produzem compostos voláteis heterocíclicos ao reagirem com compostos amínicos, tais como aminoácidos, em alimentos tratados termicamente. Nesse mesmo trabalho, usando sistemas de reação contendo óleo de milho e óleo de milho com glicina, foi demonstrado que a presença da glicina diminuiu em quase 100 vezes a quantidade de aldeídos insaturados voláteis, sugerindo que reações secundárias entre a glicina e os aldeídos formados estariam realmente ocorrendo. Outros aldeídos, como o metional e o 2-metil-propanal, têm sua origem relacionada a degradação de "Strecker" (reação entre α -dicarbonilas e α -aminoácidos)⁴. A reação de Maillard (condensação da carbonila de um glicídio redutor com um grupamento α -amino de um aminoácido) também é considerada uma das vias de produção de aldeídos. O piruvaldeído, por exemplo, é um dos produtos secundários da reação de Maillard⁵⁰.

Os aldeídos possuem características sensoriais bem diversificadas. O metanal, o etanal e o piruvaldeído apresentam aromas acres e pungentes, sendo indesejáveis em altas concentrações. Por outro lado, os aldeídos de cadeia longa normalmente apresentam um aroma agradável e suave de frutas e flores⁵¹. Foi observado que a adição de (E)-2-nonenal (0,1-1 μ g/Kg) ao café solúvel, contribuiu positivamente para a qualidade desse produto por fornecer uma nota de madeira e de bebida fresca e, ao mesmo tempo, por reduzir as notas ácidas e adstringentes menos desejáveis⁴². Segundo os autores, o (E)-2-nonenal é um componente característico do café torrado, não sendo encontrado no café solúvel⁴². Em um outro estudo, utilizando a técnica de Análise de Diluição de Extrato de Aroma (ADEA) e o "sniffing"/CG, determinou-se que o metional (odor de batata cozida) foi um dos compostos de mais alto fator de diluição de aroma (F.D.A.)⁴. Tal resultado incluiu esse aldeído entre os compostos de impacto para o aroma final do café torrado. O fator de diluição de aroma é definido como a maior diluição do extrato que contém a fração volátil, na qual uma determinada substância ainda pode ser percebida olfativamente⁵². Recentemente, a concentração e o valor de odor ativo de alguns aldeídos foram determinados em bebidas produzidas a partir dos cafés arábica e robusta torrados³⁴. A concentração do metil-propanal foi de 800 μ g/l de bebida para o café arábica e de 1380 μ g/l para o robusta, enquanto que os valores de odor ativo foram, respectivamente, 1140 e 1970. Já o 3-metil-butanal apresentou uma concentração de 550 μ g/l de bebida para o café arábica e 925 μ g/l para o robusta. Seus VOA foram, respectivamente, 1570 e 2640. Através desses resultados, fica fácil perceber que o metil-propanal e o 3-metil-butanal estão entre os odorantes mais potentes dessas bebidas, podendo ser considerados compostos relevantes para o aroma final das mesmas.

CETONAS

As cetonas de massa molecular baixa são abundantes e, da mesma forma que os aldeídos, diminuem durante a estocagem do café torrado⁵. Nesse caso, a perda deve estar relacionada à volatilização desses compostos, uma vez que a oxidação dos

mesmos é bem mais difícil que a dos aldeídos³⁷. De modo geral, por não possuírem átomos de hidrogênio ligados ao oxigênio, esses compostos não são capazes de estabelecer ligações hidrogênio intermoleculares. Dessa forma, apresentam pontos de ebulição mais baixos que os respectivos álcoois e ácidos carboxílicos⁵³.

As cetonas alifáticas (ex. butanona) foram identificadas em vários trabalhos publicados a partir da década de 60^{4,10,11,12,13,17,38,39,40,41}. As cetonas cíclicas (ex. ciclopentanona) também foram descritas por vários autores^{4,10,11,12,20,54,55}. Uma classificação genérica para as cetonas é apresentada na Tabela 4. Esses compostos apresentam várias possíveis vias de formação. Experimentos com modelos formados por sacarose em solução aquosa de hidróxido de sódio, aquecidos entre 115-160°C por 30 minutos, demonstraram que as cetonas cíclicas poderiam ser provenientes da pirólise da sacarose⁵⁶. Outros estudos comprovaram que compostos carbocíclicos, como por exemplo a 2-hidróxi-3-metil-2-ciclopenteno-1-ona (cicloteno), são característicos da pirólise de carboidratos^{20,56,57}. A auto-oxidação de lipídios, particularmente dos ácidos graxos insaturados, também está relacionada à produção de cetonas como, por exemplo, a 2,3-butanodiona e a hidroxiacetona⁴⁴. Essas cetonas podem participar posteriormente de reações que levam a formação de pirazinas ou de aldeídos de "Strecker"⁴⁴. A 2,3-butanodiona também é considerada um produto secundário da reação de "Maillard"⁵⁸. Já a β -damascenona (Figura 3) é um produto característico da quebra de carotenóides⁴. Os carotenóides podem ser encontrados na película de revestimento mais intimamente ligada ao grão de café verde (a "silverskin")⁵⁹. Essa película pode ser pigmentada com carotenóides e com clorofila. A coloração verde pode ser atribuída à presença desses dois pigmentos, enquanto que a vermelha está relacionada exclusivamente à presença de carotenóides⁵⁹. Essa camada é de difícil remoção no café processado à seco; sendo assim, uma quantidade considerável dessa película ainda pode ser encontrada aderida nesse produto⁶⁰. Esse tipo de processamento é bem difundido no Brasil⁶⁰. No processamento à seco, todo o fruto do café é seco imediatamente após a colheita e as várias camadas que envolvem o grão verde são retiradas mecanicamente numa etapa posterior. Na maioria dos casos, os frutos colhidos (70% de água) são submetidos à secagem sob o sol, em finas camadas de 3 a 4 centímetros de espessura, que são remexidas 4 vezes por dia e protegidas contra a reidratação durante a noite ou em dias chuvosos⁶⁰.

Tabela 4. Quantidade de cetonas identificadas no café torrado.

Grupo	Mono-cetonas		Di-cetonas	
	Alifáticas	Aromáticas	Alifáticas	Aromáticas
Saturadas	25	2	18	1
Insaturadas	13	0	0	0
Hidróxi-	5	3	0	0
Acil-	1	0	0	0
Total (68)	44	5	18	1

Dados extraídos da literatura⁴³.

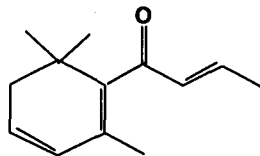


Figura 3. Estrutura da β -Damascenona⁴.

As cetonas apresentam propriedades sensoriais bem variadas. De acordo com dados da literatura, a propanona possui um odor de fruta, enquanto a 2,3-butanodiona apresenta um

aroma semelhante ao de manteiga^{4,36}. Já as cetonas cíclicas, como por exemplo a 3-hidróxi-2-metil-4H-pirano-4-ona (maltol) e o cicloteno, apresentam odores que podem ser associados a açúcar queimado³⁶. A β -damascenona apresenta um aroma de chá e de fruta, sendo considerada uma das substâncias de impacto para o aroma final do café torrado (F.D.A.=500)^{4,34}. Recentemente, a β -damascenona foi incluída entre as substâncias que apresentaram os maiores valores de odor ativo nas bebidas produzidas a partir dos cafés arábica e robusta torrados³⁴. Para a bebida preparada a partir do café arábica, o VOA da β -damascenona foi de 1730, enquanto que na de origem robusta o VOA foi de 2000³⁴. Nesse mesmo trabalho, percebeu-se que o odor de manteiga era mais intenso na bebida do café arábica do que na do café robusta. Tal fato foi atribuído às qualidades e aos valores de odor ativo mais elevados da 2,3-butanodiona e da 2,3-pentanodiona na bebida do café arábica. Nessa bebida, a 2,3-butanodiona apresentou um VOA de 183, enquanto que na bebida do café robusta o VOA foi de 160. Já a 2,3-pentanodiona, na bebida do café arábica, apresentou VOA de 52 e, na bebida de café robusta, 25³⁴.

ÁLCOOIS E ÉTERES

Vários álcoois já foram identificados em cafés torrados^{10,11,12,15,16,38,39,40,41}. Dentre os componentes da fração volátil do café torrado foram identificados 16 álcoois alifáticos e 2 aromáticos⁶¹. Desses álcoois, aqueles citados com maior frequência são o metanol e o etanol^{4,11,39,62}. A quantidade de metanol e etanol na fração volátil do café torrado moído fresco está em torno de 0,83 mg/Kg e 0,032 mg/Kg, respectivamente⁶². Nesse mesmo estudo, foi detectado 0,03 mg/Kg de metanol em café fresco solúvel, enquanto que o etanol não foi detectado nessa matriz. Estes dados sugerem uma diminuição parcial ou total dos álcoois ao longo do processo de preparação do café instantâneo. Outro álcool frequentemente encontrado na fração volátil do café torrado é o 3-metil-2-buten-1-ol (álcool prenílico)^{4,11,18,63}. Esse álcool também foi identificado no café verde, numa concentração aproximada de 0,5 mg/Kg⁶³. As razões entre determinados compostos e alguns álcoois podem ser usadas como indicadores do tempo de estocagem do café torrado e de seus produtos^{64,65}. A razão 2-metil-furano/metanol, por exemplo, pode ser usada com esse objetivo⁶⁴. O mesmo acontece com a razão entre o 3-metil-butanol e o 3-metil-1-butanol, cuja diminuição indica o aumento do tempo de estocagem em atmosfera de oxigênio e à temperatura ambiente⁶⁵.

Os álcoois presentes no café torrado são um dos produtos secundários da degradação oxidativa de lipídios⁴⁹. A síntese desses compostos também pode ocorrer através da quebra de carotenóides (tetraterpenos) durante a torrefação do café, o que dá origem a monoterpenóides como, por exemplo, o 3,7-dimetil-1,6-octadieno-3-ol (linalol)^{44,66}. Recentemente, verificou-se que o 3-mercaptop-3-metil-butanol seria formado a partir do álcool prenílico⁶³. Nesse estudo, foram testados modelos formados por cisteína e álcool prenílico ou metionina e álcool prenílico onde se observou que esses aminoácidos contendo enxofre dariam origem ao sulfeto de hidrogênio durante a torrefação. Uma vez formado, esse composto poderia, então, reagir com a ligação dupla do álcool prenílico, de acordo com a regra de Markovnikov, para formar o álcool sulfurado em questão. O álcool prenílico também é considerado precursor de outros dois importantes compostos sulfurados: o 3-metil-2-buten-1-ol e o formato de 3-mercaptop-3-metil-butila⁶³.

Informações sobre as propriedades sensoriais de alguns álcoois podem ser encontradas na literatura relativa ao café. Avaliações envolvendo a técnica de ADEA e de "sniffing"/CG associaram o linalol a um aroma floral e, contraditoriamente, este composto também foi associado ao odor de mofo⁴. Já o aroma do 2-fenil-etanol foi relacionado a mel e

a cerveja⁴. O 3-mercaptop-3-metil-butanol apresentou um odor doce e semelhante a sopa^{4,63}. Os outros dois compostos, de origem relacionada ao álcool prenílico, também tiveram seus odores caracterizados sensorialmente nesses estudos^{4,63}. O 3-metil-2-buten-1-tiol apresentou um odor pungente e tipo alho após sua síntese e purificação, porém em concentrações mais baixas (aproximadamente de 0,1 mg/l) o odor foi semelhante ao de animal, particularmente próximo ao cheiro de raposa⁶³. Já o formato de 3-mercaptop-3-metil-butila, diluído a uma concentração de cerca de 0,1 mg/l, apresentou um odor penetrante que foi associado aos excrementos produzidos pelos gatos⁶³. Em concentrações mais elevadas, essa substância apresentou odor de fruta e, ainda, uma nota de suor relacionada aos gatos⁶³. Segundo dados da literatura, o linalol e o 3-mercaptop-3-metil-butanol, ambos com F.D.A.=100, podem ser considerados odorantes potentes do café torrado⁴. O mesmo pode ser dito dos compostos não alcoólicos formados a partir do álcool prenílico, que apresentaram fatores de diluição de aroma de 200 (3-metil-2-buten-1-tiol) e de 500 (formato de 3-mercaptop-3-metil-butila).⁴

Os éteres voláteis estão presentes no café torrado em quantidade não muito elevada. Dentre os éteres voláteis já identificados nesse produto estão, por exemplo, o metóxi-etano, 2-metóxi-2-metil-propano e o éter difurfílico^{14,67}. Este último (éter heterocíclico) pode ser destacado por estar presente em concentração mais elevada do que os demais (2 mg/kg de café torrado)⁶³. A classe de éteres majoritária na fração volátil do café torrado é composta pelos tioéteres⁴³. Na fração volátil de cafés verdes foi encontrado o dimetóxi-cicloexano³⁹.

Analisando a literatura, fica fácil perceber que a quantidade de informação relacionada a origem e as propriedades sensoriais dos éteres voláteis no café ainda é extremamente reduzida. Aparentemente, esses compostos não figuram entre os compostos considerados de impacto para o aroma final do café torrado.

HIDROCARBONETOS

Uma grande quantidade de hidrocarbonetos já foi identificada no café torrado^{11,14,40}. Foram detectados como componentes da fração volátil do café torrado 35 hidrocarbonetos alifáticos e 32 aromáticos, sendo que os mais abundantes são os alcanos e alquenos de cadeia curta^{46,61}. Um estudo comparativo entre os cafés arábica, arábusta e robusta demonstrou que os grãos verdes do café arábica continham derivados de benzeno e naftaleno em concentrações significativamente inferiores aos demais cafés³³. É provável que certos hidrocarbonetos sejam derivados da oxidação dos lipídios do grão verde, desenvolvida durante a estocagem e o transporte anteriores a torrefação³³. Segundo modelo composto por fenilalanina e sacarose, foram detectados vários hidrocarbonetos aromáticos, dentre os quais destacam-se como majoritários o etil-benzeno e o estireno (vinil-benzeno)⁵². A formação desses hidrocarbonetos aromáticos poderia estar relacionada à degradação da fenilalanina ou à reação de seu aldeído de "Strecker" (aldeído fenilacético) com os produtos de degradação do açúcar⁵².

Nenhuma informação sobre as propriedades sensoriais dos hidrocarbonetos foi encontrada na literatura relacionada ao aroma do café. Aparentemente, apesar de estarem presentes em grande número na fração volátil do café torrado, nenhum dos compostos desse grupo é considerado de impacto para o aroma final desse produto.

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Esses ácidos estão presentes em grande quantidade na fração volátil do café torrado, sendo que cerca de 20 ácidos alifáticos e 2 alicíclicos já foram identificados⁴³. Desses, destacam-se os ácidos monocarboxílicos saturados da série de C₁

a C₁₀, isto é, do ácido fórmico ao ácido cáprico, juntamente com os isômeros constitucionais do ácido butírico e do valérico. Nenhum ácido aromático, entretanto, foi detectado nessa fração⁶⁸. Segundo dados da literatura, os principais ácidos carboxílicos voláteis encontrados no café torrado são o ácido acético (3 g/Kg de café torrado), o ácido fórmico (1 g/Kg) e o ácido propanóico (0,1 g/Kg)⁶⁹.

A investigação de duas variedades de café arábica (Colombiano e de Santos) e uma de café robusta determinou que o conteúdo de ácido fórmico foi significativamente superior no café robusta torrado do que no café arábica⁷⁰. Entretanto, com relação ao conteúdo de ácido acético, o robusta apresentou valores levemente inferiores aos dos cafés arábica⁷⁰. Os ácidos voláteis sofrem redução em seu conteúdo à medida que o tempo de torrefação aumenta, sendo que essa diminuição foi associada a volatilização dos mesmos⁷⁰. Já no caso dos ácidos não-voláteis, essa perda durante a torrefação é associada a sua decomposição térmica⁷⁰. É razoável imaginar, também, que os ácidos voláteis seriam perdidos durante o armazenamento do café torrado. Entretanto, foi percebido um aumento da acidez desse produto durante a estocagem, caracterizado por valores de pH menores e por um aumento da acidez titulável da bebida^{71,72}. O fator chave de controle desse fenômeno está ligado à quantidade de ar existente nos recipientes onde o produto foi armazenado⁷¹. Sendo assim, foi proposto que esse aumento de acidez poderia estar relacionado à oxidação dos aldeídos voláteis a ácidos carboxílicos. Durante o armazenamento prolongado do café verde também foi verificado um aumento de sua acidez⁷³. Nesse caso, a explicação poderia estar relacionada à hidrólise enzimática dos lipídios que liberaria ácidos graxos livres⁷³.

Existem várias possíveis vias de formação para os ácidos carboxílicos voláteis. A degradação de glicídios é uma dessas vias. Alguns ácidos (ácido fórmico, acético e outros ácidos voláteis com até 5 átomos de carbono) já foram identificados após o aquecimento da glicose a 250°C, por 30 minutos, em atmosfera de oxigênio⁵⁵. Foi reportada a presença de alguns ácidos após a degradação e caramelização da sacarose durante o processo de torrefação⁷⁴. A reação de caramelização ocorre quando glicídios são aquecidos a altas temperaturas na ausência de amônia e de grupamento amino primário⁵⁰. Ácidos carboxílicos foram observados em sistemas onde a sacarose (ou uma mistura de sacarose e ACG) foi aquecida a 190°C⁷⁵. Nesse estudo, junto com alguns ácidos não-voláteis, foram produzidos os ácidos fórmico e acético. A degradação térmica de compostos de "Amadori" também seria uma possível via de formação de ácidos voláteis⁷⁶. O ácido acético e o ácido propiônico, por exemplo, já foram detectados após a pirólise da 1-desóxi-1-L-alanino-D-frutose⁷⁶. Os compostos de "Amadori" são formados quando uma glicosilamina é convertida em uma 1-amino-1-desóxi-2-cetose, através de um rearranjo de "Amadori"^{50,77}. Essas glicosilaminas seriam os produtos iniciais da reação entre um açúcar redutor (formado pela decomposição da sacarose) com uma amina primária^{50,77}. Segundo dados da literatura, os ácidos mais voláteis (com 3 a 10 átomos de carbono) também podem ter sua origem relacionada à presença de lipídios no café⁷⁰. A degradação térmica de ésteres e a auto-oxidação de aldeídos e cetonas também parecem estar relacionadas à formação de alguns ácidos^{78,79}.

Os ácidos voláteis comumente presentes no café torrado apresentam odores bem característicos. O ácido 2-metil-butírico, por exemplo, é associado a um odor de queijo, manteiga, creme e chocolate, enquanto que o ácido acético e o ácido fórmico são relacionados a um odor penetrante e irritante, sendo que o primeiro é mais comumente associado ao odor de vinagre^{4,80}. Já o ácido isovalérico (ácido 2-metil-butanóico) apresenta um odor semelhante ao que é liberado por pés suados e abafados (chulé). A maioria dos ácidos alifáticos de cadeia curta possuem limites de detecção em solução aquosa

variando de 4 a 8 ppm⁸¹. Os ácidos carboxílicos não vem sendo considerados substâncias de impacto para o aroma final do café torrado.

ANIDRIDOS, ÉSTERES E LACTONAS

Três anidridos foram identificados até o momento na fração volátil do café torrado, sendo eles o anidrido metil-maleico, o anidrido dimetil-maleico e o anidrido etil-metil-maleico^{10,11,12}. Durante a torrefação, os ácidos carboxílicos (ou derivados) poderiam perder uma molécula de água e, em seguida, sofrer ciclização para dar origem a esses anidridos⁸².

Os ésteres estão presentes em grande quantidade na fração volátil do café torrado. Segundo dados da literatura, 29 ésteres já foram identificados nessa fração, dentre os quais podemos destacar o formato de metila, o acetato de metila e o acetato de etila^{10,12,14,15,61}. No café torrado, o éster aromático volátil encontrado em maior quantidade foi o salicilato de metila (1mg/Kg de café torrado)⁶⁹. Outra informação interessante é o fato desses ésteres estarem, normalmente, presentes em concentrações mais elevadas nos grãos verdes do que nos torrados⁴⁶. Além disso, sabe-se que alguns ésteres de álcoois de massas moleculares altas foram encontrados somente em grãos de café Colombiano⁴⁶, o que permitiria seu uso na identificação de certos tipos de café. Como exemplo, podemos citar o estudo realizado para diferenciar um café verde arábica sadio de um considerado defeituoso e de odor fétido³⁹. Neste estudo, determinou-se que o isobutanoato de etila, o butanoato de etila, o 2-metil-butanoato de etila e o acetato de n-hexila estavam presentes somente na fração volátil do café defeituoso. Além disso, o acetato de isobutila, o metóxi-acetato de metila e o acetato de isoamila foram encontrados no café verde defeituoso em concentrações superiores às do café verde sadio.

A maioria dos ésteres voláteis é produzida no fruto do café antes da torrefação, sofrendo pirólise durante o aquecimento⁴⁶. Entretanto, os ésteres furfurílicos, tais como o acetato de furfurila e o propanoato de furfurila, são formados somente durante o processo de torrefação⁴⁶. Os ésteres produzidos durante a torrefação poderiam ser gerados a partir da reação de esterificação entre um ácido e um álcool presentes no café³⁹. Essa reação é favorecida em temperaturas superiores a 70°C³⁹, condição facilmente alcançada durante o processo de torrefação. O formato de 3-mercaptop-3-metil-butila, por exemplo, tem sua origem relacionada a reação de esterificação entre o álcool 3-mercaptop-3-metil-butanol (proveniente do álcool prenílico como citado anteriormente) e o ácido fórmico⁶³. Já para o café verde, condições favoráveis para a esterificação poderiam ser obtidas através de um processo de secagem artificial, no qual temperaturas mais elevadas são usadas³⁹. A técnica de secagem artificial é normalmente utilizada em grandes plantações ou em regiões de clima muito úmido⁶⁰. Esse tipo de processo também é muito empregado como complemento ao final da secagem sob o sol. No estudo citado anteriormente, envolvendo um café verde sadio e um defeituoso, foi sugerido que os ésteres presentes no segundo tipo de café teriam, em parte, sua origem relacionada a atividade microbiana, reações enzimáticas ou químicas, que poderiam ocorrer ao longo de um processamento inadequado para a preparação do café (estocagem prolongada do fruto, fermentação de duração excessiva e secagem a temperaturas muito elevadas)³⁹. Na Figura 4, é apresentado um esquema para a formação desses ésteres através de um processo de fermentação. Nesse esquema, a formação dos ésteres depende essencialmente dos álcoois presentes no meio e dos compostos acil-CoA graxos. Esses álcoois seriam produzidos por leveduras a partir dos compostos intermediários da síntese de aminoácidos, tais como os oxi-ácidos. Condições de anaerobiose e de temperaturas da ordem de 40°C seriam favoráveis a essas reações. Uma estocagem do fruto anterior a

retirada de sua polpa ou uma fermentação prolongada podem reunir essas condições e provocar o crescimento de certos tipos de leveduras, que induziriam tais reações³⁹. A fermentação normalmente é empregada durante o processamento úmido do café, a fim de remover a mucilagem presente no mesmo. A mucilagem corresponde aos resíduos da polpa que não foram liberados durante a etapa de retirada mecânica da casca e da polpa (despolpamento)⁶⁰.

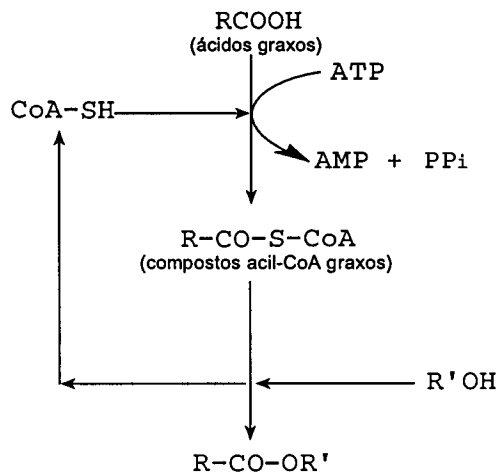


Figura 4. Formação de ésteres através de fermentação³⁹.

Os ésteres voláteis apresentam odores bem variados. No estudo realizado para diferenciar os grãos de café arábica sadios dos defeituosos, vários ésteres foram classificados sensorialmente³⁹. O butanoato de etila e o isobutanoato de etila apresentaram odores semelhantes ao de pinho. Já o 2-metil-butanoato de etila apresentou odor de fruta do tipo damasco, enquanto que o acetato de n-hexila e o acetato de isoamila apresentaram odor de pêra. O acetato de furfurila (éster heterocíclico) foi caracterizado como tendo odor floral³⁹. De acordo com outro estudo, o éster formato de 3-mercaptop-3-metil-butila mostrou ser um componente volátil potente do café torrado⁴. Como descrito anteriormente, esse éster possui um odor penetrante de suor, geralmente relacionado aos gatos, e um F.D.A. igual a 500⁴.

As lactonas estão amplamente distribuídas na natureza, sendo melhor caracterizadas em certas frutas como damasco, pêsego, morango e nectarina⁸³. As γ - e δ -lactonas contribuem decisivamente para o aroma final desses frutos, apresentando como uma de suas possíveis vias de formação a degradação de ácidos graxos^{83,84}.

Esses ésteres cíclicos estão presentes na fração volátil do café torrado em número bem reduzido. Nove lactonas já foram identificadas como componentes desse produto, dentre as quais a γ -butirolactona e a γ -valerolactona^{11,12,14,61,85}. Além dessas, a tiobutirolactona (composto heterocíclico) também merece ser destacada, pois figura entre os componentes considerados de impacto para o aroma do café torrado⁷.

AMINAS

Foram identificadas 17 aminas voláteis (12 alifáticas e 5 aromáticas) no café torrado, sendo elas aminas primárias e secundárias⁴³. A dimetilamina é uma das aminas majoritárias presentes na fração volátil do café torrado (2mg/Kg de café torrado)⁶⁹.

Poucas informações relativas à origem e as propriedades sensoriais das aminas voláteis presentes no café torrado são encontradas na literatura. Entretanto, estudos em outros alimentos mostraram que pequenas quantidades de algumas

aminas voláteis poderiam ser oriundas da cafeína e da teobromina⁸⁶. A metilamina, a etilamina e traços da dimetilamina foram detectadas nos destilados do vapor de uma solução tamponada de cafeína, enquanto somente a metilamina foi encontrada no destilado de uma solução semelhante de teobromina. Verificou-se ainda que a amônia (NH₃) foi produzida a partir de vários precursores, sendo que as proteínas foram consideradas suas principais fontes⁸⁶. Embora o café não esteja presente entre os alimentos que foram analisados nesse trabalho, parte dos resultados obtidos poderiam ser extrapolados para esse produto, uma vez que o mesmo contém ambas as substâncias (cafeína e teobromina). Apesar dessas informações, essas substâncias não são consideradas precursores importantes de compostos voláteis no café torrado⁸⁷. Isso está relacionado ao fato da cafeína ser uma substância relativamente estável às temperaturas utilizadas na torrefação do café. Sabe-se que perdas pequenas de cafeína podem ocorrer por sublimação a 178°C⁸⁷. Como o processo de torrefação é realizado a temperaturas em torno de 200-230°C, uma perda considerável dessa substância deveria ser observada durante o processamento. Entretanto, não é isso o que acontece. As razões para esta modesta perda de cafeína são complexas, porém os dois fatores que mais contribuem são, provavelmente, um aumento no ponto de sublimação da cafeína, como resultado de pressões internas mais elevadas geradas dentro da semente e uma baixa taxa de difusão do vapor através das camadas externas do grão⁸⁷.

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) é um dos componentes mais estudados no café devido as suas propriedades fisiológicas. Este componente é o principal alcalóide presente no café, porém quantidades diminutas de teofilina (1,3-dimetilxantina) e teobromina (3,7-dimetilxantina) também estão presentes⁸⁸. A estrutura química da cafeína é apresentada na Figura 5. Os três alcalóides mencionados contêm um esqueleto de purina que é amplamente difundido pela natureza, sendo detectado em componentes metabólicos importantes, tais como a xantina, ácidos nucleicos e ácido úrico⁸⁹.

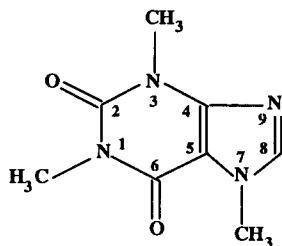


Figura 5. Estrutura química da cafeína⁸⁹.

O conteúdo de cafeína no café verde varia amplamente de uma espécie para outra, sendo possível, também, encontrar variações dentro de uma mesma espécie ou variações relacionadas à utilização de diferentes métodos analíticos. Valores médios entre 0,9 e 1,3% foram relatados para o café arábica, e entre 1,2 e 2,4% para o café robusta^{26,90,91}. Para o café torrado, resultados de 1,0% e de 2,0% foram encontrados nas variedades arábica e robusta, respectivamente⁹¹. Esse mesmo autor concluiu que o café robusta, geralmente, apresenta um conteúdo de cafeína mais elevado do que o café arábica.

COMPOSTOS SULFURADOS

Os compostos contendo enxôfre são considerados de grande importância para o aroma do café torrado⁹². Estes compostos apresentam limites de detecção extremamente baixos e aromas bem potentes e característicos, tendendo, assim, a dominar o aroma total do produto no qual estão presentes⁹². Infelizmente,

esses compostos estão presentes em baixíssimas quantidades, dificultando seu estudo quantitativo e a avaliação de suas propriedades sensoriais⁹². Dessa forma, os estudos relacionados a esses compostos necessitam de técnicas de enriquecimento e detecção especiais, para que a caracterização e identificação dos mesmos possa ser efetuada.

Excluindo os compostos heterocíclicos, já foram detectados 65 compostos voláteis contendo enxôfre, entre os quais o 3,3'-dimetil-4-oxo-1,2-ditiolano foi caracterizado como sendo um dos componentes sulfurados majoritários no café torrado^{6,61}. O gás sulfídrico foi detectado na fração volátil do café torrado fresco em uma concentração de 0,060 mg/kg desse produto, enquanto que no café instantâneo fresco a concentração encontrada foi de 0,010 mg/kg⁶². Este composto apresenta um odor pútrido, conferindo uma nota de aroma desagradável ao café torrado^{41,92}. O metanotiol, que por sua vez também apresenta um odor pútrido e sulfuroso, foi detectado em uma concentração de 0,056 mg/kg de café torrado fresco e 0,022 mg/kg de café instantâneo fresco^{4,41,62}.

A origem dos compostos contendo enxôfre está geralmente relacionada à degradação direta de aminoácidos sulfurados (cistina, cisteína e metionina) ou, então, à interação desses compostos com açúcares redutores e intermediários da reação de "Maillard"⁹³. O gás sulfídrico (H₂S), por exemplo, é um dos produtos da pirólise da cisteína, enquanto que o metanotiol é considerado um dos produtos da degradação térmica do metional^{4,93}. Alguns desses compostos sulfurados (ex., dissulfeto de carbono, sulfeto de dimetila e o dissulfeto de dimetila) parecem desaparecer durante a estocagem, provavelmente devido a reações de oxidação¹⁵.

Os compostos voláteis sulfurados contribuem de forma decisiva para o aroma final do café torrado. O dissulfeto de dimetila, por exemplo, é capaz de melhorar marcadamente o aroma desse produto⁹². No café arábica torrado foram caracterizados compostos sulfurados de impacto no aroma, tais como o 3-metil-2-butenol-1-ol (F.D.A.=200), o formato de 3-mercapto-3-metil-butila (F.D.A.=500) e o 3-mercapto-3-metil-butanol (F.D.A.=100)^{4,63}. O dissulfeto de dimetila e o trissulfeto de dimetila apresentam valores de "threshold" em água de 10 e 0,01 ppb, respectivamente⁶. De modo geral, os dissulfetos e trissulfetos foram encontrados em pequenas quantidades em cafés torrados frescos⁶. O metanotiol foi identificado como um dos compostos de maior valor de odor ativo (VOA) em bebidas de café arábica e robusta³⁴. Este composto apresentou uma concentração de 210 mg/l na bebida de café arábica, possuindo um VOA de 1050, enquanto que na bebida produzida a partir do café robusta a concentração foi de 600 mg/l e o VOA foi de 3000³⁴.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Como pôde ser observado ao longo dessa revisão, a matriz do café é extremamente complexa e seu processamento (torrefação) dá origem a uma grande quantidade de compostos voláteis responsáveis pelo aroma desse produto. O estudo dessas substâncias voláteis é extremamente complexo e seu desenvolvimento vem ocorrendo de modo lento e contínuo. Os esforços nessa área estão sendo cada vez mais direcionados para o desenvolvimento de métodos capazes de identificar os compostos voláteis de impacto para o aroma do produto e que permitam a padronização da caracterização desses compostos voláteis, tornando seu estudo menos subjetivo e mais reprodutível. À medida que avançarmos nesses objetivos, poderemos compreender melhor a química complexa do aroma do café, permitindo o aprimoramento do produto e, até mesmo, o desenvolvimento de outros produtos correlacionados. Isso forneceria ao café brasileiro qualidade suficiente para continuar competindo nos mercados nacional e internacional e gerando empregos e divisas para o nosso país.

REFERÊNCIAS

1. Potter, N. N.; Hotchkiss, J. H.; *Food Science*; Chapman & Hall; New York, 1986; p. 451.
2. Sivetz, M. and Foote, H. E.; *Bebidas. Tecnología, Química y Microbiología*; Acribia S. A., Zaragoza, 1997; p. 198.
3. Harper, R.; Land, D. G.; Griffiths, N. M. and Bate-Smith, E. C.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 223.
4. Holscher, W.; Vitzthum, O. G.; Steinhart, H.; *Café Cacao Thé* 1990, 34, 205.
5. Reichstein, T.; Staudinger, H.; *GB Patent 260 960*, 1926; In Holscher, W.; Vitzthum, O. G. and Steinhart, H.; *Café Cacao Thé* 1990, 34, 205.
6. Tressl, R.; Silwar, R.; *J. Agric. Food Chem.* 1981, 29, 1078.
7. Clifford, M. N.; In *Coffee Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverage*; Clifford, M. N.; Willson, K. C., Eds; Croom Helm; London, 1985; p. 351.
8. Dart, S. K.; Nursten, H. E.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 250.
9. Tressl, R.; Grünwald, K. G.; Köppler, H.; Silwar, R.; *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1978, 167, 108.
10. Gianturco, M. A.; Giammarino, A. S.; Friedel, P.; *Nature* 1966, 210, 1358.
11. Stoll, M.; Winter, M.; Gautschi, F.; Flament, I.; Willhalm, B.; *Helv. Chim. Acta* 1967, 50, 628.
12. Stoffelsma, J.; Sipma, G.; Kettenes, D. K.; Pypker, J.; *J. Agric. Food Chem.* 1968, 16, 1000.
13. Vitzthum, O. G.; Werkhoff, P.; *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1976, 160, 277.
14. Wang, T. H.; Shanfield, H.; Zlatkis, A.; *Chromatographia* 1983, 17, 411.
15. Kallio, H.; Leino, M.; koullias, K. ; Kallio, S.; Kaitaranta, J.; *Food Chem.* 1990, 36, 135.
16. Leino, M.; Kaitaranta, J.; Kallio, H.; *Food Chem.* 1992, 43, 35.
17. Spadone, J. C.; Takeoka, G.; Liardon, R.; *J. Agric. Food Chem.* 1990, 38, 226.
18. Blank, I.; Sen, A.; Grosch, W.; *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1992, 195, 239.
19. Silwar, R.; Bendig, G.; Dommers, D.; *Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem.* 1986, 40, 84.
20. Baltes, W.; Bochmann, G.; *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1987, 185, 5.
21. Dart, S. K.; Nursten, H. E.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 242.
22. Trugo, L. C.; Macrae, R.; *Food Chem.* 1984, 15, 219.
23. Trugo, L. C.; Macrae, R.; *Analyst* 1984, 109, 263.
24. Clifford, M. N.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 153.
25. Ferreira, L. A. B.; Vilar, H.; Fragoso, M. A. C.; Aguiar, M. C.; Cruz, M. J. R.; Gonçalves, M. M.; *5th Int. Scientific Colloquium on Coffee (Lisboa)*. Association Scientifique Internationale du Café (Paris), 1971; p. 128.
26. Roffi, J.; Santos, A. -C.; Mexia, J. T.; Busson, F.; Maigrot, M.; *5th Int. Scientific Colloquium on Coffee (Lisboa)*. Association Scientifique Internationale du Café (Paris), 1971; p. 179.
27. Chassevent, F.; Dalger, G.; Gerwig, S.; Vincent, J. C.; *6th Int. Scientific Colloquium on Coffee (Bogotá)*. Association Scientifique Internationale du Café (Paris), 1971; p. 147.
28. Chassevent, F.; Gerwig, S.; Bouharmont, M.; *6th Int. Scientific Colloquium on Coffee (Bogotá)*. Association Scientifique Internationale du Café (Paris), 1971; p. 57.
29. Van Der Stegen, G. H. D. and Van Duijn, J.; *9th Int. Scientific Colloquium on Coffee (Londres)*. Association Scientifique Internationale du Café (Paris), 1980; p. 107.
30. Trugo, L. C.; *PhD Thesis*; University of Reading; England, 1984; p. 108.
31. Clifford, M. N.; *PhD Thesis*; University of Strathclyde; Glasgow, 1972; In *Coffee, Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverage*; Clifford, M. N.; Willson, K., Eds.; Croom Helm; New York, 1985; p. 340.
32. Clifford, M.N.; Ohiokpehai, O.; *Food Analysis* 1983, 20, 83.
33. Clifford, M. N.; In *Coffee Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverage*; Clifford, M. N.; Willson, K. C., Eds; Croom Helm; New York, 1985; p. 349.
34. Semmelroch, P.; Grosch, W.; *J. Agric. Food Chem.* 1996, 44, 537.
35. Clifford, M. N.; In *Coffee Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverage*; Clifford, M. N.; Willson, K. C., Eds; Croom Helm; New York, 1985; p. 348.
36. Varnam, A. H.; Sutherland, J. P.; *Bebidas. Tecnología, Química y Microbiología; Acribia; Zaragoza*, 1997; p. 259.
37. Morrison, R. T.; Boyd, R. N.; *Organic Chemistry*; Prentice Hall International, Inc.; New Jersey, 1992; p.657.
38. Merritt Jr, C.; Bazinet, M. L.; Sullivan, J. M.; Robertson, D. H.; *Agric. Food Chem.* 1963, 11, 152.
39. Guyot, B.; Cros, E.; Vincent, J. C.; *Café Cacao Thé* 1982, 26, 279.
40. Shimoda, M.; Shibamoto, T.; *J. Agric. Food Chem.* 1990, 38, 802.
41. Holscher, W.; Steinhart, H.; *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1992, 195, 33.
42. Parliament, T. H.; Clinton, W.; Scarpellino, R.; *J. Agric. Food Chem.* 1973, 21, 485.
43. Clarke, R. J.; *Ital. J. Food Sci.* 1990, 2, 79.
44. Dart, S. K.; Nursten, H. E.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 243.
45. Ullrich, F.; Grosch, W.; *Fat Sci. Technol.* 1988, 90, 332.
46. Merritt Jr, C.; Robertson, D. H.; McAdoo, D. J.; In *Coffee chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 237.
47. Viani, R.; *Coffee Physiology (vol. 3)*. Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 9.
48. Varnam, A. H.; Sutherland, J. P.; *Bebidas. Tecnología, Química y Microbiología, Acribia; Zaragoza*, 1997, p. 188.
49. Shibamoto, T.; Yeo, H.; In *Flavor Precursors (Thermal and Enzymatic Conversions)*; Teranishi, R.; Takeoka, G.R.; Güntert, M., Eds; ACS Symposium Series 490; New York, 1992; p. 175.
50. Hodge, J. E.; *Agric. Food Chem.* 1953, 1, 928.
51. Hodge, J. E.; In *Chemistry and Physiology of Flavors*; Schultz, H. W.; Day, E. A.; Libbey, L. M.; Eds.; AVI Publishing Co.; Westport, Conn., 1967; p. 465.
52. Baltes, W.; Mevissen, L.; *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1988, 187, 209.
53. Morrison, R. T.; Boyd, R. N.; *Organic Chemistry*; Prentice Hall International, Inc., New Jersey, 1992; p.660.
54. Friedel, P.; Krampl, V.; Radford, T.; Renner, J. A.; Shephard, F. W.; Gianturco, M. A.; *J. Agric. Food Chem.* 1971, 19, 530.
55. Walter, R. H.; Fagerson, I. S.; *J. Food Sci.* 1968, 33, 294.
56. Nishimura, O.; Mihara, S.; *J. Agric. Food Chem.* 1990, 38, 1038.
57. Popoff, T.; Theander, O.; *Acta Chem. Scandinavica B.* 1976, 30, 397.
58. Dart, S. K.; Nursten, H. E.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 241.

59. Clifford, M. N.; In *Coffee Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverage*; Clifford, M. N.; Willson, K. C., Eds; Croom Helm; New York, 1985; p. 342.
60. Barel, M.; Jacquet, M.; *Plantations, Recherche, Développement* 1994, 1, 5.
61. Van Straten, S.; Maarse, H.; de Beauveser, J. C. and Visscher, C. A.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 246.
62. Rhoades, J. W.; *J. Agric. Food. Chem.* 1960, 8, 136.
63. Holscher, W.; Vitzthum, O. G.; Steinhart, H.; *J. Agric. Food Chem.* 1992, 40, 655.
64. Vitzthum, O. G.; Werkhoff, P.; *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* 1979, 6, 25.
65. Simonova, V. N.; Solovéva, T. J.; *Ernahrung* 1980, 4, 77.
66. Varnam, A. H.; Sutherland, J. P.; *Bebidas. Tecnología, Química y Microbiología; Acribia; Zaragoza*, 1997; p. 186.
67. Van Straten, S.; Maarse, M.; Visscher, C. A.; In Clarke, R. J.; *Ital. J. Food Sci.* 1990, 2, 79.
68. Woodman, J. S.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 272.
69. Van Straten, S.; de Beauveser, J. C. and Visscher, C. A.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 260.
70. Feldman, J. R.; Ryder, W. S.; Kung, J. T.; *J. Agric. Food Chem.* 1969, 17, 733.
71. Cros, E.; Fourny, G.; Guyot, B.; Rouly, M.; Vincent, J.C.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 278.
72. Walkowski, A.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 278.
73. Wajda, P.; Walczyk, D.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 271.
74. Lukesch, M.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 286.
75. Nakabayashi, T.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 286.
76. Shigematsu, H.; Shibata, S.; Kurata, T.; Kato, H.; Fujimaki, M.; *Agric. Biol. Chem.* 1977, 41, 2377.
77. Beck, J.; Ledl, F.; Sengl, M.; Severin, T.; *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1990, 190, 212.
78. Kawanda, T.; Krishnamurthy, R. G.; Mookherjee, B. D.; Chang, S. S.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 287.
79. May, W. A.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 287.
80. Woodman, J. S.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 268.
81. Arctander, S.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 267.
82. Vitzthum, O.G.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R.J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 272.
83. Albrecht, W.; Heidlas, J., Schwarz, M.; Tressl, R.; In *Flavor Precursors (Thermal and Enzymatic Conversions)*; Teranishi, R.; Takeoka, G. R.; Güntert, M., Eds; ACS Symposium Series 490; New York, 1992; p. 46.
84. Chassagne, D.; Crouzet, J.; In *Fruit Flavors (Biogenesis, Characterization and Authentication)*; Rouseff, R. L.; Leahy, M. M.; Eds; ACS Symposium Series 596; New York, 1993; p. 182.
85. Viani, R.; Müggler-Chavan, F.; Reymond, D.; Egli, R. H.; *Helv. Chim. Acta* 1965, 48, 195.
86. Weurman, C.; Miss Corry de Rooij; *J. Food Sci.* 1961, 26, 239.
87. Macrae, R.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 119.
88. Viani, R.; In *Coffee Physiology (vol. 3)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 2.
89. Macrae, R.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 116.
90. Streuli, H.; *6th Int. Scientific Colloquium on Coffee (Bogotá)*; Association Scientifique Internationale du Café (Paris) 1973; p. 61.
91. Clifford, M. N.; *Process Biochem.* 1975, 20.
92. Dart, S. K.; Nursten, H. E.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 247.
93. Dart, S. K.; Nursten, H. E.; In *Coffee Chemistry (vol. 1)*; Clarke, R. J.; Macrae, R., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1985; p. 244.