

COMPOSTOS VOLÁTEIS EM MÉIS FLORAIS

Carlos Alberto Bastos De Maria* e Ricardo Felipe Alves Moreira

Departamento de Ciências Fisiológicas, Instituto Biomédico, Universidade do Rio de Janeiro, Rua Frei Caneca 94, 4º andar, 20211-040 Rio de Janeiro – RJ

Recebido em 20/2/02; aceito em 17/6/02

VOLATILE COMPOUNDS IN FLORAL HONEYS. A review about origin, composition and importance of volatile compounds in floral honeys is presented. Hydrocarbons, aromatic components, acids, diacids, terpenoids, ketones, aldehydes, esters and alcohols have been found in honey aroma of different botanical origin. Cis-rose oxide has been proposed as an indicator for *Tilia cordata* honey. Citrus honeys are known to contain methyl anthranilate, a compound which other honeys virtually lack. Linalool, phenylethylalcohol, phenylacetaldehyde, p-anisaldehyde and benzaldehyde are important contributors for the aroma of different unifloral honeys. Both isovaleric acid, gamma-decalactone and benzoic acid appears to be important odourants for *Anarcadium occidentale* and *Croton* sp. honeys from Brazil. The furfurylmercaptan, benzyl alcohol, delta-octalactone, eugenol, phenylethylalcohol and guaiacol appear to be only relevant compounds for *Anarcadium occidentale*. The vanillin was considered an important odourant only for *Croton* sp..

Keywords: volatile compounds; aroma; floral honeys.

INTRODUÇÃO

O mel é um produto de origem animal de alto valor nutritivo e com propriedades medicinais (ex. antioxidativa e asséptica), geralmente relacionadas à presença de compostos fenólicos e à enzima glicose oxidase, a qual catalisa a oxidação da glicose, com concomitante produção de peróxido de hidrogênio, um forte agente oxidante que ataca o envoltório de microrganismos. Para a produção de mel, as abelhas usam como matéria-prima, principalmente, o néctar cuja origem advém do fluido circulante de plantas vasculares. Esse fluido que distribui nutrientes para o tecido vegetal é oriundo de dois sistemas: floema (sistema vascular que conduz matéria-orgânica) e xilema (sistema vascular que conduz água e minerais)¹.

O mel floral pode ser monofloral quando o néctar é, predominantemente, originário de uma única fonte floral, ou polifloral se mais de uma espécie vegetal contribui, de forma expressiva, com o néctar². A caracterização de um mel monofloral é baseada na identificação morfológica e quantificação dos grãos de pólen, os quais são carregados involuntariamente junto com o néctar, quando da visita das abelhas aos nectários florais. Na prática, não é possível se obter um mel 100% monofloral, ou seja, isento de grãos de pólen de outros espécimes. O aroma é um dos atributos sensoriais mais apreciados pelos consumidores de mel. O perfil de compostos voláteis representativos desse aroma serviria como método complementar para atestar a autenticidade do mel monofloral, bem como auxiliar no monitoramento da qualidade básica do produto.

Este trabalho tem como objetivo realizar uma revisão crítica sobre compostos voláteis representativos de méis florais. São abordados aspectos sobre composição, uso como indicador de origem geográfica e botânica e, também, a qualidade odorífera e o seu impacto para o aroma do mel.

COMPOSTOS VOLÁTEIS

Os compostos de aroma podem ser originados de: 1- transferên-

cia de constituintes voláteis da planta; 2- conversão de constituintes da planta pela abelha; 3- a produção de compostos pelas abelhas; 4- produção de compostos durante o processamento pós-colheita; 5- ação de microrganismos. No primeiro caso, terpenóides como 3,9-epoxi-1,4(8)-p-mentadieno, derivados do linalol e o eugenol foram encontrados tanto nas flores como no mel de *Tilia cordata* (tília)³. As enzimas da classe reductase oriundas das abelhas poderiam catalisar reações de redução onde, por exemplo, o feniletanal (fenilacetaldéido) poderia ser convertido a feniletanol (álcool fenilético). Já compostos ácidos voláteis (ex. ácido acético e butírico) poderiam ser produzidos durante o metabolismo da abelha. A presença de aldeídos ramificados (ex. isobutanal, 2-metil-butanal), produzidos durante a reação de "Strecker"⁴ e compostos heterocíclicos contendo oxigênio (ex. 2-metil-furano, furfural), oriundos da caramelização de açúcares, são exemplos de artefatos produzidos durante o processamento pós-colheita e armazenamento em temperaturas inadequadas. A presença de leveduras contaminantes é responsável pelo alto teor de etanol e isobutanol, bem como de aldeídos ramificados⁵. As leveduras osmofílicas são encontradas com certa frequência em méis monoflorais de áreas tropicais⁶.

O mel é uma matriz cujos elementos majoritários são a água (cerca de 20%) e os glicídeos (70%), particularmente, a glicose e a frutose e onde, também, coexistem pequenas quantidades de oligossacarídeos, predominando, particularmente, a sacarose e a maltose¹. Os compostos minoritários são compostos fenólicos, aminoácidos, vitaminas, sais minerais e ácidos orgânicos. Embora essa matriz seja, aparentemente, pouco complexa, existem dificuldades para o isolamento de compostos voláteis, responsáveis pelo aroma do mel. A mais comum é a grande quantidade de monossacarídeos que favorece as reações de escurecimento não enzimático. Portanto, o isolamento e o enriquecimento da fração volátil não deve ser realizado com aquecimento, sob risco de se obter compostos que não estão presentes no aroma original do mel.

A primeira análise de compostos voláteis foi realizada em 1929⁷. Desde então, mais de 300 compostos foram identificados em méis monoflorais de diversos tipos florais^{8,9}. A partir de 1960, a cromatografia gasosa (CG) foi usada para a análise de compostos

*e-mail: carreb@uol.com.br

voláteis em mel. Dorrscheidt e Friedrich¹⁰ detectaram 31 picos durante a análise por CG de um destilado de mel, porém só identificaram o acetato de metila e o propionato de metila. Em outro trabalho¹¹, um extrato etéreo foi obtido onde foram identificados o 5-(hidroximetil)furfural (HMF) e compostos voláteis de baixa pressão de vapor. Estes autores noticiaram, também, que a grande maioria dos compostos com odor semelhante ao mel pertenciam à fração de baixa pressão de vapor. Os compostos voláteis de uma amostra de mel foram extraídos através do uso de uma corrente de hidrogênio a 70-90 °C por Cremer e Riedmann¹² que identificaram 80 compostos, incluindo ácidos, hidrocarbonetos e ésteres. Tschosgowadse *et al.*¹³ analisaram méis provenientes da Rússia e identificaram terpenóides e ésteres, como por exemplo γ -terpineno, citronelol, nerol, linalol, mentol, formato de citronelina e acetato de linalina, os quais provavelmente originaram-se diretamente da fonte floral. Um ano depois, foi publicado um trabalho sobre a identificação do 8-p-menteno-1,2-diol (componente majoritário) e mais outros 26 compostos a partir de um extrato etéreo obtido de 116 Kg de mel de tília¹⁴.

Ferber e Nursten¹⁵ usaram CG acoplada à espectrometria de massas (EM) para estudar os compostos voláteis obtidos por destilação a vácuo. Cerca de 50 compostos foram identificados, principalmente, hidrocarbonetos e compostos aromáticos, tais como o fenilmetanol (álcool benzílico) e o álcool 2-feniletílico. Já Wootton *et al.*¹⁶ estudaram os compostos voláteis de alguns méis australianos, os quais foram extraídos com acetato de etila. Cerca de 15 compostos foram identificados por CG/EM, e esses autores concluíram que a estocagem do mel ao longo de um ano reduziu, de um modo geral, o teor de compostos voláteis. Além do mais, eles verificaram que os compostos com odor semelhante ao do mel pertenciam à fração de baixa pressão de vapor, o que já havia sido verificado em um trabalho previamente publicado por Merz¹¹. Em um outro trabalho, cerca de 160 compostos voláteis foram identificados em méis monoflorais da Austrália¹⁷. Alguns como o fenilmetanal (fenilacetaldéido), álcool benzílico e o álcool 2-feniletílico foram identificados positivamente, enquanto os outros como óxido de linalol e butirato de hexenila foram somente identificados por tentativa.

Bicchi *et al.*¹⁸ investigaram o aroma de méis mono- e poliflorais oriundos da região de Piemonte, na Itália. Esses autores identificaram cerca de 52 compostos por CG/EM. Foram comparadas 4 técnicas diferentes de extração dos voláteis: 1- extração e destilação simultânea com diclorometano, pelo método modificado a partir da técnica original de Likens e Nickerson¹⁹; 2- extração preliminar com acetona, para extrair grande parte dos glicídeos, antes da extração e destilação simultânea; 3- extração contínua com diclorometano em um extrator de "Soxhlet"; 4- extração a frio com acetato de etila. Foi identificada, com o 1º método, uma grande quantidade de derivados do furano, provavelmente originados de reações de escurecimento não enzimático. Com o 2º método, o extrato obtido foi pobre em derivados do furano e apresentou um aroma semelhante ao do mel. Os 3º e 4º métodos forneceram extratos com perfil de compostos voláteis bem mais pobre e o aroma de mel esteve ausente. Bicchi *et al.*¹⁸ concluíram que alguns compostos voláteis estiveram presentes em todas as amostras, enquanto outros variaram de uma amostra para outra contribuindo, consideravelmente, para os aromas distintos de cada mel monofloral. Bonaga e Giumanini²⁰ noticiaram que a 3-amino-acetofenona é o principal composto volátil do mel de *Castanea sativa* (castanha). Neste mesmo mel, a fração de hidrocarbonetos (C₅-C₃₃) foi estudada detalhadamente.

Uma série de publicações foi realizada com o objetivo de divulgar o estudo de compostos carboxílicos aromáticos presentes no mel^{21,24}. Enquanto uma grande quantidade de ácido fenil-láctico (acima de 200 mg/Kg mel) e ácido fenil-propiónico caracterizaram méis de *Calluna vulgaris* (urze) e *Brassica napus* (colza), respectivamen-

te, o mel de *Fagopyrum esculentum* (trigo sarraceno) pode ser identificado pela ausência de ácido fenil-acético. Já Serra Bonvehi²⁵ e White²⁶ identificaram o antranilato de metila em concentrações acima de 0,05 ppm em méis de *Citrus* sp. (laranja e lima). Cerca de 2-4 ppm foram encontrados, particularmente, em méis de laranja. Entretanto, outros autores^{5,27} não detectaram o antranilato de metila em amostras de mel de laranja. Geralmente, o antranilato de metila não é encontrado em méis de outras fontes florais. Em um outro estudo²⁸, os compostos voláteis de um mel monofloral de *Leptospermum scoparium* foram isolados e analisados por CG/EM. Neste ponto, é importante enfatizar que para alguns nomes triviais de espécies vegetais não existem traduções para língua portuguesa e, portanto, nestes casos, o nome científico foi usado ao longo do texto. No mel de *Leptospermum scoparium* cerca de 29 compostos voláteis foram identificados entre eles: derivados do linalol, compostos aromáticos, ésteres e derivados do furano²⁸. Os autores concluíram que o mel processado a 50 °C por 16 h possibilitou a formação de pequenas quantidades de derivados do furano. A partir de 70 °C, foi detectada em maior quantidade o HMF. O furfural foi detectado já a 60 °C e esses autores²⁸ reivindicaram que este composto poderia ser um melhor marcador para monitorar o superaquecimento do mel. Entretanto, o furfural é altamente reativo e, portanto, níveis mais baixos de furfural poderiam não refletir de maneira fidedigna o processamento inadequado do mel.

Uma série de estudos foram realizados com méis monoflorais da Nova Zelândia²⁹⁻³¹. No primeiro estudo, os extratos etéreos de soluções aquosas de méis de *Leptospermum scoparium*, *Leptospermum ericoides* e *Trifolium repens* (trevo branco) foram obtidos por extração líquido/líquido contínua²⁹. Os compostos foram submetidos à reação de metilação, antes de serem estudados por CG/EM e, também, por cromatografia em camada delgada preparativa seguida por análise de ressonância magnética linear/¹H- e ¹³C-RMN). Os compostos identificados incluíram hidrocarbonetos (C₂₁-C₃₃), ácidos monobásicos, dibásicos e aromáticos. Segundo os autores²⁹, a presença de hidrocarbonetos de alta massa molecular é devida à presença de cera, a qual não seria totalmente separada durante o processamento do mel. A grande quantidade de alcanos C₂₃, C₂₅, C₂₇ e C₂₉ identificada²⁹ foi similar aos resultados de Graddon *et al.*¹⁵ que estudaram méis australianos. Os ácidos graxos majoritários foram: ácido palmítico, lignocérico, oléico, α -linolênico. Os diácidos octanodióico, nonanodióico, decanodióico e 2-decenodióico foram noticiados pela primeira vez em amostra de mel²⁹. O ácido 2-decenodióico foi o diácido de maior relevância, alcançando concentrações de 3,5-181,2 μ g/g mel. Este diácido seria um componente relevante do sistema de feromônio, particularmente, em relação ao controle do comportamento das abelhas operárias e para o desenvolvimento sexual das larvas. Os feromônios são compostos, geralmente, liberados no ambiente por animais, cuja principal função seria modular o comportamento de outros da mesma espécie. Os méis de *Leptospermum scoparium* e *Leptospermum ericoides* são caracterizados pela presença dos ácidos 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-benzóico e 2-metoxi-benzóico e da 2-metoxi-acetofenona, provavelmente, oriundos da cera²⁹. Embora os méis de *Leptospermum scoparium* e *Leptospermum ericoides* contivessem baixíssimos níveis de ácido 2-hidroxi-3-fenil-propiónico, isto seria suficiente para diferenciar esses méis do mel de trevo branco. Este ácido aromático seria oriundo da metabolização da fenilalanina pelas abelhas ou por microrganismos, esta última origem já foi previamente descrita por Ehrlich e Jacobsen³². A presença do ácido 2-hidroxi-3-fenil-propiónico em mel foi descrita pela primeira vez por Hodges e White³³. Uma série de terpenóides foi identificada nas flores de *Leptospermum scoparium*, porém nenhum deles foram encontrados no correspondente mel²⁹. No segundo trabalho, o mel de urze foi objeto de investigação quan-

to ao teor de compostos voláteis³⁰. Diferente dos méis de *Leptospermum scoparium*, *Leptospermum ericoides* e trevo branco, o mel de urze não continha diácidos. Os níveis dos ácidos benzóico e fenil-acético foram idênticos aos encontrados por Steeg e Montag²¹, porém a concentração de ácido 2-hidroxi-3-fenil-propiónico foi bem menor. Tan *et al.*³⁰ acharam níveis similares de derivados da 3,5,5-trimetilciclohex-2-en-1-ona nas 4 amostras de méis de urze. As substâncias, possuindo estruturas deste tipo, são, freqüentemente, associadas a produtos da degradação de carotenóides, os quais são encontrados em várias plantas. Esses compostos foram achados somente em méis de urze e, provavelmente, são de origem biossintética específica desta planta. Entretanto, nenhum carotenóide, não degradado, foi detectado em mel de urze. Esses autores sugeriram que esses derivados dos carotenóides contribuem para o sabor do mel de urze³⁰. Em um outro trabalho³¹, os produtos da degradação de carotenóides também foram encontrados em méis de *Thymus vulgaris* (tomilho) e *Salix* sp. (salgueiro). Os isômeros do 1-(3-oxo-1-butenil)-2,6,6-trimetil-1,2-epoxiciclo-hexano-4-ol e 1-(3-oxo-trans-1-butenil)-2,6,6-trimetilciclohexano-trans,cis-1,2,4-triol foram detectados nos extratos do mel de tomilho. Já os ácidos *trans,cis*-abscísico e o *trans,trans*-abscísico foram detectados nos extratos de salgueiro³⁰. Os trabalhos de Tan *et al.*²⁹⁻³¹ contribuíram significativamente para a compreensão do aroma dos méis da Nova Zelândia, entretanto, a caracterização do tipo floral baseada em produtos de degradação e contaminantes supostamente oriundos da cera é de aplicação discutível, já que seu conteúdo pode variar consideravelmente.

Blank *et al.*³ estudaram o mel de tília originário da Romênia. Os compostos voláteis foram isolados por extração e destilação simultânea com pentano e éter etílico e analisados por CG/EM e ¹H-RMN. Esses autores usaram a análise da diluição do extrato de aroma (ADEA) para identificar os compostos voláteis de impacto para o aroma. Esta técnica consiste na diluição do extrato, aplicação no CG e percepção do aroma ("SNIFFING") de cada pico através de um dispositivo conectado à saída da coluna cromatográfica. O pico cujo odor ainda é percebido, mesmo após uma diluição acentuada, poderia ser considerado como representativo de um composto volátil de impacto para o aroma do produto. Cerca de 21 compostos apresentaram fator de diluição alto e alguns deles apresentaram aroma de mel (ex. p-anisalaldeído, álcool 2-feniletílico, fenilacetaldeído, (E)-β-damascenona e eugenol). Já o *trans*-8-p-menten-1,2-diol foi sugerido como um composto indicador para a caracterização do mel de tília³. Os compostos voláteis de 84 méis de 14 tipos florais oriundos de 10 países foram descritos por Bouseta *et al.*⁵. Os compostos foram isolados por "headspace dinâmico" acoplado diretamente ao CG/EM. O termo "headspace" é usado para designar a fase gasosa imediatamente acima da fase sólida ou líquida, armazenada em um recipiente hermeticamente fechado. Os compostos voláteis, oriundos da amostra mantida a 70 °C em um recipiente, foram arrastados por um fluxo de nitrogênio e adsorvidos em uma armadilha mantida a -95 °C. Após 15 min, os compostos foram dessorvidos a 220 °C. Nesse caso, o "headspace dinâmico" foi realizado no próprio injetor, que é denominado de injetor do tipo "purge and trap". Bouseta *et al.*⁵ identificaram alguns compostos característicos da fonte floral, particularmente, em méis de *Lavandula angustifolia* (alfazema) (hexanal e heptanal), *Abies* sp. (abeto) (acetona), *Eucalyptus* sp. (eucalipto) (dicetonas, alcanos e compostos sulfurosos) e *Taraxacum officinale* (dente-de-leão) e colza (três compostos não identificados). Alguns compostos, tais como alcoóis (etanol, isobutanol), aldeídos ramificados e derivados do furano, refletiram mais a pureza microbiológica, o processamento e as condições de estocagem que a origem floral. Esses autores⁵ concluíram que outros estudos baseados em um menor número de compostos voláteis poderia ser útil para diferenciar méis monoflorais e para caracterizar melhor o aro-

ma desses méis. Overton e Manura²⁷ também empregaram o método de "headspace dinâmico" acoplado a um sistema tipo "purge and trap" para isolamento e enriquecimento de compostos voláteis de diferentes tipos florais. Esses autores²⁷ identificaram os compostos do aroma usando a técnica de CG/EM. O sistema de captura desses compostos foi aquecido a 80 °C para reduzir a viscosidade da amostra. Cerca de 120 compostos foram identificados, tais como "lilac" aldeídos, ácidos aromáticos e monoterpenos. As estruturas químicas de um "lilac" aldeído e de um "lilac" álcool são mostradas na Figura 1. Tanto o trabalho de Bouseta *et al.*⁵ como o de Overton e Manura²⁷ descreveram o método de "headspace dinâmico" como técnica de isolamento e enriquecimento de compostos do aroma. Em ambos os trabalhos, as amostras foram submetidas a temperaturas acima de 50 °C. Na opinião dos autores desta revisão, o aquecimento das amostras acima de 30 °C favorece o aparecimento de compostos oriundos de reações de escurecimento não enzimático.

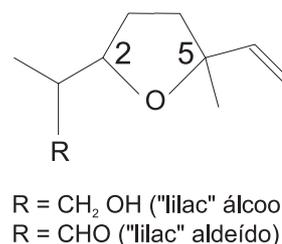


Figura 1. Estrutura química de um "lilac" aldeído e de um "lilac" álcool

Os méis de *Carduus nutans*, oriundos da Nova Zelândia, foram estudados por Wilkins *et al.*³⁴. Cerca de 16 derivados do linalol e uma variedade de ácidos e fenóis foram identificados neste tipo floral. Os compostos voláteis foram estudados por CG/EM, CG/detector de ionização em chama (DIC) e ¹³C-RMN. Os extratos etéreos forneceram 3 derivados do linalol majoritários (E)-2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol, (Z)-2,6-dimetil-6-hidroxi-2,7-dienal e o ácido (E)-2,6-dimetil-6-hidroxi-2,7-octadienóico. O conteúdo total de derivados do linalol, nesses méis, foi de 15-87 mg/g mel. Esses 16 derivados do linalol foram propostos com marcadores adequados para caracterização do mel de *Carduus nutans*. Esses autores³⁴ também encontraram pequenas quantidades dos isômeros do α,5-dimetil-5-etenil-2-tetrahidrofuranoacetaldéidos ("lilac" aldeídos) e dos isômeros β,5-dimetil-5-etenil-2-tetrahidrofuranoetanóis ("lilac" alcóóis), através da comparação com padrões. Bouseta e Collins³⁵ aprimoraram alguns parâmetros da metodologia de extração e destilação simultânea para quantificação de compostos voláteis de méis canadenses. Em relação ao solvente, a extração com pentano foi ineficiente, porém a extração com acetona e diclorometano produziu extratos ricos em compostos voláteis. Entretanto, o extrato obtido com acetona apresentou muitos derivados do furano que, segundo essas autoras³⁵, seriam provenientes de reações de escurecimento não enzimático com glicídeos. A glicose e a frutose são mais solúveis em acetona do que em diclorometano. De fato, os derivados do furano foram encontrados em muito menor quantidade no extrato obtido com diclorometano. Todos os compostos voláteis apresentaram fator de recuperação acima de 77%, quando o tempo de extração e destilação ficou no limite de 30-45 min. Bouseta e Collins³⁵ verificaram, também, que a temperatura ideal para a condensação do tipo "dedo frio" variou de -5 a -10 °C dependendo da característica de cada composto volátil. Essas autoras também determinaram o impacto do oxigênio sobre a recuperação de compostos voláteis do mel. Um fluxo de nitrogênio de 2 mL/min favoreceu a recuperação de compostos voláteis como o

canfeno e o β -pineno, porém o aumento do fluxo para 60 mL/min reduziu, consideravelmente, a recuperação desses compostos devido à redução da eficiência no processo de condensação via “dedo frio”³⁵. Segundo essas autoras, o método não é recomendado para compostos hidrofílicos como os alcoóis (ex. álcool benzílico, álcool fenilético e álcool furfúrico), em função dos fatores de recuperação serem baixos. Esse método também não é recomendado para C₄-C₅ lactonas pelo fato dessas moléculas possuírem instabilidade térmica alta.

Rowland *et al.*³⁶ compararam a composição dos extratos etéreos do mel de *Eucryphia lucida* com aqueles das flores e folhas desta planta. O hotrienol (3,7-dimetil-1,5,7-octatrien-3-ol) foi o principal composto do aroma detectado por análise de “headspace” obtido deste mel. Segundo esses autores³⁶, esse composto foi oriundo da desidratação do 2,6-dimetil-3,7-octadien-2,6-diol, o principal terpeno encontrado nos extratos do mel de *Eucryphia lucida*. Este diálcool foi detectado nos extratos da planta. O acetato de 2-hidroxi-2-(4-metoxifenila) foi achado neste tipo de mel; este composto não foi detectado em nenhuma outra variedade de mel monofloral. Este último, juntamente com um composto não identificado, foram os principais componentes detectados neste tipo de mel ainda não totalmente maduro, entretanto não foram detectados nos extratos das plantas. O mel é considerado maduro quando, geralmente, mais do que 50% dos opérculos estão totalmente fechados e o conteúdo de umidade e sacarose, geralmente, não excede a 18% e 5%, respectivamente. Rowland *et al.*³⁶ também detectaram outras classes de compostos neste tipo de mel (ex. hidrocarbonetos C₂₁-C₃₁, ácidos graxos C₁₆-C₂₈ e diácidos). Bouseta *et al.*³⁷ estudaram 110 méis de alfazema e eucalipto originários de 4 países diferentes. Cerca de 57 compostos foram isolados por destilação e extração simultânea e identificados por CG/DIC e CG/EM. Os aldeídos lineares, o n-hexanol, a cumarina e o fenilacetaldéido foram os principais compostos voláteis em mel de alfazema, enquanto decetonas, hidroxi-cetonas, 3-hexanol, compostos sulfurosos e alcanos foram os mais relevantes em méis de eucalipto. Alguns compostos foram apontados como característicos de cada mel monofloral. A presença de caproaldeído e heptanal na concentração de 279-1.162 ppb, respectivamente, foram considerados característicos do mel de alfazema. Esses resultados³⁷ confirmaram aqueles obtidos por Bouseta *et al.*⁴ que usaram “headspace dinâmico”. A presença de fenilacetaldéido e cumarina em concentrações acima de 0,822 ppm e 0,512 ppm, respectivamente, também foi um aspecto marcante dos méis de alfazema. O fenilacetaldéido sozinho não é um bom indicador para mel de alfazema, já que outros tipos florais também contêm esse composto volátil. Segundo esses autores³⁷, não existem citações anteriores sobre a presença de cumarina em méis monoflorais. Uma concentração elevada de octano (acima de 344 ppb) e nonano (acima de 73 ppb), respectivamente, foi encontrada em méis de eucalipto o que corroborou os dados obtidos por outros autores^{5,17}. A diacetila e a 2,3-pentanodiona foram, também, apontadas como típicas de méis de eucalipto³⁵, como já noticiado previamente⁵. A presença de 3,4-hexanediona, ao nível de 34 ppb a 13,5 ppm, também foi um bom marcador para esse mel monofloral. Sua presença correlacionou com concentrações elevadas de hidroxi-butanona (acetoina) (1,8-26,1 ppm), de 2,5-hexanediol (14-54 ppb) e o 3-hexanol (42 ppb-18,5 ppm). Uma concentração elevada de dissulfeto de dimetila (123-1.667 ppb) foi achada em todos os méis de eucalipto, embora nenhum aminoácido sulfuroso tenha sido encontrado nessas amostras.

Shimoda *et al.*³⁸ isolaram os compostos voláteis de um extrato aquoso de mel de *Rhus succedanea* (avelã). Esses compostos foram isolados por cromatografia de adsorção, usando-se “Porapak Q” como adsorvente e éter etílico como solvente para dessorção. Esses autores concluíram que o extrato, obtido com o método supracitado, forneceu um aroma mais intenso de mel quando comparado à extração

preliminar com acetona, seguida pela técnica de extração e destilação simultânea. Foi identificado um total de 120 compostos voláteis, incluindo 27 alcoóis, 19 aldeídos, 9 cetonas, 12 ésteres, 8 ácidos, 35 hidrocarbonetos, 10 furanóides ou piranóides e 10 outros compostos. A importância sensorial dos compostos voláteis foi investigada por “SNIFFING” de frações isoladas do eluato obtido da cromatografia de adsorção, separadas por CG preparativa³⁸. A fração 1 apresentou um odor suave de fruta. O acetato de etila, o acetato de butila e outros ésteres contribuíram para o odor de fruta. Ao lado destes ésteres, os aldeídos alifáticos, tais como n-hexanal e n-heptanal, também, contribuíram parcialmente para o aroma de fruta. A fração 2 apresentou um odor floral fraco. Do ponto de vista quantitativo, os óxidos do linalol (ambos *trans*-furanóide e *cis*-furanóide) foram os principais compostos desta fração. Entretanto, esses compostos apresentaram um alto limite de detecção, significando que concentrações muito altas seriam necessárias para a percepção de algum odor. O n-nonanol, o benzaldeído e o linalol seriam responsáveis pelo odor da fração 2, já que apresentaram um baixo limite de detecção. As frações 3 e 4 apresentaram um aroma semelhante ao do mel. Em relação à fração 3, o 2,6-dimetil-1,3,7-octatrien-6-ol³⁸, com um cheiro doce e floral conforme noticiado por Nakatani *et al.*³⁹; o fenilacetaldéido, com odor de mel segundo Blank *et al.*³; γ -octalactona, com um odor doce; o 4-etil-benzaldeído, com um odor doce, semelhante ao de amêndoa e com nota floral³; o salicilato de etila, com odor de menta refrescante e o guaicol, com odor de fumaça⁴⁰, foram os principais responsáveis pelo aroma da fração 3. Três isômeros do “lilac” aldeído foram identificados por tentativa com base nos resultados de Wilkins *et al.*³⁴. Lamentavelmente, os autores não forneceram qualquer informação sobre esses três isômeros³⁸. Estes compostos também contribuiriam para o aroma da fração 3. Shimoda *et al.*³⁸ descreveram a fração 4 como a mais importante. Nesta fração, o álcool fenilético, com um odor floral intenso⁴⁰; isômeros do p-anisalaldeído com um aroma doce e de especiarias e o trimetoxi-benzeno, com um odor pungente e doce, poderiam contribuir para o aroma. Uma grande quantidade de p-anisalaldeído foi encontrada neste mel, o que fez com que esses autores³⁸ sugerissem este composto como de impacto para o aroma de mel de avelã. Blank *et al.*³ também indicaram este composto como de impacto para o aroma de mel de Tília. A 5-hidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona poderia contribuir para o odor doce da fração 4 por causa que seu isômero, o 3-hidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona (maltol), tem um forte odor doce. Na opinião dos autores dessa revisão, esse composto seria oriundo da pirólise de monossacarídeos, presentes em grande quantidade no mel (acima de 60 g%), ocasionada pela exposição excessiva ao aquecimento durante o processamento. Portanto, não seria um composto volátil naturalmente presente nessa matriz alimentícia. Segundo Shimoda *et al.*³⁸, alguns compostos não identificados tiveram um espectro similar aos “lilac” alcóois³³, exceto para o fragmento m/z 75, o qual sugeriu a presença de análogos acetais dos “lilac” aldeídos. Para esses autores, a fração 5 forneceu constituintes com pouca importância sensorial para o mel de avelã.

Guidotti e Vitali⁴¹ investigaram os compostos voláteis de 18 amostras de méis monoflorais de alguns tipos florais diferentes, com o intuito de caracterizar a origem floral com base na identificação de alguns compostos voláteis específicos. Esses autores usaram a técnica de micro-extração em fase sólida (“SPME”) para isolar e concentrar os compostos voláteis. Cerca de 3 g de cada amostra de mel foram aquecidos em banho-maria a 70 °C por 30 min. Em seguida, a seringa de “SPME” foi introduzida no tubo e mantida por 20 min a 70 °C. Após esse tempo, esta foi retirada e aplicada no CG/EM e mantida no injetor por 3 min. Cerca 20-30 compostos voláteis foram identificados nos méis monoflorais. O resultado mais importante foi que o nonanol e o ácido palmítico foram encontrados exclusivamente em méis de

eucalipto. Entretanto, esses compostos não foram, previamente, citados por outros autores^{5,17,37}, como característicos de méis de eucalipto. Serra *et al.*⁴² caracterizaram a fração volátil dos méis de *Fragaria vesca* (morango) oriundos de algumas regiões da Sardenha. O isolamento e enriquecimento da fração volátil foi realizado pela aplicação de um extrato aquoso do mel em uma resina XAD-2. A desorção foi feita pela passagem de uma solução azeotrópica de pentano-diclorometano (2:1, v/v), cujo eluato foi concentrado por destilação. O extrato concentrado foi, então, aplicado no CG/EM. Segundo esses autores⁴², o extrato teve um aroma semelhante ao da amostra original. Foi identificada uma grande quantidade de norisoprenóides polioxygenados com esqueleto C₉-C₁₃ (ex. vomifoliol e desidrovomifoliol). As estruturas químicas desses compostos são mostradas na Figura 2. Este grupo de compostos também foi achado no mel de urze; tanto o mel de morango como o de urze pertencem à família *Ericaceae*. Entretanto, a distribuição quantitativa desses norisoprenóides serve para diferenciar os 2 tipos monoflorais. A 1-(3-hidroxi-1-oxobutil)-2,2,6-trimetil-7-oxabicyclo [4.1.0]heptan-4-ona foi considerada de relevância para uma provável caracterização do mel de morango. Este composto foi melhor identificado pela análise dos espectros oriundos do infra-vermelho com transformada de Fourier. Também a 3,5,5-trimetil-3-ciclohexen-1-ona, a 1,3,3-trimetil-7-oxabicyclo[4.1.0] heptane-2,5-diona, a 3,5,5-trimetil-3-ciclohexene-1,2-diona e a 2,2,6-trimetil-1,4-ciclohexanediona foram consideradas marcadores específicos para o mel de morango. Serra *et al.*⁴² concluíram, com base em seus resultados, que o método químico foi válido para avaliar a pureza do mel de morango.

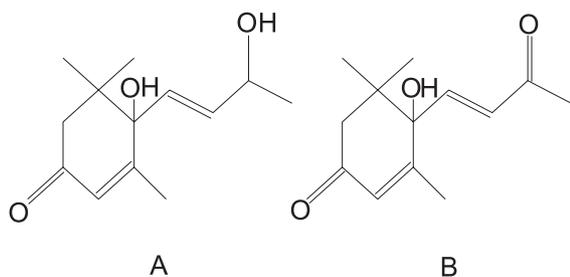


Figura 2. Estrutura química do vomifoliol (A) e do desidrovomifoliol (B)

Radovic *et al.*⁴³ estudaram o perfil de compostos voláteis de 43 amostras de méis de diferentes tipos florais e originários de alguns países da Europa, com o objetivo de identificar marcadores específicos. Foi usada a CG/EM para identificação dos compostos do aroma. Em geral, aldeídos lineares e ramificados, cetonas e alcoóis de massa molecular baixa foram achados na maioria dos tipos florais. A presença de óxido de *cis*-linalol e de heptanal e a ausência de fenilacetaldéido e de dissulfeto de dimetila seriam marcadores específicos para o mel de *Acacia* sp. (acácia). Já a presença de 2-metildihidrofuranona ou álcool 2-metil-benzílico ou a presença simultânea de 3-hexen-1-ol e dimetil-estireno caracterizaria o mel de castanha. A 3-aminoacetofenona, que foi apontada como um composto característico de mel de castanha²⁰, não foi encontrada em 30% das amostras de mel de castanha analisadas por Radovic *et al.*⁴³. A presença de 1-octeno ou 2,3-pentanodiona seria específica do mel de eucalipto. Graddon *et al.*¹⁷ apontaram as hidroxicetonas como características de méis de eucalipto, o que não foi confirmado por Radovic *et al.*⁴³. Já Guidotti e Vitali⁴¹ identificaram o nonanol e o ácido palmítico como característicos do mel de eucalipto. Essas diferenças parecem ser reflexo das diversas origens geográficas. Um outro fator que poderia contribuir para essa diferença seria o uso de métodos distintos de isolamento e enriquecimento do aroma. A presença de bicyclo-2,2,2-4-metil-octan-1-ol ou o

acetato de 4-etil-fenila seriam característicos de mel de urze⁴². Uma concentração elevada de ácido fenil-láctico (acima de 200 mg/Kg mel) foi noticiada nesse tipo floral por Steeg e Montag²¹, porém Radovic *et al.*⁴³ não confirmaram esses resultados. Tan *et al.*³⁰ sugeriram a presença de produtos da degradação de carotenóides (derivados do 3,5,5-trimetil-cicloex-2-eno) em méis de urze, entretanto eles também não foram identificados nas amostras analisadas por Radovic *et al.*⁴³. Bouseta *et al.*⁵ identificaram hexanal e heptanal como característicos de mel de urze, porém Radovic *et al.*⁴³ só confirmaram esse resultado para aqueles originados da França, enquanto que nas amostras de Portugal esses compostos não foram identificados. De fato, Bouseta *et al.*⁵ analisaram os méis de urze oriundos, exclusivamente, da França. A avaliação qualitativa de méis de alfazema indicou que a presença de heptanal e a ausência de 4-oxoisoforona seriam marcadores deste tipo floral⁴³. Já a presença de dissulfeto de dimetila e a ausência de 2-metil-1-propanol seriam característicos de mel de colza. A ausência de 2-acetil-furano seria um marcador para o mel de *Rosmarinus officinalis* (alecrim). Com relação ao mel de *Helianthus annuus* (girassol), a presença de α -pineno ou 3-metil-2-butanol e a ausência simultânea de heptanal e 4-oxoisoforona seriam seus principais marcadores. Radovic *et al.*⁴³ também analisaram possíveis marcadores, principalmente, para méis da Dinamarca e Inglaterra. Eles concluíram que a presença de 1-penten-3-ol foi típico de méis da Inglaterra, enquanto que a ausência de 3-metil-butanal foi característica de méis da Dinamarca.

O estudo do perfil de compostos voláteis de méis do Brasil é muito recente e, portanto, os resultados ainda são escassos^{44,45}. O primeiro trabalho foi realizado com méis de eucalipto e laranja do Estado de São Paulo⁴⁴. Foi usado um método de “headspace dinâmico” baseado na técnica desenvolvida por Franco e Rodriguez-Amaya⁴⁶. O tempo de captura em “Porapak Q” foi de 3 h e a desorção dos compostos voláteis foi realizada com acetona⁴⁴. Um total de 5 e 8 compostos voláteis foram identificados por CG/EM nos méis de eucalipto e laranja, respectivamente. O nonanal foi detectado com maior porcentagem relativa no mel de eucalipto recém extraído do favo. O nonanal e o nonanol, o qual foi identificado por tentativa, foram considerados compostos de grande relevância para o mel de eucalipto, com descrição sensorial de eucalipto e queimado, respectivamente. O nonanol foi descrito por Guidotti e Vitali⁴¹ como um possível marcador para caracterização de méis de eucalipto, porém não por outros autores^{5,17,37}. Já o fenilacetaldéido, detectado como um composto majoritário no mel de laranja recém extraído do favo, apresentou uma diminuição na sua abundância relativa no mel comercializado. Este composto e o benzaldeído teriam uma participação importante para o aroma do mel de laranja⁴⁴. Overton e Manura²⁷ também identificaram o fenilacetaldéido e o benzaldeído em méis de laranja, porém Bouseta *et al.*⁵ não detectaram nenhum desses 2 compostos. O benzaldeído também foi apontado como um composto importante para o aroma de mel de avelã³⁸, enquanto o fenilacetaldéido foi considerado de relevância para os méis de avelã³⁸ e tília³. Na opinião desses revisores, o número reduzido de compostos identificados nesse trabalho⁴⁴ poderia ser útil na caracterização do tipo floral, porém restringiria a identificação de compostos voláteis de impacto para a matriz alimentícia. Em nossa opinião, a identificação de compostos voláteis de grande abundância e, ao mesmo tempo, considerados de importância para o aroma dos méis de eucalipto e laranja oriundos do Estado de São Paulo⁴⁴, é um resultado inesperado já que, geralmente, os compostos voláteis de importância sensorial estão presentes em concentração muito baixa.

Recentemente, Moreira *et al.*⁴⁵ estudaram os compostos do aroma de méis monoflorais de *Anacardium occidentale* (caju) e *Croton* sp. (marmeleiro), ambos oriundos do Nordeste brasileiro. Esses méis monoflorais são tipicamente brasileiros, já que essas plantas são nativas do Brasil. Nesse ponto, é importante ressaltar

que o *Croton* sp., popularmente conhecido como marmeleiro no Nordeste, não deve ser confundido com a espécie *Cydonia vulgaris*, que também é conhecida como marmeleiro, a qual é encontrada na região do cerrado mineiro. Somente a última espécie, oriunda da Ásia e bem aclimatada no Brasil, produz frutos que são conhecidos como marmelos. Esses autores⁴⁵ isolaram a fração volátil dos méis de caju e marmeleiro através de extração em fase sólida do extrato aquoso com o adsorvente “Porapak Q”. Os compostos foram dessorvidos com acetona. Durante todo o processo de isolamento e enriquecimento da fração volátil a temperatura se manteve entre 20-25 °C, minimizando a formação de artefatos. Antes da etapa de dessorção, a coluna foi lavada com água para dessorção prévia de glicídeos, já que eles são relativamente solúveis em acetona. O mel de caju apresentou cerca de 82% mais compostos voláteis que o mel de marmeleiro. Cerca de 50% dos compostos voláteis identificados por CG/EM foram confirmados com padrões⁴⁵. As principais classes de compostos identificadas no mel de caju foram hidrocarbonetos (19), alcoóis (13), ácidos (6) e compostos aromáticos (6); já no mel de marmeleiro foram alcoóis (12), ácidos (5), ésteres (3) e compostos aromáticos (3). O mel de caju apresentou um alto teor de hidrocarbonetos, enquanto somente o pentacosano foi identificado no mel de marmeleiro. Em contrapartida, 6 derivados do linalol, por exemplo isômeros *cis*- e *trans*-furanóides do óxido de linalol, foram identificados no mel de marmeleiro, enquanto que no mel de caju somente um deles (*trans*-furanóide do óxido de linalol). A técnica

de “SNIFFING” foi usada juntamente com a ADEA para identificação de compostos voláteis de relevância para os méis de caju e marmeleiro⁴⁵. O butirato de butila, o guaiacol e o furfural mercaptano (caju), o linalol (marmeleiro), o mentol, o ácido isovalérico, a delta-octalactona, a gama-decalactona e o eugenol (caju e marmeleiro) foram identificados por tentativa através da comparação da análise de “SNIFFING” das amostras com aquela de padrões. Nenhum desses compostos foi identificado por CG/EM. A partir da ADEA, foi possível identificar 4 compostos de relevância no mel de marmeleiro: o ácido isovalérico, o ácido benzóico, a gama-decalactona e a vanilina, todos com um fator de diluição de 16. A vanilina e o ácido benzóico também foram identificados por CG/EM. Já no mel de caju foram considerados de relevância os seguintes compostos: o furfural mercaptano, o álcool benzílico, a delta-octalactona, a gama-decalactona, o eugenol e o ácido benzóico, todos com um fator de diluição de 16, o ácido isovalérico, com um fator de 32, o álcool feniletílico, com um fator de 128 e o guaiacol, com um fator de 1024. O álcool feniletílico, o álcool benzílico e o ácido benzóico também foram identificados por CG/EM. Foram detectados alguns outros odores agradáveis em ambos os méis, porém todos com um baixo fator de diluição (FD) (ex. ácido benzenoacético, FD = 0; butirato de butila FD = 8, todos no mel de caju; linalol, FD = 0, presente no mel de marmeleiro)⁴⁵. Na Tabela 1, os compostos voláteis de impacto, sugeridos por diferentes autores, para alguns méis monoflorais, são mostrados. Outros trabalhos científicos devem ser realizados, para

Tabela 1. Compostos voláteis de impacto para alguns méis monoflorais

Mel	Nome científico	País	Composto	Método de isolamento	Ref.
Tília	<i>Tilia cordata</i>	Romênia e China	p-anisaldeído, 1-hexen-3-ona, álcool 2-feniletílico, fenilacetaldéido, (E)- β -damascenona, eugenol, vanilina, 2-acetil-1-pirrolina, trissulfeto de dimetila, metional, linalol, 4-vinilguaiacol, 4-metilacetofenona	extração e destilação simultânea com pentano e éter etílico	3
Acácia	<i>Acacia</i> sp.	Hungria e China	p-anisaldeído, álcool 2-feniletílico, fenilacetaldéido, (E)- β -damascenona, eugenol, vanilina, 2-acetil-1-pirrolina, trissulfeto de dimetila, metional, linalol, 4-vinilguaiacol	extração e destilação simultânea com pentano e éter etílico	3
Urze	<i>Calluna vulgaris</i>	Noruega	p-anisaldeído, álcool 2-feniletílico, fenilacetaldéido, (E)- β -damascenona, eugenol, vanilina, 2-acetil-1-pirrolina, metional, 4-vinilguaiacol	extração e destilação simultânea com pentano e éter etílico	3
Avelã	<i>Rhus succedanea</i>	Japão	fenilacetaldéido, linalol, álcool 2-feniletílico, p-cresol, p-anisaldeído, trimetoxibenzeno, “lilac” aldeídos, 5-hidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona	cromatografia de adsorção do extrato total com porapak Q e éter etílico	36
Laranja	<i>Citrus</i> sp.	Brasil	fenilacetaldéido, benzaldeído	“headspace” dinâmico com Porapak Q e acetona	42
Eucalipto	<i>Eucalyptus</i> sp.	Brasil	nonanal, nonanol	“headspace” dinâmico com Porapak Q e acetona	42
Caju	<i>Anacardium occidentale</i>	Brasil	furfural mercaptano, álcool benzílico, delta-octalactona, gama-decalactona, eugenol, ácido benzóico, ácido isovalérico, álcool 2-feniletílico, guaiacol	cromatografia de adsorção do extrato total com Porapak Q e acetona	43
Marmeleiro	<i>Croton</i> sp.	Brasil	ácido isovalérico, ácido benzóico, gama-decalactona, vanilina	cromatografia de adsorção do extrato total com Porapak Q e acetona	43

ref. referência

que sejam obtidas informações adicionais sobre os compostos voláteis de impacto para o aroma dos méis de caju e marmeleiro e, também, de outros méis monoflorais brasileiros.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Rio de Janeiro (FAPERJ), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS

- Doner, L. W.; *J. Sci. Food Agric.* **1977**, *28*, 443.
- Barth, O. M.; *Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science* **1996**, *48*, 163.
- Blank, I.; Fischer K.-H.; Grosch W.; *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **1989**, *189*, 426.
- Hodge, J. E.; *Agric. Food Chem.* **1953**, *15*, 928.
- Bouseta, A.; Collin S.; Dufour J.-P.; *J. Apic. Res.* **1992**, *31*, 96.
- Tilbury, R. H.; Em *Biological and activities of yeasts*; Skinner, F. A.; Passmore, S. M.; Davenport, R. R., ed., 1st ed., Academic Press, London:U.K., 1980, p.153.
- Schmalfub, H.; Barthmeier, H.; *Biochem. Z.* **1929**, *216*, 330.
- Maga, J. A.; *Lebensm. Wiss. Technol.* **1983**, *16*, 65.
- Van Straten, S.; Maarse, H.; *Volatile compounds in food*, 5th ed., Division for Nutrition and Food Research, TNO, Zeist: The Netherlands, 1983.
- Dorrscheidt, W.; Friedrich, K.; *J. Chromat.* **1962**, *7*, 13.
- Merz, J. H.; *J. Apic. Res.* **1963**, *2*, 55.
- Cremer, E.; Reidmann, H.; *Z. Naturf.* **1964**, *19b*, 76.
- Tschogowadse, Sch.K.; Koblianidse, G. L.; Dembizkii, A. D.; *Lebensm. Ind.* **1973**, *20*, 225.
- Tsuneya, T.; Shibai, T.; Yoshioka, A.; Shiga, M.; *Koryo* **1974**, *109*, 29.
- Ferber, C. E. M.; Nursten, H. E.; *J. Sci. Food Agric.* **1977**, *28*, 511.
- Wootton, M.; Edwards, R. A.; Faraji-Haremi, R.; Williams, P. J.; *J. Apic. Res.* **1978**, *17*, 167.
- Graddon, D.; Morrison, J. D.; Smith, J. F.; *J. Agric. Food Chem.* **1979**, *27*, 832.
- Bicchi, C.; Belliaro, F.; Frattini, C.; *J. Apic. Res.* **1983**, *22*, 130.
- Likens, S. T.; Nickerson, G. B.; *ASBC Proc.* **1964**, *5*.
- Bonaga, G.; Giumanini, A.G.; *J. Apic. Res.* **1986**, *25*, 113.
- Steege, E.; Montag, A.; *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **1987**, *184*, 17.
- Steege, E.; Montag, A.; *Dtsch. Lebensm.-Rundsch.* **1988**, *84*, 103.
- Steege, E.; Montag, A.; *Dtsch. Lebensm.-Rundsch.* **1988**, *84*, 147.
- Steege, E.; Montag, A.; *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **1988**, *187*, 115.
- Serra Bonvehi, J.; *Alimentaria* **1988**, *25*, 37.
- White, J. W.; Em *Honey, a comprehensive survey*; Crane, E. ed., 2nd ed., Heinemann, London: UK, 1975, p. 157.
- Overton, S. V.; Manura, J. J.; *Am. Lab.* **1994**, *45*.
- Visser, F. R.; Allen, J. M.; Shaw, G. J.; *J. Apic. Res.* **1988**, *27*, 175.
- Tan, S.-T.; Holland P.T.; Wilkins, A. L.; Molan, P. C.; *J. Agric. Food Chem.* **1988**, *36*, 453.
- Tan, S.-T.; Holland P.T.; Wilkins, A. L.; McGhie T. K.; *J. Agric. Food Chem.* **1989**, *37*, 1217
- Tan, S.-T.; Holland P.T.; Wilkins, A. L.; McGhie T. K.; *J. Agric. Food Chem.* **1990**, *38*, 1833.
- Ehrlich, F.; Jacobsen, K. A.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 888.
- Hodges, R.; White, E. P.; *N. Z. J. Sci.* **1966**, *9*, 233.
- Wilkins, A. L.; Lu Y.; Tan, S.-T.; *J. Agric. Food Chem.* **1993**, *41*, 873.
- Bouseta, A.; Collins, S.; *J. Agric. Food Chem.* **1995**, *43*, 1890.
- Rowland, C. Y.; Blackman, A. J.; D'Arcy, B. R.; Rintoul, G.B.; *J. Agric. Food Chem.* **1995**, *43*, 753.
- Bouseta, A.; Scheirman, V.; Collin, S.; *J. Food Sci.* **1996**, *61*, 683.
- Shimoda, M.; Wu, Y.; Osajima, Y.; *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 3913.
- Nakatani, Y.; Sato, S.; Yamanishi, T.; *Agric. Biol. Chem.* **1969**, *33*, 967.
- Atlas of Odor Character Profiles*, ASTM Data Series DS 61, ASTM, Philadelphia: USA, 1985.
- Guidotti, M.; Vitali, M.; *Ind. Alim.* **1998**, *37*, 351.
- Serra A. D.; Franco, M. A.; Mattivi, F.; Ramponi, M.; Vacca, V.; Versini, G.; *Ital. J. Food Sci.* **1999**, *11*, 47.
- Radovic, B. S.; Careri, M.; Mangia, A.; Musci, M.; Gerboles, M.; Anklam, E.; *Food Chem.* **2001**, *72*, 511.
- Bastos, D. H. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1996.
- Moreira, R. F. A.; Trugo, L. C.; Pietroluongo, M.; De Maria, C. A. B.; *J. Agric. Food Chem.* **2003**, no prelo.
- Franco, M. R. B.; Rodriguez-Amaya, D. B.; *J. Sci. Food Agric.* **1983**, *293*.