



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS
MESTRADO ACADÊMICO EM CIÊNCIAS NATURAIS**

SAMUEL ALVES PAZ

**COMPOSIÇÃO DE METABÓLITOS PRIMÁRIOS E PERFIL DE COMPOSTOS
VOLÁTEIS DOS FRUTOS DE ETNOVARIEDADES DE GABIROBA
(*Campomanesia xanthocarpa* Berg) COM OCORRÊNCIA NA FLORESTA
NACIONAL DA REGIÃO SUL DO BRASIL.**

FORTALEZA– CEARÁ

2020

SAMUEL ALVES PAZ

COMPOSIÇÃO DE METABÓLITOS PRIMÁRIOS E PERFIL DE COMPOSTOS
VOLÁTEIS DOS FRUTOS DE ETNOVARIEDADES DE GABIROBA (*Campomanesia
xanthocarpa* Berg) COM OCORRÊNCIA NA FLORESTA NACIONAL DA REGIÃO
SUL DO BRASIL.

Dissertação apresentada ao
Curso de Mestrado Acadêmico em
Ciências Naturais, do Programa
de Pós-graduação em Ciências
Naturais do Centro de Ciências e
Tecnologia da Universidade
Estadual do Ceará, como
requisito parcial à obtenção do
título de mestre em Ciências
Naturais. Área de concentração:
Aproveitamento de Recursos
Naturais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Deborah
dos Santos Garruti.

FORTALEZA - CEARÁ

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Estadual do Ceará

Sistema de Bibliotecas

Paz, Samuel Alves.

Composição de metabólitos primários e perfil de compostos voláteis dos frutos de etnovarietades de gabioba (*Campomanesia xanthocarpa* Berg) com ocorrência na floresta nacional da Região Sul do Brasil. [recurso eletrônico] / Samuel Alves Paz. - 2020.

84 f. : il.

Dissertação (MESTRADO ACADÊMICO) - Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologia, Curso de I. Título.

SAMUEL ALVES PAZ

**COMPOSIÇÃO DE METABÓLITOS PRIMÁRIOS E PERFIL DE COMPOSTOS
VOLÁTEIS DOS FRUTOS DE ETNOVARIEDADES DE GABIROBA
(*Campomanesia xanthocarpa* Berg) COM OCORRÊNCIA NA FLORESTA
NACIONAL DA REGIÃO SUL DO BRASIL.**

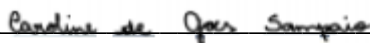
Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Ciências Naturais, do Programa de Pós-graduação em Ciências Naturais do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Ciências Naturais. Área de concentração: Aproveitamento de Recursos Naturais.

Aprovado em: 18/12/2020

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dra^a. Deborah dos Santos Garruti (Orientadora)
Embrapa Agroindústria Tropical



Prof^a. Dra. Caroline de Goes Sampaio
Instituto Federal do Ceará



Prof^o. Dr^o. Roger Wagner
Universidade Federal de Santa Maria



Prof^a. Dra^a. Rossana Catie Bueno de Godoy
Embrapa Florestas

“Não sei como o mundo me vê,
mas eu me sinto como um garoto
brincando na praia, contente em
achar aqui e ali, uma pedra mais
lisa ou uma concha mais bonita,
mas tendo sempre diante de mim,
ainda por descobrir, o grande
oceano de verdades”.

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

À Deus, Início e Fim, por toda a sabedoria e resiliência concedidas.

A meus pais, Agnaldo e Lissandra, por serem meus maiores incentivadores e por toda cumplicidade em todos momentos.

À minha orientadora, Dra. Deborah Garruti, por todos os ensinamentos, pela sua atenciosidade, generosidade, paciência e, principalmente, pelo seu dom de ensinar.

Aos amigos de laboratório da Embrapa Agroindústria Tropical, Eclênia, Beatriz, Lavínia, Ailane e Yago por tornaram o ambiente de trabalho mais dinâmico e descontraído.

Ao analista do Laboratório de Análise de Alimentos da Embrapa Agroindústria Tropical, Ms. Hilton Magalhães, por toda ajuda nas análises e pela contribuição intelectual.

À técnica do Laboratório de Análise de Alimentos da Embrapa Agroindústria Tropical, Dra. Ídila Araújo, por toda ajuda nas análises e pela contribuição intelectual.

Ao Dr. Elenilson Godoy por toda a contribuição nas análises estatísticas.

Aos membros da banca Dra. Caroline Sampaio, Dra. Rossana Catie Bueno e Dr. Roger Wagner por todas as contribuições para o enriquecimento deste trabalho.

À Embrapa Agroindústria Tropical, pela oportunidade e por disponibilizar a infraestrutura dos Laboratórios de Físico-química, Análise Instrumental e Química de Produtos Naturais para a realização dos experimentos.

Por fim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. Vocês foram essenciais.

RESUMO

A gabioba (*Campamonesia xanthocarpa* Berg) é uma espécie comum nas Florestas Nacionais das regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil, considerada como importante fonte de renda para muitas comunidades locais devido à sua relação com Produtos Florestais Não Madeireiros (PFNM), contribuindo para a sustentabilidade das florestas nativas. O objetivo deste trabalho foi avaliar a variabilidade de diferentes etnovariedades de *C. xanthocarpa* em relação aos compostos orgânicos voláteis (COV) e não voláteis. Frutos de diferentes colorações de casca (predominante branca, amarela e vermelha) procedentes de três diferentes locais ao redor da Floresta Nacional em Irati, Paraná, foram avaliados quanto aos metabólitos primários por espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C e COV por MEFS-CG-EM. Os dados foram submetidos a análises multivariadas ou quimiométricas de ACP, *Heatmap* e Agrupamento Hierárquico. Glicose e frutose foram os compostos dominantes na composição da gabioba. Os frutos de casca branca da localidade Pinho de Baixo (PBW) destacaram-se pela maior intensidade de ácido málico, enquanto as demais amostras, casca amarela de Pinho de Baixo (PBY), casca branca de Coxinho (CW) e cascas branca e vermelha de Inhapinhazal (IW e IR) apresentaram maior intensidade de glicose, frutose e alanina. Um total de 102 COV foi detectado no *headspace* das amostras. IW, IR e PBY apresentaram perfis de voláteis semelhantes devido a maiores concentrações de monoterpenos. O diferencial de PBW e CW em relação aos demais deu-se pela predominância de sesquiterpenos, além de aldeídos e ésteres. A análise quimiométrica revelou que os principais compostos voláteis responsáveis pela discriminação entre as amostras foram α -thujene, α -pinene, β -pinene, o-cymene, γ -terpinene, α -terpinolene, nonanal, 4-terpineol, α -cubebene, α -copaene, β -caryophyllene, α -humulene, viridiflorol, guaíol, e um terpeno não identificado. Observou-se que os frutos de etnovariedades com diferentes cores de casca podem ter composição semelhante, enquanto aqueles com a mesma cor, mas procedentes de locais diferentes, podem ter perfis diferentes, revelando que a cor da casca provavelmente não é indicativa de uma variedade de gabioba, mas pode ser consequência da variabilidade natural de uma espécie não domesticada.

Palavras-chave: *Myrtaceae*. Gabioba. Etnovariedades. RMN. Compostos voláteis.

Aroma. Quimiometria.

ABSTRACT

Gabirola (*Campamonesia xanthocarpa* Berg) is a common species in National Forests in the South, Southeast and Midwest regions of Brazil, considered as an important source of income for many local communities due to its relationship with Non-Timber Forest Products (NTFP), contributing for the sustainability of native forests. The aim of this work was to evaluate the variability of different ethnovarieties of *C. xanthocarpa* in relation to volatile organic compounds (VOC) and non-volatile compounds. Fruits of different peel colors (predominantly white, yellow and red) from three different locations around the National Forest in Irati, Paraná, were evaluated for primary metabolites by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy and VOC by SPME-GC-MS. The data were submitted to multivariate or chemometric analyzes of PCA, Heatmap, and Hierarchical Clustering. Glucose and fructose were the dominant compounds in the composition of gabirola. The white peel fruits from the locality Pinho de Baixo (PBW) stood out for the greater intensity of malic acid, while the other samples, yellow peel from Pinho de Baixo (PBY), white peel from Coxinho (CW) and white and red peels from Inhapihazal (IW and IR) showed higher intensity of glucose, fructose and alanine. A total of 102 VOC was detected in the headspace of the samples. IW, IR and PBY showed similar volatile profiles due to higher concentrations of monoterpenes. The difference of PBW and CW in relation to the other samples was due to the predominance of sesquiterpenes, in addition to aldehydes and esters. The chemometric analysis revealed that the main volatile compounds responsible for the discrimination among the samples were α -thujene, α -pinene, β -pinene, *o*-cymene, γ -terpinene, α -terpinolene, nonanal, 4-terpineol, α -cubebene, α -copaene, β -caryophyllene, α -humulene, viridiflorol, guaiol, and an unidentified terpene. It was observed that the fruits of ethnovarieties with different peel colors may have a similar composition, while those with the same color, but coming from different places, may have different profiles, revealing that the color of the skin is probably not indicative of a variety of gabirola, but may be a consequence of the natural variability of a species not domesticated.

Keywords: Myrtaceae. Gabirola. Ethnovarieties. NMR. Volatile compounds. Aroma. Chemometrics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fruto e polpa de gabioba	19
Figura 2 – Relação entre metabólitos e fatores externos.....	20
Figura 3 – Voláteis de aroma ativo	21
Figura 4 – Via do mevalonato	23
Figura 5 – Via do Metileritritolfosfato.....	24
Figura 6 – Variedades de terpenos.....	25
Figura 7 – Formação das variedades de terpenos.....	26
Figura 8 – Estrutura básica das furanonas.....	26
Figura 9 – Estrutura do furaneol.....	27
Figura 10 – Via do ácido chiquímico.....	28
Figura 11 – Reações de síntese de voláteis de cadeia ramificada derivados de aminoácidos.....	29
Figura 12 – Via do malonato.....	30
Figura 13 – Principais substratos das LOXs.....	31
Figura 14 – Reações de formação de voláteis pel via das LOXs a partir do ácido linolênico.....	32
Figura 15 – Reações de formação de lactonas, ésteres e cadeia curta de ácidos, álcoois e aldeídos.....	32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PFNM	Produtos florestais não madeireiros
COV	Composto orgânico volátil
RMN	Ressonância magnética nuclear
MEFS	Microextração em fase sólida
CG	Cromatógrafo gasoso
EM	Espectrometria de massas
ACP	Análise de componenetes principais
FLONAS	Florestas nacionais
MEP	Metileritritol fosfato
IPP	Difosfato de isopentila
DMAPP	Difosfato de dimetilalila
DXS	1-deoxi-D-xilulose-5-fosfato ⁷
MVA	Mevalonato
LOX	Lipoxigenases

LISTA DE SÍMBOLOS

Ppm	Partes por milhão
Ppt	Partes por trilhão
Imáx	Intensidade máxima de aroma
G	Gramas
mg	Miligramas
kg	Quilogramas
%	Percentual

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Geral	15
2.2	Específicos	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
3.1	Gabirobeira.....	16
3.2	Metabólitos primários e secundários.....	18
3.2.1	Compostos voláteis.....	19
3.2.2	Biossíntese de compostos orgânicos voláteis.....	21
3.2.2.1	<i>Derivados de carboidratos</i>	21
3.2.2.2.1	<i>Terpenos</i>	21
3.2.2.2.2	<i>Furanonas</i>	25
3.2.2.2	<i>Derivados de aminoácidos</i>	26
3.2.2.2.1	<i>Fenilpropanóides</i>	26
3.3.2.2.2	<i>Compostos de cadeia ramificada</i>	28
3.3.2.3	<i>Derivados de ácidos graxos</i>	28
3.4	Análise de metabólitos.....	32
3.5	Composição química e nutricional.....	33
4	ARTIGOS PUBLICADOS.....	35
4.1	Artigo.....	36
5	CONCLUSÕES.....	72
	REFERÊNCIAS.....	73

1 INTRODUÇÃO

Campomanesia pertence à família *Myrtaceae* e possui cerca de 30 espécies, incluindo a *Campomanesia xanthocarpa* Berg., popularmente conhecida como gabiroba ou guabiroba (PLANT LIST, 2020). É uma espécie comum nas florestas das regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil, sendo encontrada também no Uruguai, Paraguai e Argentina. Segundo produtores que vivem no entorno das FLONAS (Florestas Nacionais) em Irati (PR) e Passo Fundo (RS), a gabiroba é considerada a principal espécie local a ser estudada, uma vez que suas folhas e polpa estão relacionadas com produtos florestais não madeireiros (PFNM), os quais são importantes fonte de renda para muitas comunidades locais, contribuindo para a conservação e sustentabilidade das florestas nativas.

A gabiroba possui alto teor, na matéria seca, de compostos fenólicos (9,0 g.100 g⁻¹), ácido ascórbico (30,6 mg.100 g⁻¹) e carotenóides (305,5 mg.100 g⁻¹), sendo considerada como alimento funcional (PEREIRA et al., 2012). Embora tenha um alto valor nutricional, o fruto da *C. xanthocarpa* é pouco aproveitado pela população brasileira, pois apenas uma pequena parcela tem acesso a ele e seus derivados (SIQUEIRA; MAZON, 2018).

O estilo alimentar do indivíduo é altamente afetado pelo aroma e sabor dos produtos que possibilitam a sua sobrevivência e desenvolvimento (DERGAL, 2016). Além disso, a seleção de alimentos na sociedade contemporânea carrega significações que permeiam escolhas éticas e estéticas (BARBOSA, 2016). Nesse contexto, a aceitação ou rejeição de um alimento e sua preferência em relação a outro dependem de informações sensoriais e fatores sociais. O fruto da gabiroba possui sabor único e um agradável equilíbrio entre os gostos doce e ácido, comum a outras plantas da família *Myrtaceae* (FARIAS et al., 2020).

O sabor consiste na resposta integrada aos gostos básicos (doce, ácido, salgado, amargo e umami) e sensações como adstringência e pungência percebidas na boca, e ao aroma, produzido por diversos compostos orgânicos voláteis (OSORIO; MUÑOZ; VALPUETA, 2010). De forma prática os compostos que despertam este estímulo podem ser divididos em causadores de gosto e causadores de odor, ou ainda podem atuar das duas formas (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2004). O aroma é um dos atributos mais apreciados nas frutas, e desempenha um papel fundamental

na determinação da aceitabilidade dos produtos pelos consumidores. Mesmo considerando que frutas diferentes compartilham muitas características aromáticas, cada fruta possui um aroma distinto, sendo muito importante identificar os compostos voláteis responsáveis por seu sabor característico (EL HADI et al., 2013).

Embora a gabioba apresente alto potencial para utilização na indústria alimentícia, os dados sobre seu aroma são escassos. Vallilo et al. (2008) avaliaram os compostos voláteis de *C. xanthocarpa* colhidos no Estado de São Paulo (Brasil). Eles encontraram como principais compostos os monoterpenos α -pineno, β -pineno e o-cimeno. No entanto, Ferreira et al. (2016) avaliando os compostos voláteis da gabioba do estado do Rio Grande do Sul encontraram principalmente aldeídos e ésteres como compostos majoritários. Os autores também determinaram os compostos ativos de odor usando uma técnica de CG-olfatometria, relatando os seguintes compostos relacionados ao aroma característico da gabioba: 4-hidroxi-2,5-dimetil-2 (3*H*)-furanona, 1-penten-3-ol, hexanal, (*E,E*)-2,4-hexadienal, (*Z*)-3-hexen-1-ol, hexanoato de etila, γ -eudesmol, linalol e β -eudesmol.

Por ser ainda uma espécie silvestre, a gabioba apresenta uma grande variabilidade genética. Na região Sul do Brasil são encontradas etnovariedades que possuem variação em relação à cor da casca dos frutos, que pode ser predominantemente amarela, branca ou vermelha. O termo etnovariabilidade ou variedades primitivas, também podendo ser chamada de *landrace* ou *folk variety*, é estabelecido como processo de seleção local por parte de produtores rurais (CLEVELAND et al, 1994). Não se sabe, porém, quais diferenças esses genótipos apresentam em sua composição química, se são quimiotipos ou variedades diferentes, mesmo porque alguns produtores afirmam que o sabor é o mesmo, independente da cor da casca.

Diante desse cenário, o conhecimento da variabilidade genética dos materiais de ocorrência nativa tem um papel importante na definição de estratégias de conservação, manejo de populações naturais e também em programas de melhoramento genético. Dessa forma, a identificação de indivíduos de características de composição contrastantes gera uma base de parâmetro inicial para combinações promissoras em futuros cruzamentos.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a variabilidade existente entre etnovariedades de *Campomanesia xanthocarpa* (Mart.) O. Berg colhidas em diferentes localidades ao redor da Floresta Nacional do estado do Paraná, em relação aos metabólitos primários e aos compostos voláteis, de forma a ter um indicativo se os diferentes materiais poderiam ser considerados variedades distintas de gabioba. Para alcançá-lo foram traçados os seguintes objetivos específicos:

2.2 Específicos

1. Determinar, nos frutos de gabioba, os metabólitos primários, como aminoácidos, açúcares e ácidos orgânicos por espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C ;
2. Determinar, nos frutos de gabioba, o perfil de compostos voláteis por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM);
3. Avaliar, por quimiometria, a variabilidade entre as amostras, de forma a identificar possíveis padrões químicos entre os frutos de gabioba com casca de cores diferentes, considerando a possibilidade de serem variedades distintas;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 A gabirobeira

Nativa do Brasil (REFLORA, 2020), a *Campomanesia xanthocarpa* Berg. é da família *Myrtaceae*, o maior grupo de angiospermas, que engloba 145 gêneros e 5.970 espécies. Dentre essas, 38 espécies são do gênero *Campomanesia* (THE PLANT LIST, 2020). Muitas dessas espécies são bastante comercializadas, como a jabuticaba e pitanga, mas outras são ainda pouco exploradas, como é o caso da *C. xanthocarpa* (FERREIRA et al, 2016). Sua taxonomia pode ser classificada conforme a Tabela 1.

A espécie é também conhecida como gabiroba ou guabiroba, guavirova e guaviroba (PETRY, 2018). Os frutos de boa parte das espécies do gênero *Campomanesia* são chamados de guabiroba com alguma variante ou apenas guabiroba (LANDRUM 1986). Como exemplos têm-se *C. lundiana* (Kiaersk.) Mattos e *C. prosthecesepala* Kiaersk, conhecidas popularmente como guabiroba, e *C. macrobracteolata* Landrum sendo conhecida como gabiroba espinhuda (SIBBR, 2020). Em relação à sua distribuição geográfica, no Brasil está presente em todos os estados do Sudeste – Rio de Janeiro, São Paulo, Espírito Santo e Minas Gerais e da região Sul – Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Possíveis ocorrências da espécie são apontadas no Nordeste, representado pela Bahia, e no Centro-Oeste, nos estados de Mato Grosso do Sul, Goiás e Distrito Federal (REFLORA, 2020), estando presente em boa parte das reservas florestais (LORENZI, 2008). Também pode ser encontrada em outros países como Argentina, Paraguai, Uruguai e Bolívia (DE SOUZA et al., 2017).

Tabela 1 – Taxonomia de *Campomanesia xanthocarpa*

Reino	Plantae
Divisão	Angiospermae
Classe:	Magnoliopsida
Ordem	Myrtales
Família	Myrtaceae
Gênero	Campomanesia
Espécie	<i>Campomanesia xanthocarpa</i>

Fonte: Elaborada pelo Autor

Sua árvore, denominada como gabirobeira, é heliófita (GOGOSZ et al., 2010) e tem uma altura entre 10 e 25 m, com a parte aérea (copa) em forma arredondada e uma grande densidade de folhas verdes claras. As flores são brancas e encontradas tanto em grupos quanto de forma isolada, axilares e hermafroditas (DOS SANTOS, 2013).

A colheita dessa espécie ocorre por meios extrativistas (LORENZI, 2008; DOS SANTOS, 2013). Existem alguns impasses para o plantio que refletem no meio comercial. No trabalho desenvolvido por de Lima (2018) são enumerados alguns desses obstáculos, sendo eles: baixa taxa de germinação da semente, dificuldade de novas mudas via clonagem por motivos inerentes à família da espécie e o raso conhecimento a respeito de manejos prioritários para o desenvolvimento da planta.

No Sul do país, a gabiroba é cultivada por viveiristas. No Rio Grande do Sul são produzidas mudas de forma tímida, sem uma padronização para seu efetivo desenvolvimento (ALBUQUERQUE, 2016). A sua madeira apresenta como principais características uma grande resistência natural somada à rigidez (RACHWAL; CARVALHO; WITHERS, 2007). Em relação à sua anatomia, possui porosidade difusa, fibras libriformes, vasos arredondados e isolados (VIEIRA et al., 2019). Esses atributos permitem a elaboração de diversos produtos, como carvão (SECCHI et al., 2017), instrumentos musicais e lenha (GOMES et al., 2007).

A gabirobeira é muito usada no reflorestamento de zonas que sofreram desmatamento (VALLILO et al., 2008; ALBUQUERQUE, 2016). Além das áreas degradadas, o seu plantio também é indicado em pomares domésticos e ornamentação no ramo do paisagismo de praças e parques (LUCKMANN, 2015; ALMEIDA et al., 2000). A espécie é pouco seletiva e pode se desenvolver em solos com escassez de nutrientes. Esse fato pode ser explicado por apresentar em sua estrutura reservas de amido que são convertidos em sacarídeos de cadeias mais curtas, além de possuir uma independência fotossintética e de absorção de luz no estágio inicial do seu desenvolvimento (GOGOSZ et al., 2010). O florescimento ocorre entre os meses de setembro e outubro (LORENZI, 2008) e a colheita entre os meses de dezembro e maio (MALTA, 2011).

A gabiroba é um fruto do tipo baga, sendo doce e suculenta (PETRY, 2018) variando de 15 a 40 mm (RODRIGUES, 2017), sendo composta por 60% de polpa, 17% de casca, 16% de sementes e 7% de cálice (DOS SANTOS et al., 2013).

O fruto é arredondado, verde-amarelo, de polpa com coloração laranja forte, doce e rica em vitaminas, e são usados para fazer sucos e bebidas, sorvetes, sobremesas (SOUZA et al., 2019) ou consumidos frescos. A Figura 1 apresenta o fruto da gabirobeira.

O desenvolvimento de produtos processados da gabiropa se deve às características sensoriais do fruto. A grande variedade de frutos do cerrado apresentam um sabor *sui generis* (SILVA et al., 2008). A gabiropa possui um aroma peculiar e um harmonioso sabor que caminha entre o ácido e o doce (FARIAS et al., 2020). Há indícios de que o aroma adocicado também atrai a fauna que a utiliza na sua alimentação (GUIZILINI, 2010).

Figura 1 – Fruto e polpa de gabiropa



Fonte: Rossana Catie (A), <https://agro20.com.br/gabiropa/> (B)

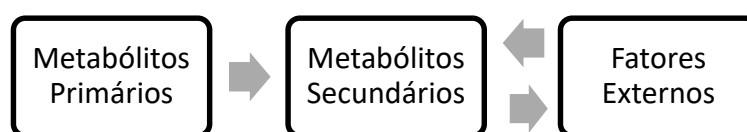
3.2 Metabólitos primários e secundários

As plantas possuem dois tipos de metabólitos: os primários e os secundários. Os metabólitos primários, como ácidos graxos, aminoácidos, açúcares e nucleotídeos, são comuns a todas as espécies vegetais e desempenham papéis fundamentais como respiração, fotossíntese e produção de hormônios, sendo indispensáveis para sua sobrevivência. Já os secundários, atuam de forma específica frente as interações com o ambiente externo (TAIZ; ZEIGER, 2013).

A partir dos primeiros, os segundos são produzidos (Figura 2) e recebem o nome de secundários por, em uma primeira análise, não estarem diretamente associadas ao seu desenvolvimento (LEITE, 2017). Eles auxiliam tanto no processo de polinização como no de proteção contra diversos fatores que causam injúrias ao

reino vegetal, sendo uma espécie de repelente natural (afastando herbívoros), combatendo o estresse hídrico, dentre outros (DE REZENDE et al., 2016). Nos processos metabólicos dos vegetais são formados vários grupos de compostos voláteis. Na estrutura das plantas, esses compostos são comumente associados aos metabólitos secundários (PEDRO; FIGUEIREDO; BARROSO, 2018). Ambos são importantes para determinar o valor nutricional dos vegetais (HOUNSOME et al., 2008).

Figura 2 – Relação entre Metabólitos e Fatores Externos



Fonte: Próprio Autor

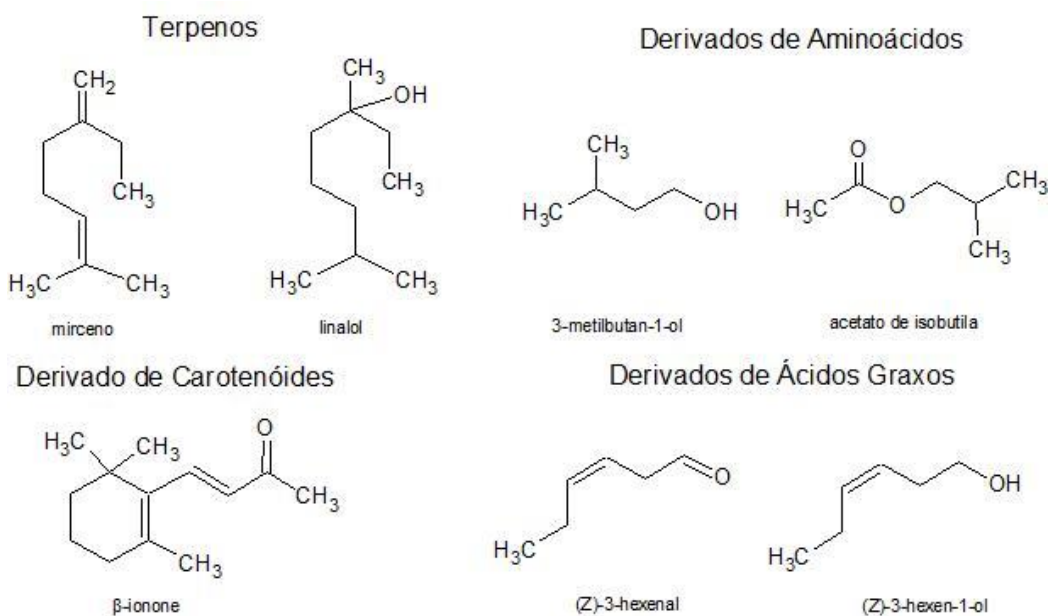
3.2.1 Compostos voláteis

Os compostos voláteis são moléculas que, em temperatura ambiente, entram em vaporização e podem contribuir para o odor/aroma dos alimentos. O aroma é uma das principais características dos frutos e são modificados durante o processo de maturação (MAGALHÃES, 2017), afetando sua qualidade sensorial (DE MOURA et al., 2020). Ele é determinado pelos vários compostos que se volatilizam, ocasionando um estímulo nos receptores olfativos (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2004). Os compostos que são olfativamente ativos, os quais de forma individual possuem aroma que remete particularmente a identidade do produto/fruto, podem ser chamados de compostos chave (EL HADI et al., 2013). Os outros COVs que atuam de forma coletiva são chamados de compostos contribuintes (SIMÕES; WASZCZYNSKYJ; WOSIACKI, 2014).

Os voláteis em vegetais podem ser de diversas classes químicas, álcoois como o (*Z*)-3-hexen-1-ol e 3-metilbutan-1-ol, ésteres como acetato de isobutila, aldeídos como o (*Z*)-3-hexanal e entre outros. O grupo dos terpenos de aroma ativo é extenso e pode ser representado por moléculas que podem possuir diversas funções orgânicas, como isopreno, mirceno, linalool, mentona, limoneno e careno, representados na FIGURA 3, que foram segmentados nos seguintes grupos: terpenos, derivados de aminoácidos e derivados de ácidos graxos, sendo exalados

por diferentes tecidos das plantas (RIFFEL; DA COSTAS, 2017). Todos esses compostos químicos, no que diz respeito às propriedades físicas, possuem alta pressão de vapor.

Figura 3– Voláteis de Aroma Ativo



Fonte: Próprio Autor

Em geral, esses compostos possuem limiar mínimo de percepção (*threshold*) o qual é variável, estando presentes em concentrações baixíssimas, da ordem de ppm e até mesmo ppt (QUEIROGA, et al 2005). A percepção olfatória pode ser dada por duas vias. A primeira é chamada de ortonasal, na qual o estímulo é dado pelos voláteis em contato com a mucosa das narinas. A segunda é denominada retronasal, na qual os COVs, em contato com a boca, são direcionados, por meio de um canal anatômico entre o palato mole e faringe, ao epitélio olfatório (HANNUM, et al. 2018). Já o gosto é percebido com o auxílio das papilas gustativas e receptoras gustativas, fazendo possível a identificação dos 5 gostos básicos: doce, salgado, azedo, amargo e umami (KIM, et al. 2004). Os compostos reponsáveis por essa percepção são chamados de causadores de gosto (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2004).

Dessa forma, fica claro a contribuição ímpar dos voláteis na composição do sabor característico de alimentos, uma vez que os compostos que acrescentam gosto só podem influenciar em relação aos 5 gostos básicos. É importante destacar

que gosto e aroma estão relacionados e um pode aumentar a intensidade do outro, como no caso de soluções de gosto doce e odor frutado (NOBLE, 1996).

3.3 Biossíntese de compostos orgânicos voláteis

Atualmente é bem estabelecido que esses compostos orgânicos voláteis (COVs) advém de processos bioquímicos específicos que ocorrem nas plantas. Em relação a biossíntese dos compostos marcadores de aroma têm-se três grupos de precursores nos frutos, sendo eles: aminoácidos, representados pelos fenilpropanóides e compostos de cadeia ramificada; carboidratos, representados pelos terpenos e furanonas, e ácidos graxos que forma uma grande variedade de voláteis (MAGALHÃES, 2017).

3.3.1 Derivados de carboidratos

3.3.1.1 Terpenos

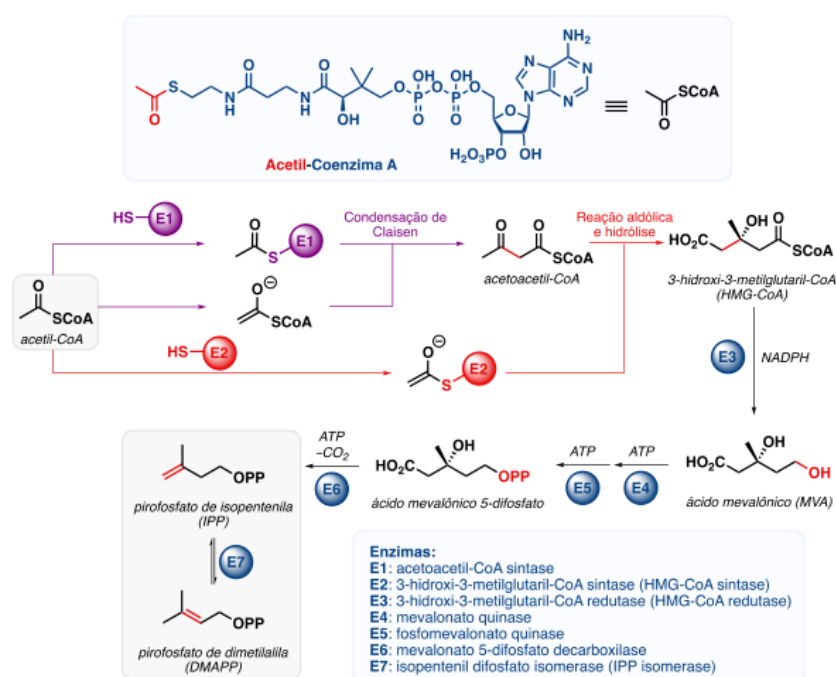
Os terpenos são alcenos biosintetizados por plantas que podem possuir diversas funções químicas, como: álcool, cetona, aldeído, fenol e entre outras. Eles possuem em comum a estrutura básica denominada isopreno (C_5H_8) (LOOMIS; CROTEAU, 2014). As moléculas de isopreno se agrupam entre si formando as variedades terpênicas existentes.

As principais rotas de formação dos isoprenos são a Rota do Mevalonato, que ocorre no citosol, e a rota do metileritritol fosfato (MEP), que ocorre nos plastídeos (DEWICK, 2009). Ambas produzem os isômeros difosfato de dimetilalila (DMAPP) e difosfato de isopentila (IPP), que por sua vez, são unidades biogênicas do isopreno (FELIPE; BICAS, 2016).

Os mecanismos que envolvem a síntese de terpenos via mevalonato, exposto na Figura 4, se inicia com 3 moléculas de Acetil-CoA. Duas dessas moléculas reagem, via condensação de Claisen, para produzir o Acetoacetil-CoA. Em seguida, a outra molécula de Acetil-CoA reage com a Acetoacetil-Coa por meio de uma reação aldólica seguida de uma hidrólise, formando o 3-hidroxi-3-metilglutaril-CoA. Esse último, sofre uma redução transformando-se em um álcool primário, ácido melavônico,

que passa por dois processos de fosforilação formando o ácido mevalônico-5-difosfato. Por último, o ácido mevalônico-5-difosfato passa pelos processos de desidratação e descarboxilação para se ter as duas unidades biogênicas do isopreno (IPP e DMAPP) (NOVAES, 2019).

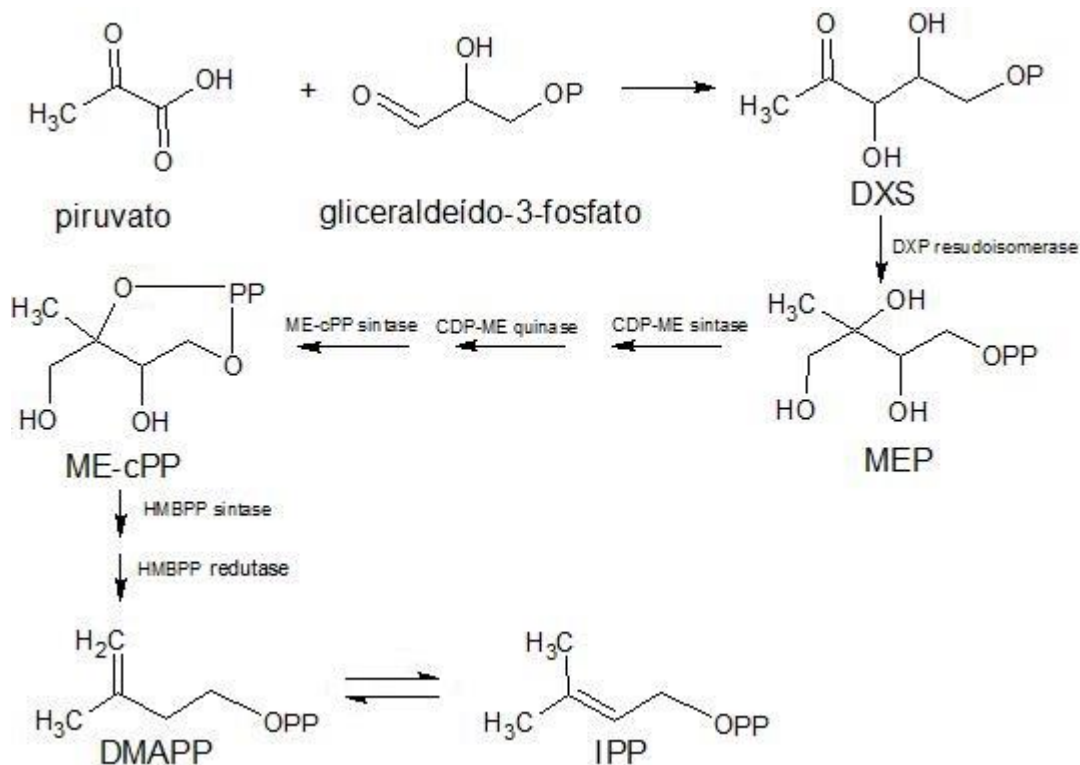
Figura 4 – Via do Mevalonato



Fonte: Novaes (2019)

Na segunda via chamada de metileritritolfosfato, ou simplesmente MEP, uma molécula de piruvato se combina com uma de gliceraldeído-3-fosfato e produzem o 1-deoxi-D-xilulose-5-fosfato (DXS). Este sofre uma redução formando o 2C-metil-D-eritritol-4-fosfato que, por ações enzimáticas, é transformado em 2C-metil-D-eritritol-2,4-ciclodifosfato. Este último é convertido em pirofosfato de isopentenila (IPP) e pirofosfato de dimetilaliala (DMAPP) (DEWICK, 2009). Em todo o processo atuam enzimas sintases ou redutases, conforme representado na Figura 5. De acordo com Santos (2019), antes se acreditava que as vias MVA e MEP não poderiam se complementar. No entanto, acrescenta-se que pode haver trocas de enzimas, substratos e IPP entre o meio citosólico e o plastídico (KAPPERS et al., 2005).

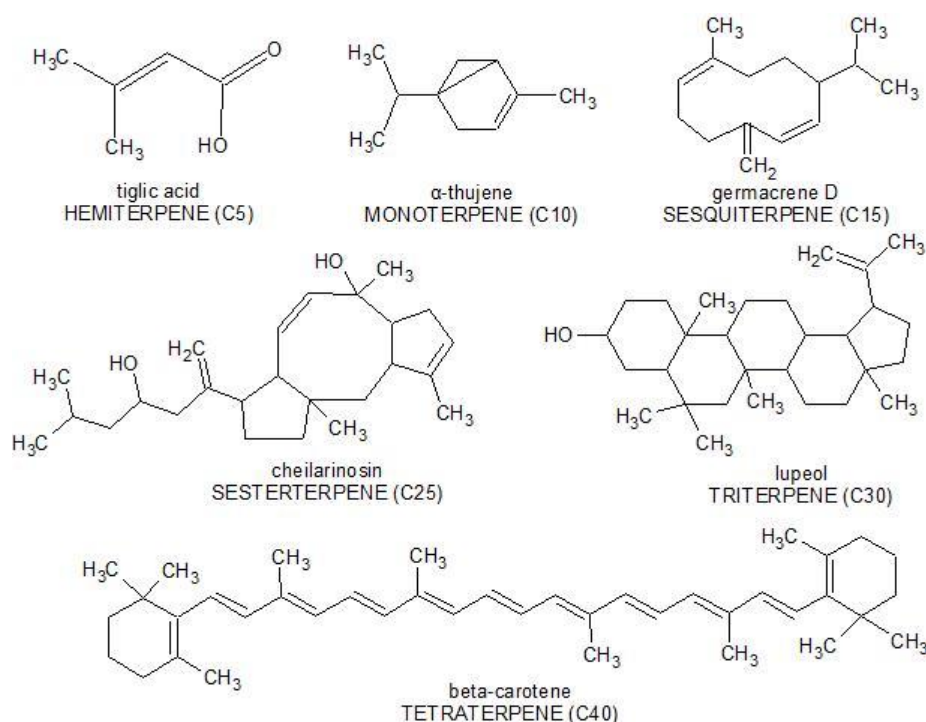
Figura 5 – Via do Metileritritolfosfato



FONTE: Próprio Autor

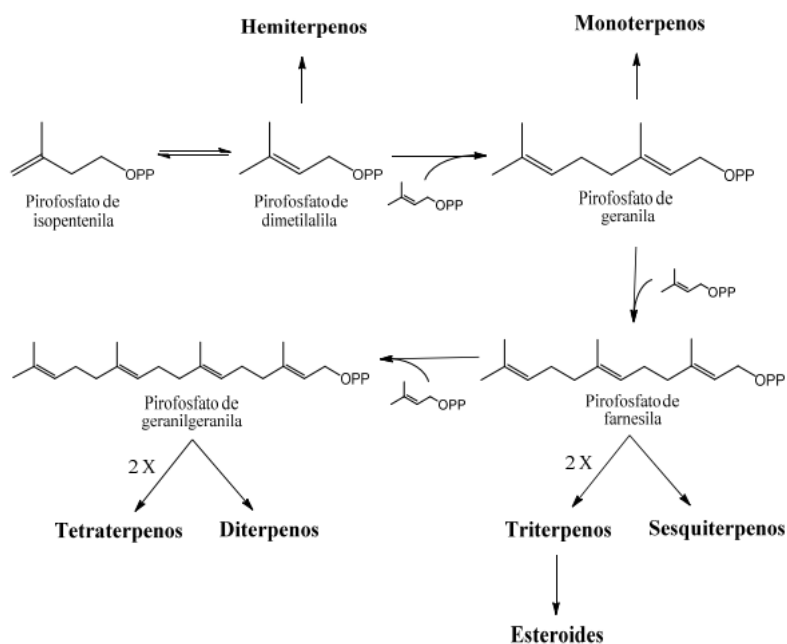
Esses alcenos resultantes do isopreno podem ser subclassificados de acordo com a quantidade de carbonos presentes em sua cadeia. Os terpenos mais simples são chamados de hemiterpenos (5C). De forma crescente têm-se monoterpenos (10C), sesquiterpenos (15C), diterpenos (20C), sesterterpenos (25C), triterpenos (30C) e tetraterpenos (40C) (GALATA; SARKER; MAHMOUD, 2014). representados na Figura 6. Os terpenos de 40 carbonos também são conhecidos como carotenoides e têm a particularidade de conferir cor aos frutos, como o licopeno que acrescenta a cor vermelha aos tomates (NIU et al, 2017). Outra particularidade é que não são substâncias voláteis, mas podem sofrer degradações fornecendo norisoprenóides (13C), mono e sesquiterpenos (GIULIANO et al, 2003).

Figura 6 – Variedades de terpenos



FONTE: Próprio Autor

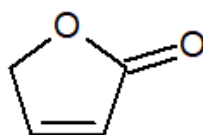
Conforme representado na Figura 7, DMAPP e IPP se incorporam de forma que ocorre uma eliminação formando o pirofosfato de geranita (10C). Ele pode reagir com outro isopreno, similarmente à primeira etapa, formando o pirofosfato de farnesila (15C). Este último, pode reagir com outra molécula igual, formando a base dos triterpenos (30C), ou pode reagir com um isopreno, formando o pirofosfato de geranylgeranila (20C). Este pode reagir com outro pirofosfato de geranylgeranila gerando a base dos tetraterpenos (40C). Todos esses pirofosfatos podem passar por processos de ciclização para a formação dos terpenos (SANTOS, 2019).

Figura 7 – Formação das variedades de terpenos

Fonte: dos Santos (2019)

3.3.1.2 Furanonas

Um outro grupo muito importante, que tem como precursor os carboidratos, são as furanonas. Elas possuem cadeia cíclica de 5 membros, estrutura com heteroátomo de oxigênio, com insaturação, conforme a estrutura básica representada na Figura 8. Uma das características estruturais dessas moléculas é a presença de carbonila que pode estar sob a forma de éster ou cetona. Esses tipos de voláteis advêm da via das pentoses fosfatos (FERNANDES, 2017).

Figura 8 – Estrutura básica das furanonas

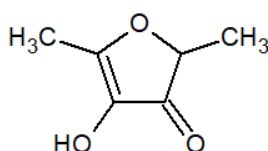
FONTE: Próprio Autor

A via das pentoses fosfato é uma das rotas alternativas de oxidação de carboidratos. Em síntese, nessa rota tem-se a oxidação e a descarboxilação da glicose-6-fosfato para formar NADPH e pentoses-fosfato com o auxílio de enzimas

específicas das pentoses-fosfato (NELSON; COX, 2018). Em relação ao processo bioquímico da degradação de carboidratos, podem ser destacadas as moléculas 3(2H)-furanonas e 2(5H)-furanonas que contribuem para o aroma de produtos (VOET et al., 2014).

Essa classe é descrita como uma das principais responsáveis pelo aroma característico do café torrado e em menor proporção no aroma do vinho representado pelo 4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona (UEKANE et al., 2013). Podendo essa última molécula, Figura 9, também conhecida como furaneol, ser encontrada em uma grande variedade de frutas e vegetais (ZHU et al., 2019).

FIGURA 9 – Estrutura do Furaneol



Fonte: Próprio Autor

3.3.2 Derivados de aminoácidos

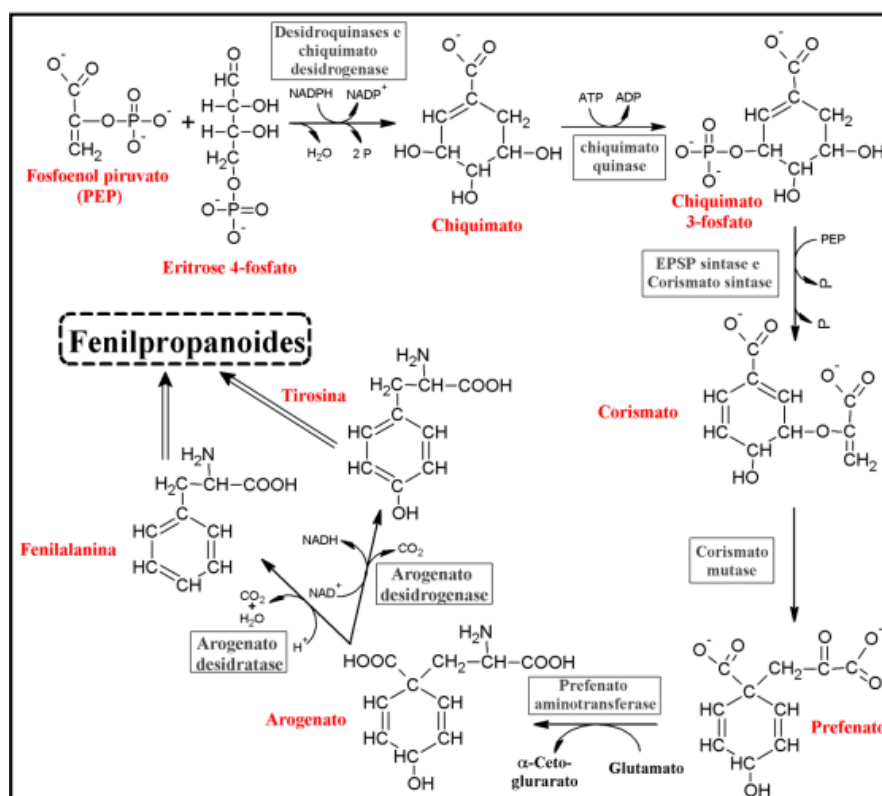
3.3.2.1 Fenilpropanóides

Os fenilpropanóides são moléculas naturais derivadas de plantas. Essas moléculas fazem parte dos metabólitos secundários e são formadas a partir da via do ácido chiquímico (PÉREZ, 2016). Estruturalmente, são compostos de estrutura C6-C3 e fazem parte do grupo dos compostos fenólicos (ANGELO; JORGE, 2007). Nesse grupo estão incluídos os compostos flavonóides e não flavonóides (FERRERA et al., 2016). Essas moléculas podem apresentar vários graus de polimerização (DE REZENDE et al., 2016). Em relação às suas contribuições olfativas, os ácidos fenólicos, não flavonóide, estão diretamente ligados à formação de fenóis voláteis (RIBÉREAU-GAYON; MAUJEAN; DUBOURDIEU, 2016).

Em relação à rota do ácido chiquímico para a formação de fenilpropanóides, Jesus (2016) propõe um esquema prático seguindo o caminho reacional proposto por Dewick (2009), conforme exposto na Figura 10. De acordo com a rota, eritrose-4-fosfato e fosfoenol piruvato reagem para formar o chiquimato

(ácido chiquímico). Este último passa por um processo de fosforilação dependente de ATP para se transformar em chiquimato-3-fosfato. O PEP é transferido para o carbono 5 do chiquimato-3-fosfato seguido de uma eliminação de ácido fosfórico formando o corismato. Este sofre um rearranjo de Claisen, em síntese, a cadeia proveniente do PEP (que estava no C5) é transferida para o carbono 1 se ligando diretamente ao anel gerando o pufenato. Por sua vez, pufenato pode sofrer um aromatização descarboxilativa para formar fenilalanina ou tirosina. Sendo essas moléculas precursoras de fenilpropanóides.

Figura 10 – Via do ácido chiquímico



FONTE: Jesus (2016)

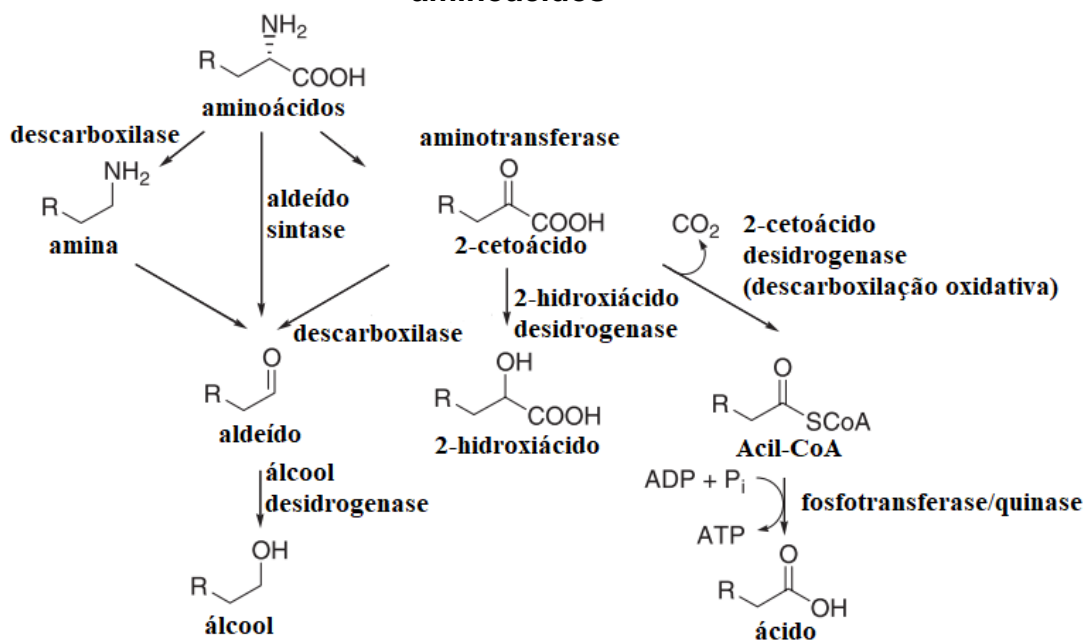
Os aminoácidos fenilalanina e tirosina podem ser convertidos em compostos voláteis com o auxílio de enzimas específicas, como fenilalanina-amoníaco-liase e tirosina-amoníaco-liase. Fenilalanina se transverte em ácido *trans*-cinâmico e tirosina, em ácido *p*-cumárico (BAYONOVE et al, 1998). A partir do ácido *trans*-cinâmico, benzenóides são formados por processos oxidativos ou dependentes de CoA (BOATRIGT et al., 2004).

3.2.2.2 Compostos de cadeia ramificada

Os compostos de cadeia ramificada são moléculas que advêm de reações secundárias da biossíntese de aminoácidos. Esses têm como característica baixa massa molecular e volatilidade elevada. As rotas reacionais em frutos que atuam na síntese desses voláteis são desconhecidas. Atualmente a via de formação é apresentada seguindo as reações que ocorrem em leveduras e bactérias (RAMBLA et al., 2014).

Nessa via, Figura 11, o aminoácido pode sofrer uma desaminação, com o auxílio da aminotransferase, para a formação do 2-cetoácido. Para essa molécula tem-se três alternativas reacionais: descarboxilação para formar aldeído, redução para resultar no 2-hidroxiácido e descarboxilação oxidativa para síntese de ácidos carboxílicos. Aldeído pode ser formado também pela ação da aldeído sintase no aminoácido, bem como, pela amina derivada da descarboxilação do aminoácido (SCHWAB et al., 2008).

Figura 11 – Reações de síntese de voláteis de cadeia ramificada derivados de aminoácidos



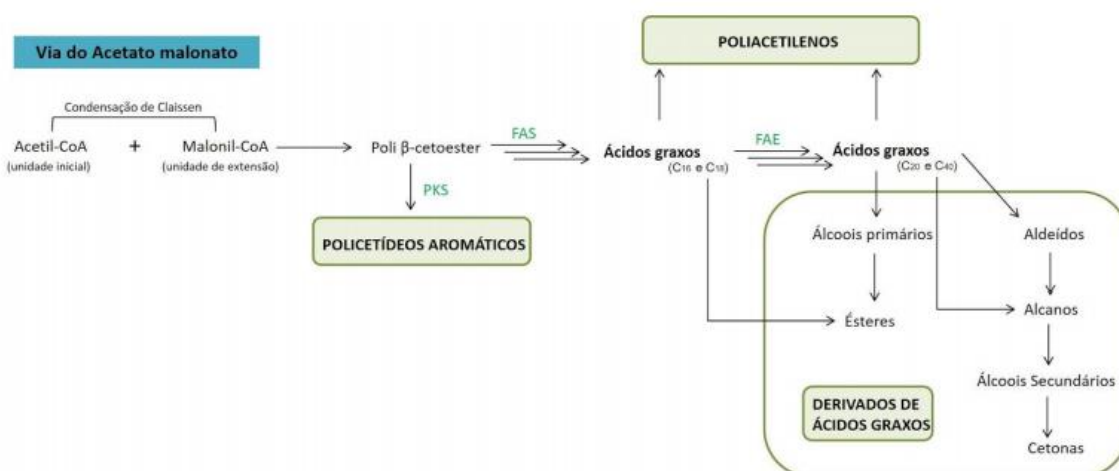
Fonte: adaptado de SCHWAB et al. (2008)

3.3.3 Derivados de ácidos graxos

Os ácidos graxos são moléculas de cadeia carbônica longa e que possuem como função orgânica o ácido carboxílico. Estão presentes no grupo dos lipídeos, nos quais estão incluídos óleos, gorduras, ceras e esteróis (GOIS et al., 2016). Podendo apresentar cadeia carbônica saturada ou insaturada. Quando de origem vegetal recebe o nomenclatura de óleos. Quando de origem de animal recebe o nome de gorduras.

Os ácidos graxos em vegetais são obtidos a partir da via do malonato que ocorre nos plastídeos, conforme representado na Figura 12. De acordo com essa rota, malonil-CoA e acetil-CoA sofrem condensação de Claisen gerando ácidos graxos com cadeia de 16 e 18 carbonos. Esses são levados ao retículo endoplasmático, onde algumas reações levarão ao aumento da cadeia carbônica gerando os ácidos graxos com cadeia entre 20 e 40 carbonos. Estes últimos são os predecessores dos derivados dos ácidos graxos (DE REZENDE et al., 2016).

FIGURA 12 – Via do Malonato



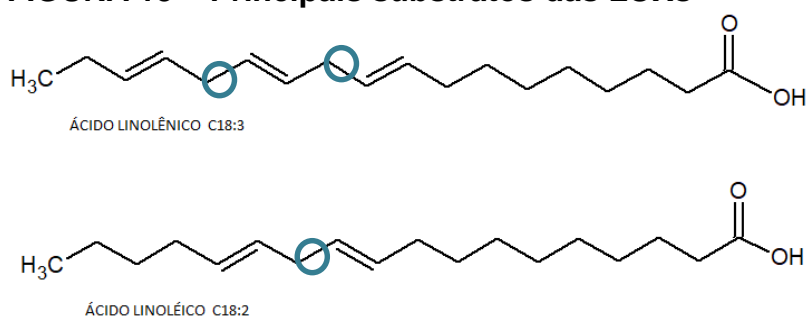
FONTE: De Rezende et al., 2016

Os COVs que derivam dos lipídeos têm sua biossíntese nas reações de α oxidação, β oxidação e pelas lipoxigenases (LOX) (SCHWAB et al., 2008). As LOXs têm como principais substratos os ácidos linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3), representados na Firura 13 (RAMBLA et al., 2014; MAGALHÃES, 2017). Existe uma grande variedade de compostos que derivam dessas rotas. Esses processos oxidativos, derivados da degradação dos ácidos linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3), formam ésteres, álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos alifáticos (RODRIGUEZ-

AMAYA, 2014).

Nessas rotas também é notado que o aumento de carbonos metilênicos favorece os processos de oxidação sendo duplicada a sua incidência. No caso, ácido linolênico, com dois carbonos metilênicos, oxida duas vezes mais rápido que o ácido linoleico que possui apenas um carbono metilênico (DAMODARAN; PARKIN, 2018). Dessa forma, fica evidente a maior participação do primeiro nesses processos degradantes de impacto no aroma.

FIGURA 13 – Principais substratos das LOXs



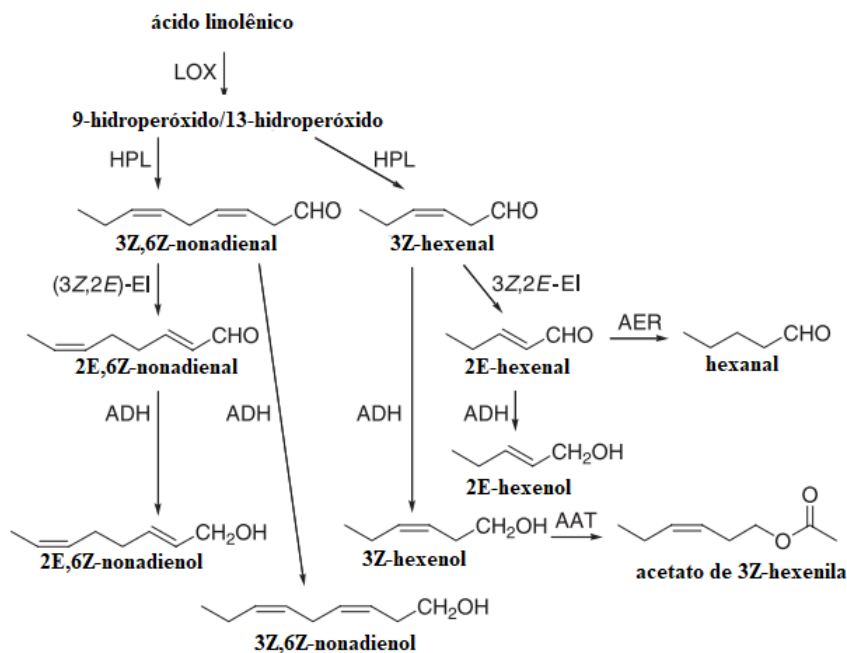
Acima: ácido linolênico. Abaixo: ácido linoleico. Indicação de carbonos metilênicos.

FONTE: Próprio Autor

Estes ácidos graxos são transformados em hidroperóxidos com o auxílio das LOXs e estão envolvidos na formação de vários aromáticos C6 e C9. Os hidroperóxidos, sofrem uma clivagem com o auxílio de outra enzima (hidroperoxidolase) e são convertidos em aldeídos (ROWAN et al., 1999). Os aldeídos resultantes do processo, se dehidrogenados, podem formar álcoois (BIANCHETTI; DIAS, 2016). Em síntese, Figura 14, os aldeídos 3Z,6Z-nonadienal e 3Z-hexenal podem ser tanto convertidos em 3Z,6Z-nonadienol e 3Z-hexenol, respectivamente, com o auxílio da álcool desidrogenase, bem como podem sofrer ações de enzimas do tipo isomerase para formar 2E,6Z-nonadienal e 2E-hexenal. Essas últimas moléculas podem também ser convertidas em álcoois com a atuação da álcool desidrogenase resultando em 2E,6Z-nonadienol e 2E-hexenol. Outras reações que podem acontecer são a conversão de 2E-hexenal em hexanol com o auxílio da alcenal óxidoreductase e a transformação de 3Z-hexenol em acetato de Z-hexenila pela enzima Acil CoA álcool transferase (SCHWAB et al., 2008).

Os compostos desse meio são apontados como contribuintes para o aroma “verde” e “refrescante” (AHARONI & LEWINSOHN, 2010). Vale lembrar que essa rota é usada pelas plantas para reserva de energia em forma de amido e ácidos graxos.

FIGURA 14 – Reações de formação de voláteis pela via das LOXs a partir do ácido linolênico

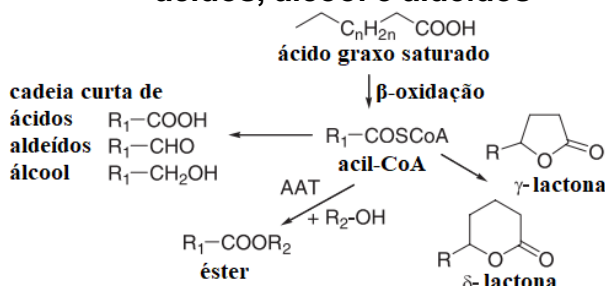


HPL: hidroperóxido liase. EI: enal isomerase. ADH: álcool desidrogenase. AER: alcenal óxido redutase. AAT: Acil CoA álcool transferase

Fonte: adaptado de SCHWAB et al. (2008)

As vias de α -oxidação e β -oxidação têm uma grande importância na produção de compostos voláteis, mas suas reações ainda não foram bem elucidadas. Sabe-se que estão envolvidos mecanismos que incluem ácidos graxos livres (C12-C18) que sofrem transformações enzimáticas para formar aldeídos. Na β -oxidação os ácidos graxos formam acil-CoAs que sofrem depleções de dois carbonos em cada ciclo. Álcoois, aldeídos, ésteres, ácidos carboxílicos de cadeia curta e lactonas são derivadas de reações, Figura 15, que ocorrem com a participação das Acil-CoAs (SCHWAB et al., 2008).

FIGURA 12 – Reações de formação de lactonas, éster e cadeias curtas de ácidos, álcool e aldeídos



Fonte: adaptado de SCHWAB et al. (2008)

3.4 Análise de metabólitos

A análise da composição do perfil químico de frutos é complexa e pode envolver diversos métodos analíticos. Acerca disso, tem-se a metabolômica, que de forma resumida, investiga as alterações dos metabólitos. A definição dessa ramo é abrangente e pode envolver análise do perfil metabólico, perfil metabólico previamente selecionado, de metabólitos excretados em condições estabelecidas ou até mesmo estudo de classificação de amostras por sua origem (CANUTO et al., 2018). Assim, diferentes metodologias podem ser utilizadas para acessar à grande complexidade metabolômica das frutas. A caracterização metabólica visa acessar perfil de metabólitos abrangente de uma espécie, sendo necessária a aplicação de ferramentas quimiométricas para melhor interpretação dos dados (FUKUSAKI, 2005; MARASCHIN et al., 2017). Existem ainda dois segmentos para a metabolômica: qualitativo e quantitativo, respectivamente, o *untargeted*, em que é feito um perfil geral/total dos metabólitos da amostra, e *targeted*, em que o estudo se volta à moléculas já estabelecidas (ABDELNUR, 2011).

Métodos cromatográficos, de espectrometria de massas (EM) e ressonância magnética nuclear (RMN) são os mais utilizados no estudo metabolômico (BADDINI; NETTO; TEIXEIRA, 2014). A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) apresenta baixo custo e alta sensibilidade para compostos voláteis. Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas apresenta alto custo e alta sensibilidade para compostos não voláteis e termoinstáveis. Por último, RMN apresenta alto custo, baixa sensibilidade e alta reprodutibilidade (MARASCHIN et al., 2017).

Em relação a análise da fração volátil pode-se destacar as técnicas de Headspace. Essas podem ser divididas em Headspace dinâmico e estático. No modo dinâmico borbulha-se um gás inerte na amostra, logo após, uma armadilha (trap) fica responsável pela captação dos voláteis. Já no modo estático, a amostra é disposta em uma recipiente hermeticamente fechado e, após o equilíbrio termodinâmico dos COVS são captados do headspace (FREIRE; BOTTOLI; REYS, 2008) e analisados diretamente no CG, cabe salientar que essa técnica se limita a aquisição dos voláteis majoritários. Entretanto, a microextração em fase sólida (MEFS), podendo ser utilizada também no headspace estático, tem sido utilizada para a pré-concentração dos COVs. As suas características incluem baixo custo, simplicidade e rapidez na

análise. Para esse propósito é utilizada uma fibra, que pode ter diferentes fases estacionárias e espessura variada, para a captação de voláteis no headspace. Esse método pode ser dividido em duas etapas: partição dos compostos e no injetor do cromatógrafo (FRANCO; JANZANTTI, 2004; MATA, et al., 2004).

3.5 Composição química e nutricional da gabioba

A composição química da gabioba tem sido alvo de estudos que comprovam a sua propriedade funcional. Em relação aos seus metabólitos primários, que são primordiais à manutenção da espécie, têm-se proteínas (1,0 g.100 g⁻¹), gorduras (0,7 a 1,9 g.100 g⁻¹), carboidratos (2,8 a 8,9 g.100 g⁻¹), fibra alimentar (1,7 a 6,3 g.100 g⁻¹) e alguns sais minerais podem ser destacados como potássio (2084 mg.kg⁻¹), fósforo (149 mg.kg⁻¹), ferro (6,4 mg.kg⁻¹), magnésio (135 mg.kg⁻¹) e ferro (6,4 mg.kg⁻¹) (VALLILO et al., 2008; PEREIRA et al., 2012).

A regulação dos metabólitos primários e nutrientes é interligada e fundamental para que as espécies sobrevivam e tenham as suas capacidades fisiológicas preservadas. Nessa esfera há os micronutrientes (Cu, Fe, Ni, Zn, B, Cl, Mo e Mn), que são aproveitados em baixas concentrações, e os macronutrientes (S, Ca, Mg, P, K, N), sendo aqueles utilizados em maiores concentrações. O Nitrogênio, principalmente sob a forma de íons amônio e nitrato, deve ser destacado, já que desempenha função estrutural em alguns processos metabólicos, como biossíntese de aminoácidos, lipídeos e sacarídeos (KERBAUY, 2008).

Em relação aos seus compostos voláteis, Vallilo et al. (2008) avaliaram os compostos voláteis de *C. xanthocarpa* colhidos no Estado de São Paulo (Brasil). O óleo essencial dos frutos da espécie apresentou uma predominância de terpenos, α -pineno (15%) e β -pineno (10,5%). Já Ferreira et al. (2016), avaliando o perfil volátil (HS-SPME) do suco obtido da gabioba do estado do Rio Grande do Sul, encontraram principalmente aldeídos -(23,8% do total de área) e ésteres (21,3%), como compostos majoritários. Os autores também determinaram os compostos ativos de odor usando uma técnica GC-olfactométrica, relatando os seguintes compostos como importantes para o aroma característico da gabioba: 4-hidroxi-2,5-dimetil-2 (3H)-furanona, 1-penten-3-ol, hexanal, (E, E)-2,4-hexadienal, (Z)-3-hexen-1-ol, hexanoato de etila, γ -eudesmol, linalol e β -eudesmol. Um estudo com óleos essenciais de diferentes

genótipos de gabirola foi avaliado por Marin et al. (2008). Os frutos estavam localizadas na Embrapa Clima Temperado, Estado do Rio Grande do Sul, Sul do Brasil. A maioria era composta majoritariamente por compostos terpênicos, sendo 23% monoterpenos e 69% sesquiterpenos. β -caryophyllene foi o composto majoritário correspondendo a 21,8%.

As propriedades medicinais da espécie têm sido alvo de estudos. A ação terapêutica da gabirola tem sido explicada por meio da sua atividade antioxidante, amparada nos seus metabólitos secundários. De acordo com Lima et al. (2016), o fruto é uma ótima fonte de vitamina C e de outros compostos fenólicos. Esses por sua vez, estão associados ao combate dos radicais livres, que estão relacionados a diversas doenças como diabetes e problemas cardiovasculares (ZIMMERMANN; KIRSTEN, 2016). Alterações na manutenção do equilíbrio redox estão associadas a doenças neurodegenerativas, obesidade e doenças autoimunes (FIGUEROA-MÉNDEZ; RIVAS-ARANCIBIA, 2015). Adicionalmente, os compostos fenólicos também desempenham funções anticancerígenas (LESCANO et al., 2019).

Em estudo desenvolvido por Santos (2011) foi assegurado que a gabirola tem um teor de 20 vezes mais vitamina C que o normalmente detectado no suco de laranja. Essa vitamina, além de estar associada à atividade antioxidante, desempenha funções primordiais na manutenção do sistema neurológico refletindo nos processos de aprendizagem e memória (FARIAS et al., 2020).

As folhas são utilizadas na medicina tradicional brasileira contra úlcera (MARKMAN et al., 2004), febre, hipercolesteremia (SANT'ANNA et al., 2017), obesidade, doenças urinárias, diarreia, diabetes (VINAGRE et al., 2010), inflamação (KLAFKE et al., 2016), ação microbiana (CAPELETTO et al., 2016) e reumatismo (ALICE et al., 1995).

Dessa forma, a presente revisão bibliográfica abordou a ocorrência natural entre os biomas, as características morfológicas, biométricas, bem como a composição química e valor nutricional da gabirola. Adicionalmente, aspectos sensoriais relevantes foram discutidos pela caracterização química e sensorial dos metabólitos secundários, relacionando as rotas de formação dos COV. Foi portanto, evidenciado a importância dessas análises para esses frutos, existindo uma lacuna em estudos que discutam a composição química da gabirola com diferentes fenótipos, mostrando a discriminação química de suas etnovarietades, visto que,

ainda não existem esses padrões químicos estabelecidos para frutos com diferentes colorações de casca.

4 ARTIGO SUBMETIDO À REVISTA LWT

4.1 Artigo

**Chemical characterization of gabioba fruit (*Campomanesia xanthocarpa* Berg.)
ethnovarieties with occurrence in Southern Brazilian National Forest by NMR and HS-
SPME-GC-MS**

Samuel Alves Paz¹; Hilton C. R. Magalhães²; Elenilson G. Alves Filho³; Nilce V. Gramosa⁴;
Ailane S. de Freitas¹; Rossana Catie B. de Godoy⁵; Deborah S. Garruti^{2*}

¹ Postgraduate Program in Natural Sciences – State University of Ceará, Fortaleza, Ceará, Brazil

² Embrapa Tropical Agroindustry, Fortaleza, Ceará, Brazil

³ Department of Food Engineering, Federal University of Ceará, Fortaleza, Ceará, Brazil.

⁴ Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceará, Fortaleza, Ceará, Brazil.

⁵ Embrapa Forestry, Colombo, Paraná, Brazil

* Corresponding author: D. Garruti

Embrapa Tropical Agroindustry, Brazilian Agricultural Research Corporation.

E-mail address: deborah.garruti@embrapa.br

Abstract

Campomanesia xanthocarpa Berg, commonly known as gabioba, is a Brazilian botanical resource with prospects for commercial application. It is a Non-Timber Forest Product, contributing to sustainability of Native Forests. The aim of this work was to evaluate the variability among gabioba ethnovarieties in relation to volatile organic compounds (VOC) and non-volatile compounds. Fruit of different peel colors (predominantly white, yellow and red) from three locations around the National Forest in Irati, Paraná, were evaluated for primary metabolites by NMR spectroscopy (^1H and ^{13}C) and VOC by HS-SPME-GC-MS. Data were analyzed by chemometric analysis techniques. Sugars were the dominant class, regardless of the peel color, followed by organic acids and amino acids. A total of 102 VOC was detected in the samples' headspace. The chemometric analysis revealed that the main volatile compounds responsible for the variation among the fruits were α -thujene, α -pinene, β -pinene, o-cymene, γ -terpinene, α -terpinolene, nonanal, 4-terpineol, α -cubebene, α -copaene, β -caryophyllene, α -humulene, viridiflorol, guaiol, and an unidentified terpene. It was found that ethnovarieties with different peel colors may have similar compositions, while fruits with the same color, but from different locations, may have different profiles, indicating that the color of the peel probably does not indicate a botanical variety.

Keywords: *Myrtaceae*, guabioba, primary metabolites, volatile organic compounds, genotypes.

1. Introduction

Campomanesia belongs to the *Myrtaceae* family and has about 30 species, including *Campomanesia xanthocarpa* Berg., popularly known as gabioba or guabioba (Plant List, 2020). It is a common species in the forests of Southern, Southeastern, and Midwestern Brazil; and is also found in Uruguay, Paraguay, and Argentina. According to producers that live around FLONA (National Forests) in Irati (State of Paraná), and Passo Fundo (Rio Grande do Sul), in the Southern region, gabioba is considered the main local specie to be studied, since its leaves and pulp have been related to non-timber products (NTFP), important income source in many local communities, contributing for the conservation and sustainability of native forests.

The leaves are used in Brazilian traditional medicine for treating ulcer (Markman, Bacchi, & Kato, 2004), fever, hypercholesteremic (Sant'anna et al., 2017), obesity, urinary diseases, diarrhea, diabetes (Vinagre et al., 2010), inflammation (Klafke et al., 2016), microbial action (Capeletto et al., 2016), and rheumatism (Alice, Siqueira, Mentz, Silva, & José, 1995). The fruit, varying from 4 to 8 g, and 15 to 40 mm (Sanchonete, 1985), is composed by 60% of pulp, 17% of skin, 16% of seeds and 7% of calyx (Santos, Lima, Petkowicz, & Candido, 2013), and is used for making juices and beverages, ice cream and desserts, or eaten fresh (Souza, Silva, Reges, Mota, & Leonídio, 2019). It is rich in carbohydrates (8.9 g/100g), dietary fiber (6.3 g/100 g), potassium (2084 mg/kg), phosphorus (149 mg/kg), iron (6.4 mg/kg), and magnesium (135 mg/kg) (Vallilo, Moreno, de Oliveira, Lamardo, & Garbelotti, 2008). The high contents of phenolic compounds (9033 mg/100 g), ascorbic acid (313 mg/100 g), and carotenoids (305 mg/100g) are remarkable, indicating that this fruit is a functional food (Santos et al., 2013, Pereira et al., 2012).

The mature fruit has a greenish yellow peel and orange pulp, with a unique aroma and a pleasant balance between sweet and acid tastes. However, ethnovarieties can be found that vary in the color of the peel, which can be predominantly yellow, white or red. The term ethnovariety, also called landrace, primitive variety or folk variety, is the result of local selection by rural producers (Cleveland et al, 1994). It is important to know the variability among the

ethnovarieties, considering that diversity plays an important role in the establishment of conservation strategies and in the management of natural populations.

Although gabiropa presents great potential to be used in the food industry, data on its aroma is scarce. Vallilo et al. (2008) evaluated the volatile compounds of *C. xanthocarpa* harvested in the State of São Paulo (Brazil). They found monoterpenes α -pinene and β -pinene as the major compounds. However, Ferreira, Garruti, Barin, Cichoski, & Wagner (2016), analyzing gabiropa fruit from Rio Grande do Sul, found aldehydes and esters as major compounds. The authors also determined the odor-active compounds using a GC-olfactometry technique, reporting the following compounds to be important to the characteristic aroma: 4-hydroxy-2,5-dimethyl-2 (3*H*)-furanone, 1-penten-3-ol, hexanal, (*E, E*)-2,4-hexadienal, (*Z*)-3-hexen-1-ol, ethyl hexanoate, γ -eudesmol, linalool, and β -eudesmol.

Many factors affect volatile composition, including genetic inheritance, maturity, environmental conditions, postharvest handling, and storage (El Hadi, Zhang, Wu, Zhou, & Tao, 2013). The aim of this study was to evaluate the variability of chemical composition and the volatile compounds in three ethnovarieties of gabiropa occurring in different locations around the National Forest in Paraná State, generating knowledge that indicates whether the different materials could be considered as different varieties of *Campomanesia xanthocarpa* (Mart.) O. Berg.

2. Experimental

2.1 Material

Three ethnovarieties of gabiropa with different peel colors (predominantly white, yellow and red) were donated by the local communities for evaluation in the present study. The samples came from different locations in the municipality of Irati, State of Paraná, Brazil (25° 27 '56 "S, 50° 37'51"W) as follows: Inhapinhazal predominantly white (IW) and red peel (IR), Pinho de Baixo predominantly white (PBW) and yellow peel (PBY) and Coxinho predominantly white peel (CW). The fruits were harvested in 2019 at the same stage of maturation due to natural dehiscence, packaged, stored at -18 °C, and sent to Embrapa Tropical Agroindustry,

in Fortaleza-BR, by plane. For analyses, the seeds were removed from the fruits and the pulp with peels were homogenized in a domestic mixer.

2.2. Primary metabolites variability by NMR spectroscopy

All the gabiropa pulp samples were centrifuged at $2016\times g$ (6000 rpm in a 50 mm rotor, Model 80-2B Centrifuge, Edulab, Curitiba, PR, Brazil) at 24 °C for 3 min, and an aliquot of 165 μL of supernatant was mixed with 435 μL of a deuterated water (D_2O) stock solution (99.9% purity), containing 1% of sodium-3-trimethylsilyl propionate (TMSP-d_4) used as internal standard (singlet at δ 0.0) (Sucupira et al., 2017). Then, the final solutions were transferred to 5 mm NMR tubes. The NMR experiments were performed on a Bruker DRX 500 (11.7 T; 500.13 MHz to ^1H) spectrometer equipped with a 5 mm inverse detection probe with an actively shielded z-gradient at 25 °C. The data was acquired by 16 scans, in triplicate, under controlled temperature at 25 °C, using the following quantitative parameters (Malz, 2008): hard pulse calibrated to 90° (6.72 μs); acquisition time of 5.0 s and relaxation delay of 22.0 s, covering 7 times the longest T1; spectral window of 20.0 ppm with 100 k of time domain points; and pre-fixed receiver gain value set to 8 to achieve the raw free induction decay (FID) at the same intensity for all acquisitions. The spectra were processed by the exponential multiplication of the FID values by a factor of 0.3 Hz and Fourier transformation of 32 k points. Phase correction was manually performed and baseline correction was applied over the entire spectral range.

The identification of components was performed through 2D NMR methods, which were gradient correlation spectroscopy ($g\text{COSY}$), gradient heteronuclear single-quantum coherence ($g\text{HSQC}$), and gradient heteronuclear multiple bond correlation ($g\text{HMBC}$). The molecular structures, ^1H and ^{13}C chemical shifts, multiplicity, coupling constant correlations, and 2D NMR data acquisition and processing are described in Table 1. Assessments were carried out by using an open access database (www.hmdb.ca) and literature reports (Sucupira et al., 2017; Alves Filho, Silva, Teofilo, Larsen, & de Brito 2017).

2.3. Volatile compounds

Initially, in a 20 mL vial sealed with a septum covered with polytetrafluoroethylene, an aliquot of NaCl solution (30% in pure water) was added to 4 g of gabiropa pulp, previously crushed, until the final solution reached 5 mL. The volatile compounds were extracted by headspace solid phase micro extraction (HS-SPME) using a divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane (50/30 μm \times 20 mm; Supelco, Bellefonte, PA) fiber. Before extraction, the fiber was preconditioned in the injector port according to the supplier's instructions. For peak normalization, 2-octanol (40 $\mu\text{g/L}$) was used as internal standard. Sample preparation and injection into the gas chromatograph system was performed by a Combipal automatic sampler (CTC Analytics, Switzerland). The vials were incubated at 35 $^{\circ}\text{C}$ for 5 min for equilibration, then the SPME fiber was inserted into the headspace and exposed for 60 min.

The volatile compounds from the gabiropa headspace were analyzed in a gas chromatograph Agilent 7890B (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) coupled with a quadrupole mass detector (model Agilent 5977A). The analytes were thermally desorbed from the SPME fiber at 230 $^{\circ}\text{C}$ for 4 min at the injector port. Then the fiber was exposed to a SPME Fiber Cleaning and Conditioning Station for 10 min to eliminate carry-over effects. The injector port was operated in the splitless mode with the split valve kept closed for 1 min. The separation of compounds was carried out in a fused-silica capillary RTX-5 column with 30 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μm film thickness (Restek Co., Bellefonte, PA, USA). The oven temperature program started at 35 $^{\circ}\text{C}$ for 5 min, increased to 120 $^{\circ}\text{C}$ at 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, then to 230 $^{\circ}\text{C}$ at 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, and thereafter to 250 $^{\circ}\text{C}$ at 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, remaining for 5 minutes. The carrier gas was helium at a constant flow of 1 mL/min. The interface's temperature was 250 $^{\circ}\text{C}$. Ionization was performed by electron ionization mode (+70 eV), with the ion source maintained at 150 $^{\circ}\text{C}$ and scanning from 35 to 350 m/z . Identification was performed by comparison of the obtained mass spectra to those provided by the National Institute of Standards and Technology Library (NIST 1.6 MS Library, Gaithersburg, MD, USA). Additionally, the experimental linear retention index (LRI) was determined with a homologue mixture of n-alkanes ($\text{C}_8\text{--C}_{22}$) and compared with the ones reported in literature and on-line databases (NIST Chemistry

Webbook, Chemspider, and Pubchem).

2.4. Statistical analyses

For the chemometric evaluation by Principal Component Analysis, the ^1H NMR spectra were converted into American Standard Code for Information Interchange (ASCII) files for numerical matrix construction, which was imported through the PLS Toolbox™ software (version 8.6.2, Eigenvector Research Incorporated, Manson, WA USA). Moreover, algorithms for baseline correction (automatic weighted least squares, order 2), signals alignment using COW (Correlation Optimized Warping) with segment of 50 data points and a slack of 5 data points, and normalization were applied over the variables (spectra), with subsequent samples mean centering. The SVD (Singular Value Decomposition) algorithm was applied to decompose the matrix into scores and loadings, and the relevant information was obtained at the first two Principal Components (2 PC).

For the exploratory evaluation of the volatile organic composition (VOC), concerning different peel colors and sampling locations, the signal areas (integration) from each identified compound were used for numerical matrix construction. For the elaboration of the Heatmap, the data were normalized by the internal standard (2-octanol), treated on the logarithmic scale and autoscaled using Metaboanalyst 4.0 (www.metaboanalyst.ca). From the generated data, the Hierarchical Cluster Analysis (HCA) dendrograms were also obtained for the samples and for the volatile compounds. The unsupervised chemometric method by Principal Component Analysis (PCA) was also developed using the PLS Toolbox™ software. Data was autoscaled, the SVD algorithm was applied to decompose the matrix into scores and loadings, and the relevant information was obtained at the PC1 and PC2 axes.

In order to highlight the main compounds responsible for the volatile composition variability according to gabirola sampling locations and peel colors, an untargeted exploration analysis (PCA) was developed. The chromatogram region between the retention times 5.0 and 55.0 min was converted into ASCII files, and the resultant matrix was imported using the same PLS Toolbox™ software. The algorithms for baseline correction, signal shape improvement by smoothing, signals alignment using COW, and normalization to area were applied over the

variables (chromatograms) in this sequence (Alves Filho et al., 2020). Samples were mean centered to prevent interferences of chromatographic noises and small unidentified signals from affecting sampling distribution negatively.

3. Results and Discussion

The composition variability found in different ethnovarieties of gabirola (white, yellow, and red) and from different sampling locations was evaluated based on two different compound classes: primary metabolites by NMR spectroscopy and volatile organic compounds (VOC) by GC-MS. Therefore, the results are described separately according to the analytical technique.

3.1. Primary metabolites

Figure 1 illustrates a comparison among the ^1H NMR spectra from the respective gabirola fruits, with the carbinolic region related to carbinolic α -monosubstituted and α -disubstituted aliphatic protons. The ^1H NMR spectral region approximately between the chemical shifts δ 5.5 to 10.0 did not present signals and therefore, it was not shown. Table 1 presents the structures, ^1H and ^{13}C chemical shifts, multiplicity, correlations, and constant coupling of the compounds identified in the gabirola samples. Assessments were carried out using an open access database (www.hmdb.ca) and literature reports (Sucupira et al., 2017; Alves Filho et al., 2017).

It was observed that sugars (glucose and fructose) constitute the main class of compounds in the composition of gabirola, regardless of the color of the fruit peel, followed by malic acid. Other compounds, such as the amino acids alanine and proline, and acetic and succinic organic acids were detected to a lesser extent. Choline and ethanol, which are not primary metabolites, were also found in small amounts. It is important to note that ethanol was not a degradation product during sample preparation and analysis, since a simple and rapid treatment was developed for ^1H NMR acquisitions: direct insertion of 165 μL of each gabirola pulp into the tube of NMR without complex pretreatments (centrifugation only). However, ethanol can be the result of an incipient fermentation that occurs in the fruit in spots where the

delicate skin is accidentally removed during harvesting, handling and transportation.

To detect the composition tendencies of gabiroba samples, based on experimental design, an exploratory chemometric analysis by PCA (Principal Component Analysis) was developed from the respective ^1H NMR dataset. Figure 2 illustrates the PC1 \times PC2 scores (a) and loadings (b) coordinate systems, which retained 67% of the total variance. The gabiroba fruits PBW, CW and IR showed a positive correlation (Figure 2a) by the higher amounts of glucose, fructose, choline and alanine (Figure 2b). However, white fruits from Inhapinhazal showed lower amounts of sugars than the other three samples. On the other hand, PBW expressed higher amounts of malic acid, showing the opposite behavior among the identified compounds of gabiroba fruits.

3.2. Volatile organic compounds

Volatile compounds detected in the pulp of gabiroba with different peel colors and from different sampling locations are shown in Table 2, with their respective parameters. A semi-quantitative concentration was calculated in relation to the internal standard. From a total of 102 compounds, terpenes were the major chemical class (23 monoterpenes, 50 sesquiterpenes, and 7 non-identified), being equivalent to 78% of the volatile profile, followed by esters (8%), aldehydes (5%), alcohols (4%), hydrocarbons (3%), and ketones (2%).

The volatile composition varied among fruits, with 25 compounds being reported in only one or two samples. Red and yellow fruits showed the lowest number of compounds (60 to 67), while in the white fruits 77 to 87 volatiles were detected. The similarities among gabiroba profiles was due to the presence of 2 aldehydes (hexanal and (*E*)-2-hexenal), 2 alcohols (1-hexanol and (*E*)-2-hexenol), 10 monoterpenes (α - and β -pinene, β -myrcene, 4-carene, o-cymene, (*E*)- β -ocimene, β -linalool, γ -terpinene, α -terpineol and β -cyclocitral), and 18 sesquiterpenes (δ - and β -elemene, α -ylangene, α -copaene, β - and α -caryophyllene, alloaromadendrene, α -amorphene, α - and δ -cadinene, cubenene, viridiflorol, spathulenol, cubenol, agarospirol, γ -eudesmol, δ - and τ -cadinol), which were present in all the evaluated materials.

The sesquiterpene group comprised the major compounds in the gabioba volatile profile, such as β -caryophyllene, α -humulene (α -caryophyllene), γ -gurjunene, β -elemene, δ -cadinene, α -copaene, and a terpene NI (70). Among the monoterpene compounds, linalool, α -pinene, β -pinene, and limonene were the most abundant. The identification of a wide variety of chemical species with eudesmane skeleton is highlighted in Table 2: β -eudesmene (57), eudesma-3,7(11)-diene (77), rosifoliol (88, isomer of eudesm-5-en-11-ol), eudesm-6-en-4-ol (89), γ -eudesmol (93), β -eudesmol (98), α -eudesmol (99), and eudesm-7(11)-en-4-ol (100).

Terpenoids have shown to play important roles in ecological interactions within forested ecosystems, including the defense against natural enemies (Erbilgin, Powell, & Raffa, 2003), and may have positive effects on the inhibition of tumor cell proliferation (Pudelek et al., 2019), as well as on β -thalassemia and sickle cell anemia (Feriotto et al., 2018). The biosynthesis of terpenes in plant tissues is associated with the isoprenoid pathway (Tholl, 2015). The main formation routes of these compounds are the mevalonate route, which occurs in the cytosol, and the methylerythritol phosphate (MEP) route, which occurs in the plastids (Dewick, 2009). Both produce dimethylallyl diphosphate (DMAPP) and isopentyl diphosphate (IPP) isomers, which, in turn, are biogenic isoprene units (Felipe & Bicas, 2016).

Terpenes are known for their therapeutic activity with several studies proving such benefit. The antidepressant action of limonene (Zhang et al., 2019), the anti-inflammatory action of linalool (Peana et al., 2002) and α -humulene (Fernandes et al., 2007), the ability to fight cancer, such as β -caryophyllene (Dahham et al., 2015) and 4-terpineol (Shapira, Pleban, Kazanov, Tirosh, & Arber, 2016), the gastroprotective action of eucalyptol (Caldas et al., 2015), and the antimicrobial ability of sesquiterpene spathulenol (Nascimento et al., 2018) were some of the properties identified.

The predominance of terpenes has also been reported in the essential oil of *C. xanthocarpa* in distinct ripening stages and in different sizes of the fruits collected in the State Forest of Assis, municipality of Assis, State of São Paulo, Brazil, with α -pinene (15.0%) and β -pinene (10.5%) being the major compounds (Vallilo et al., 2008). A study on essential oils of different gabioba genotypes was evaluated by Marin et al. (2008). The plants were located at

Embrapa Clima Temperado, State of Rio Grande do Sul, Southern Brazil. The majority was mostly composed of terpenic compounds, being 23% monoterpenes and 69% sesquiterpenes, with caryophyllenes accounting for 22%. Ferreira et al. (2016) investigated the key-odor compounds in gabioba fruits grown in the same Brazilian State, but in another region (Tuparendi municipality), near the border with Argentina. The fraction evaluated was the pulp, differentiating itself from the present work, due to the removal of the peels in the preparation of the samples. The volatile profile was quite different. Although terpenes and esters were predominant in number of compounds, the most abundant classes were alcohol (33% of total area), aldehydes (24%), and esters (21%), with a large amount of C6 compounds. The major compounds identified were (*E*)-2-hexenal, ethanol, ethyl hexanoate, hexanal, ethyl butanoate, hexanoic acid, 1-hexanol, and (*E*)-2-hexen-1-ol. Among terpenes, only linalool and α -terpineol were present in greater quantities. However, the class of terpenes presented 12 odoriferous compounds detected by the Osme GC-olfactometry technique, with a total area of 23.9% of the gabioba's aromagram, contributing mainly to odors identified as woody and floral.

Terpenic compounds also predominate in the volatile fraction of other species of *Myrtaceae* family. Six accessions of uvaia (*Eugenia pyriformis* Cambess) showed 46.5% of terpenes in number of compounds, however, esters like hexyl butanoate, octyl butanoate and octyl isobutanoate were the major compounds in most of the accessions (da Silva et al., 2019). Among uvaia's terpenoids, 9 monoterpenes and 21 sesquiterpenes were also detected in the gabioba samples from the present study. Pitanga (*Eugenia uniflora* L.) showed high concentrations of terpenes (75.3%), with (*Z*)-ocimene and other substances with ocimene skeleton as the main compounds (Oliveira, Lopes, Cabral, & Eberlin, 2006). Terpenes counted for 81.5% in the total volatile composition of different species of jaboticaba (*Plinia jaboticaba*, *P. cauliflora*, *P. phitrantha*, and *P. cauliflora*), with β -cubebene as the major compound in almost all species (Freitas et al., 2020). *Myrcianthes cisplatensis* Cambess, known as myrtle, showed a predominance of oxygenated sesquiterpenes, with spatulenol (28.9%) being the major compound; *M. gigantea* D. Legrand (araçá-do-mato) showed a high incidence of oxygenated monoterpenes, with 29.8% of 1,8-cineole (eucalyptol); and *M. pungens* O. Berg

(guabijú) had sesquiterpene hydrocarbons as the main group, with β -caryophyllene (10.1%) as the major component in the volatile profile (Apel, Sobral, & Henriques, 2006).

In this study, esters composed the second most abundant group in the gabiroba volatile profile, with a predominance of normal chain aliphatic compounds, with the exception of 3-methylbutyl butanoate (31) and methyl salicylate (41). The main compounds of this class, for the gabiroba volatile profile, were ethyl butanoate (2), (*E*)-ethyl-2-butenate (3), and methyl salicylate (41). Aliphatic chain esters, with or without unsaturation, originate in the oxidation of lipids, which occurs through three independent processes: α -oxidation, β -oxidation, and via the lipoxygenases (LOX) (Schwab, Davidovich-Rikanati, & Lewinsohn, 2008). LOX has linoleic and linolenic acids as its main substrates (Rambla, Tikunov, Monforte, Bovy, & Granell, 2014). The volatile branched-chain esters are derived from the amino acid pathway, reactions that are not yet well elucidated (Liu, Nauta, Francke, & Siezen, 2008). The mechanism begins with the deamination or transamination of the amino acid, sequentially forming the corresponding aldehydes and alcohols. The alcohols undergo the action of alcohol acyltransferase (AAT) to form the corresponding esters (Dudareva, Klempien, Muhlemann, & Kaplan, 2013).

In Figure 3, the heatmap shows the abundance difference of the 102 volatile compounds distributed in the five gabiroba samples and also the results of HCA for samples (clusters in columns) and compounds (clusters in rows). Most of the volatile compounds were observed to vary in their abundance among different samples, and more than half of the compounds were notably different among more than three samples. However, the heatmap is not based on significant differences and the HAC allowed the formation of two clusters of samples (A and B).

The samples CW and PBW formed Cluster A, due to the similarities in the low abundance of Cluster 1 compounds, and the higher abundance of compounds present in clusters 2, 5 and 6. Cluster B, represented by Inhapihazal locality (IW and IR) and BPY, showed, in an overview, an opposite profile, presenting higher abundance of compounds from Cluster 1 and lower abundance of compounds from Clusters 5 and 6.

Cluster 1 was formed predominantly by terpenes, the majority class of volatile

compounds in gabioba fruits, with about 60% monoterpenes and 37% sesquiterpenes. It should be noted that the PBW sample showed the lowest abundance of these important aroma compounds. Volatiles from Cluster 2 were terpenes safranal (42), isoaromadendrene epoxide (84), α -cubebene (48), α -gurjunene (55), terpene NI (70), β -eudesmol (98) and α -eudesmol (99), in addition to the ethyl butanoate (2) and (*E*)-ethyl-2-butenolate (3) esters and the 6-methyl-5-hepten-2-one (16). Those compounds showed similar abundance in most of the gabioba samples, excepting the IR, which stood out for the lower intensity of all compounds in Cluster 2.

The third group of volatiles presents a distinction between samples from the same cluster. In Cluster A, with only white peel fruits, the samples from Coxinho showed lower abundance for sesquiterpenes 53, 58, 62, 66, 65, 71, 94 and 96, and higher abundance for monoterpenes 36, 37 and 45 than the samples from Pinho de Baixo. In Cluster B, the IR and PBY samples showed lower intensity for most compounds in Cluster 3 than IW, including styrene (8) and ethyl octanoate (43). However, it is worth mentioning that low intensity of styrene and ethyl octanoate can be a positive characteristic, since high concentrations these compounds can confer unpleasant odor notes such as 'plastic' and 'waxy', respectively, masking some desirable notes of the fruit's aroma (Mosciano, 1997; Garruti, Franco, da Silva, Janzantti, & Alves, 2006).

The compounds belonging to Cluster 4 were more homogeneous in Cluster A but showed great variation among samples in Cluster B. In the latter, the compounds showed lower intensity in sample IW, especially for sesquiterpenes 89 (eudesm-6-en-4-ol), 91 (ledene oxide II), and 95 (cedrenol); in addition to hydrocarbon 2-methyl-6-methylene-2-octene (18) and aldehyde nonanal (35).

Cluster 5 was decisive in the agglomeration of the samples, since all the compounds showed high abundance in both samples of Cluster A (PBW and CW) and low abundance in the samples of Cluster B. The compounds of Cluster 5 were representatives of different chemical classes: esters methyl hexanoate (11) and (*E*)-ethyl-2-hexenoate (28); terpenes globulol (82), β -caryophyllene oxide (78), β -germacrene (79) and a non-identified terpene (46);

alcohol (E)-3-hexen-1-ol (5) and aldehyde heptanal (9).

The profile of Cluster 6 varied in almost all samples, being similar only between PBW and IW. These compounds showed lower abundance in the PBY sample and higher intensity in CW, mainly for compounds 26 (2-ethyl-1-hexanol) and 61 (alloaromadendrene), capable of contribute with sweet and woody odor notes to the fruit, respectively (Burdock, 2005; El-Sayed, 2019).

Observing the large number of terpenes capable of positively influence the fruit's aroma and considering the heatmap analysis alone, it is possible to estimate a stronger aromatic intensity in the gabirola fruits with white peel from Coxinho locality, since most compounds are present on higher abundance, with few compounds with extremely low intensities. However, in order to compare the volatile profile and its sensory importance in each fruit, it is necessary to directly determine the odor impact of each compound using gas chromatography-olfactometry (GC-O) techniques and correlate to whole aroma perception of each sample through sensory analysis (Zellner, Dugo, Dugo, & Mondello, 2008). The combination of volatiles often promotes distinctive aromatic characteristics in each fruit. Other times this combination is not so relevant, because odorous compounds of great impact, which alone resemble the characteristic aroma of the fruit, can be in high concentration, above its threshold, in all varieties. Therefore, the difference will depend not only on the variety and combination of volatiles, but on their concentration and on the perception threshold (Tucker, 1993; El Hadi et al., 2013).

Nevertheless, focusing on key compounds described by Ferreira et al. (2016) for the gabirola aroma it is possible to highlight some compounds using its concentrations (Table 1). Hexanol (1; green, leafy) was present with high concentrations in IR (36.66 µg/L), followed by CW (29.74 µg/L) and PBY (15.04 µg/L). In the IW (5.26 µg/L) and PBW (13.77 µg/L) samples, they showed lower concentrations. The IW and PBY samples showed high concentrations of linalool (34; floral, citrus and sweet), respectively, 301.18 and 760.60 µg/L. The PBY sample stood out for being the richest in γ -eudesmol (93; burnt, wood), while IR showed absence of the key compound β -eudesmol (98; tea, wood and green).

Due to the elevated number of compounds in gabirola pulps from three different ethnovarieties (different peel colors) and three different sampling locations, an unsupervised statistical method by PCA was developed on the signals area to explore the VOC variability on the pulps. Figure 4 illustrates the PC1 × PC2 scores (a) and loadings (b) coordinate systems, which retained 60.3% of the total variance. PCA results corroborate with previous clustering analysis (Figure 3). Gabirola samples from Inhapinhazal (IW and IR) and Pinho de Baixo (yellow) clustered due to the relatively high amounts of most monoterpenes, including important odoriferous compounds identified in gabirola fruits by Ferreira et al. (2016) using the GC-Olfactometry technique, such as eucalyptol (25), described as mint and fresh odor, and β -linalool (34), described as floral, citric, and sweet. In addition, these samples showed higher amounts of some sesquiterpenes: aromadendr-1-ene (58), α -humulene (60), eudesma-3,7(11)-diene (77), viridiflorol (80), guaiol (87), and β -santalol (101). It is important to point out that the distance of the variables (compounds) from the center of the graph (coordinates 0,0) is causally related to their capacity to discriminate the gabirola samples.

White gabirola fruits from Pinho de Baixo and Coxinho locations were plotted at positive scores of PC1 by the concomitant higher amounts of all the remaining VOC. Particularly, fruits from Pinho de Baixo showed negative scores of PC2 (green) by high levels of 1-hexanol (7), styrene (8), heptanal aldehydes (9), benzaldehyde (14); and nonanal (35), methyl hexanoate ester (11), hexyl acetate (22), (E)-ethyl-2-hexenoate (28); and ethyl octanoate (43), monoterpene-phorone (27); and sesquiterpenes α -cubebene (48), β -cubebene (53), α -gurjunene (55), β -karyophyllene (56), bicyclicsesquifelandreno (62), germacrene D (65), γ -muurolene (66), β -cadinene (72), δ -cadinene (74), cubenene (75), β -germacrene (79), isoaromadendrene epoxide (84), gleenol (86), cubenol (90), agarospirol (92), γ -eudesmol (93), β -eudesmol (98), α -eudesmol (99), τ -cadinol (96), δ -cadinol (97); and bulnesol (102), in addition to 3 unidentified terpenes (70, 71, 81 and 94). Among these compounds, β -cubebene, bicyclicsesquifelandreno, germacrene D, γ -muurolene and β -cadinene were not detected in CW, and γ -eudesmol and β -eudesmol are particularly important for the characteristic aroma of gabirola, presenting and notes of woody odor (Ferreira et al, 2016).

The CW showed a high amount of various odorous compounds from gabirola (Ferreira et al., 2016): hexanal (1, green, leafy), ethyl butanoate (2, sweet, fruity), (*E*)-3-hexen-1-ol (5, green), 2-ethyl-1-hexanol (26, ethereal, sweet), (*Z*)-linalol oxide (32, floral, sweet) and β -caryophyllene oxide (78, ethereal, candy). Especially important to differentiate the white fruits from these two locations were the β -thujene monoterpenes (13) and (*Z*)-linalol oxide (32), together with the isolated sesquiterpenes (52), δ -guaiene (64), α -muurolene (67), γ -cadinene (73) and ledol (85), which were not detected in the white fruits of Pinho de Baixo. Most of the remaining compounds, which characterize the volatile profile of CW gabirola, were sesquiterpenes.

Despite all the VOC variations detected on gabirola fruits based on the sampling location, these PCA results (Figure 4) presented high dataset complexity because of the elevated number of highlighted compounds, since the autoscaling pretreatment applied on data (mean-centering with subsequent variance scaling) provided the same strength to the variables (compounds) on modeling (Beebe, Pell, & Seasholtz, 1998). Therefore, to highlight the VOC in each gabirola ethnovariety, based on the sampling location, an untargeted PCA evaluation was developed considering the whole chromatogram data between 5.0 and 55.0 min, which resulted in a numerical matrix with a dimensionality of 117,690 data points (7,846 variables in each one of the 15 chromatograms). Unlike the aforementioned PCA related to the signals area, the chromatogram normalization, carried out before the mean-centering processing, emphasized the relevant compounds in each gabirola sample from each location. Figure 5 illustrates the PCA results with the scores coordinate system (a) and the relevant loadings for gabirola fruit discrimination (b), which retained 62,5% of the total variance.

PC1 was the main axis related to the discrimination of gabirola fruits (43.9%), with samples of PBW and PBY, strongly correlated, and IW, grouped due to the relevant amounts of α -tujeno (10), α -pinene (12), β -pinene (15), *o*-cymene (23), γ -terpinene (30), α -terpinolene (33), nonanal (35), 4-terpineol (38), α -cubebene (48), α -copaene (51), β -caryophyllene (56), α -humulene (60), viridiflorol (80) and guaiol (87). On the other hand, the IR and CW samples were also grouped due to the high amounts of NI terpene (71). In addition, the fruits of IW

showed a greater distance from those of Pinho de Baixo due to the higher levels of monoterpenes and nonanal in the white gabirola of Inhapihazal, and higher levels of sesquiterpenes α -cubebeno, α -copaeno, β -caryophyllene and α -humulene in Pinho de Baixo fruits.

All the multivariate statistical results arising from the gabirola volatile profile variability, achieved by the targeted (signals areas) and untargeted (chromatograms full data) analyses, were corroborative and complementary, according to the sampling locations, stressing the necessity to apply different statistical approaches to properly explore the experimental purpose.

4. Conclusions

Among the trends observed in the sample set, it was verified that the ethnovarieties with different peel colors may have similar composition, whereas fruits with the same color but coming from different locations may have very different profiles, indicating that the color of the peel is not indicative of a real variety, but is probably a consequence of the natural variability of a non-domesticated species.

In addition, the results showed the need to use different analytical techniques (GC-MS and NMR) and different multivariate statistical approaches to achieve the collection of comprehensive and complete information from those complex matrices.

Acknowledgements

The authors thank Embrapa Tropical Agroindustry, Embrapa Forests and the State University of Ceará.

Funding sources

This work was supported by Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária **(Brazilian Agricultural Research Corporation)**.

Declarations of interest: none.

Figure captions

Figure 1. Comparison among the ^1H NMR spectra from each type of gabiropa pulp: a) white peel at Coxinho; b) red peel at Inhapihazal; c) white peel at Pinho de Baixo; d) white peel at Inhapihazal; and e) yellow peel at Pinho de Baixo.

Figure 2. PCA results of the primary metabolites ^1H NMR dataset of gabiropa fruits with different peel colors and from different sampling locations: (a) PC1 \times PC2 scores coordinate system of gabiropa samples; (b) respective loadings plotted in line form.

Figure 3. Heatmap with Hierarchical Clustering Analysis of the volatiles of gabiropa pulp. a: Cluster A: Pinho de Baixo white (PBW) and Coxinho white (CW) samples. Cluster B: Inhapihazal white (IW), Pinho de Baixo yellow (PBY) and Inhapihazal red (IR). Clusters 1 to 6: Volatile compounds.

Figure 4. PCA results of volatile organic compounds (area counts) of gabiropa fruits with different peel colors and from different sampling locations: a) PC1 \times PC2 scores coordinate system of gabiropa samples; b) respective loadings (PC1 \times PC2), where the compound numbers are referred to in Table 2.

Figure 5. PC1 \times PC2 scores coordinate system (a), and respective loadings plotted in line form (b) of the volatile organic compounds (chromatograms full data) of gabiropa fruits with different peel colors and from different sampling locations. Compounds numbering are referred to in Table 2.

References

- Alice, C. B., Siqueira, N. C. S., Mentz, L. A., Silva, G. A. B., & José, K. F. D. (1995). *Plantas medicinais de uso popular: atlas farmacognóstico*. Canoas: ULBRA.
- Alves Filho, E. G., Silva, L. M. A., Wurlitzer N. J., Fernandes, F. A. N., Fonteles, T. V., Rodrigues, S., & de Brito, E. S. (2020). An integrated analytical approach based on NMR, LC–MS and GC–MS to evaluate thermal and non-thermal processing of cashew apple juice. *Food chemistry*, 309, 125761. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125761>.
- Alves Filho, E. G., Silva, L. M., Teofilo, E. M., Larsen, F. H., & de Brito, E. S. (2017). 1H NMR spectra dataset and solid-state NMR data of cowpea (*Vigna unguiculata*). *Data in brief*, 11, 136-146. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2017.01.013>.
- Apel, M. A., Sobral, M., & Henriques, A. T. (2006). Composição química do óleo volátil de *Myrcianthes* nativas da região sul do Brasil. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 16, 402-407. <https://doi.org/10.1590/S0102-695X2006000300019>.
- Beebe, K. R., Pell, R. J., & Seasholtz, M. B. (1998). *Chemometrics: a practical guide*. (1st ed.). Wiley.
- Burdock, G.A. (2005). *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients* (5th ed.). CRC Press.
- Caldas, G. F. R., Oliveira, A. R. S., Araújo, A. V., Lafayette, S. S. L., Albuquerque, G. S., Silva-Neto, J. C., Costa-Silva, J. H., Ferreira, F., da Costa, J. G. M., & Wanderley, A. G. (2015). Gastroprotective mechanisms of the monoterpene 1, 8-cineole (eucalyptol). *PLoS One*, 10, e0134558. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0134558>.
- Capeletto, C., Conterato, G., Scapinello, J., Rodrigues, F. S., Copini, M. S., Kuhn, F., Tres, M. V., Magro, J. D., & Oliveira, J. V. (2016). Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activity of guavirova (*Campomanesia xanthocarpa* Berg) seed extracts obtained by supercritical CO₂ and compressed n-butane. *The Journal of Supercritical Fluids*, 110, 32-38. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.12.009>.
- Cleveland, D. A., Soleri, D., Smith, S. E. 1994. Do folk crop varieties have a role in sustainable agriculture? *BioScience*, 44,740-751.
- da Silva, A. P. G., Spricigo, P. C., Purgatto, E., de Alencar, S. M., Sartori, S. F., & Jacomino, A. P. (2019). Chemical composition, nutritional value and bioactive compounds in six uvaia accessions. *Food chemistry*, 294, 547-556. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.121>.
- Dahham, S. S., Tabana, Y. M., Iqbal, M. A., Ahamed, M. B., Ezzat, M. O., Majid, A. S., & Majid, A. M. (2015). The anticancer, antioxidant and antimicrobial properties of the sesquiterpene β -

caryophyllene from the essential oil of *Aquilaria crassna*. *Molecules*, 20, 11808-11829. <https://doi.org/10.3390/molecules200711808>.

Dewick, P. M. (2009) *Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach*. (3rd ed.) Chichester: Wiley, (Chapter 5).

Nascimento, K. F., Moreira, F. M. F., Santos, J. A., Kassuya, C. A. L., Croda, J. H. R., Cardoso, C. A. L., Vieira, M.C., Ruiz, A. L. T. G., Foglo, M. A., Carvalho, J. E., & Formagio, A. S. N. (2018). Antioxidant, anti-inflammatory, antiproliferative and antimycobacterial activities of the essential oil of *Psidium guineense* Sw. and spathulenol. *Journal of ethnopharmacology*, 210, 351-358. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2017.08.030>.

Dudareva, N., Klempien, A., Muhlemann, J. K., & Kaplan, I. (2013). Biosynthesis, function and metabolic engineering of plant volatile organic compounds. *New Phytologist*, 198, 16-32. <https://doi.org/10.1111/nph.12145>.

El Hadi, M. A. M., Zhang, F. J., Wu, F. F., Zhou, C. H., & Tao, J. (2013). Advances in fruit aroma volatile research. *Molecules*, 18, 8200-8229. <https://doi.org/10.3390/molecules18078200>.

El-Sayed A.M. The Pherobase: Database of Pheromones and Semiochemicals. (2019) <http://www.pherobase.com>. Accessed 29 november 2019.

Erbilgin, N., Powell, J. S., & Raffa, K. F., (2003). Effect of varying monoterpene concentrations on the response of *Ips pini* (Coleoptera: Scolytidae) to its aggregation pheromone: implications for pest management and ecology of bark beetles. *Agricultural and Forest Entomology*, 5, 269-274. <https://doi.org/10.1046/j.1461-9563.2003.00186.x>.

Felipe, L. O., & Bicas, J. L. (2017). Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. *Química Nova na Escola*, 39, 120-130. <http://dx.doi.org/10.21577/0104-8899.20160068>.

Feriotto, G., Marchetti, N., Costa, V., Torricelli, P., Beninati, S., Tagliati, F., & Mischiati, C. (2018). Selected terpenes from leaves of *Ocimum basilicum* L. induce hemoglobin accumulation in human K562 cells. *Fitoterapia*, 127, 173-178. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2018.02.016>.

Fernandes, E. S., Passos, G. F., Medeiros, R., da Cunha, F. M., Ferreira, J., Campos, M. M., Pianowski, L.F., & Calixto, J. B. (2007). Anti-inflammatory effects of compounds alpha-humulene and (-)-trans-caryophyllene isolated from the essential oil of *Cordia verbenacea*. *European journal of pharmacology*, 569, 228-236. <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2007.04.059>.

- Ferreira, D. D. F., Garruti, D. D. S., Barin, J. S., Cichoski, A. J., & Wagner, R. (2016). Characterization of Odor-Active Compounds in Gabiroba Fruits (*Campomanesia xanthocarpa* O. Berg). *Journal of Food Quality*, 39, 90-97. <https://doi.org/10.1111/jfq.12177>.
- Freitas, T. P., Taver, I. B., Spricigo, P. C., do Amaral, L. B., Purgatto, E., & Jacomino, A. P. (2020). Volatile Compounds and Physicochemical Quality of Four Jaboticabas (*Plinia* sp.). *Molecules*, 25, 4543. <https://doi.org/10.3390/molecules25194543>.
- Garruti, D. S., Franco, M. R. B., da Silva, M. A. A., Janzantti, N. S., & Alves, G. L. (2006). Assessment of aroma impact compounds in a cashew apple-based alcoholic beverage by GC-MS and GC-olfactometry. *LWT-Food Science and Technology*, 39, 373-378. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2005.02.006>.
- Klafke, J.Z. Pereira, R. L. D., Hirsch, G. E., Parisi, M. M., Porto, F. G., de Almeida, A. S., Rubin, F.H., Schmidt, A., Beutler, H., Nascimento, S., Trevisan, G., Brusco, I., de Oliveira, S.M., DUARTE, M. M. M. F., DUARTE, T., & VIECILI, P. R. N. (2016). Study of oxidative and inflammatory parameters in LDLr-KO mice treated with a hypercholesterolemic diet: Comparison between the use of *Campomanesia xanthocarpa* and acetylsalicylic acid. *Phytomedicine*, 23, 1227-1234. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2015.11.010>.
- Liu, M., Nauta, A., Francke, C., & Siezen, R. J. (2008). Comparative genomics of enzymes in flavor-forming pathways from amino acids in lactic acid bacteria. *Applied and environmental microbiology*, 74, 4590-4600. <https://doi.org/10.1128/AEM.00150-08>.
- Malz, F. (2008) Quantitative NMR in the solution state NMR. In U. Holzgrabe, I. Wawer, & B. Diehl (Eds.), *NMR spectroscopy in pharmaceutical analysis*. pp. 43-62. Elsevier.
- Marin, R., Apel, M.A., Limberger, R.P., Raseira, M.C., Pereira, J.F., Zuanazzi, J.A., & Henriques, A.T. (2008). Volatile components and antioxidant activity from some Myrtaceous fruits cultivated in Southern Brazil. *Latin American Journal of Pharmacy*, 27, 172-177.
- Markman, B. E. O., Bacchi, E. M., & Kato, E. T. M. (2004). Antiulcerogenic effects of *Campomanesia xanthocarpa*. *Journal of ethnopharmacology*, 94, 55-57. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2004.04.025>.
- Mosciano, G. (1997). Organoleptic characteristics of flavor materials. *Perfumer & flavorist*, 22, 69-72.
- Oliveira, A. L., Lopes, R. B., Cabral, F. A., & Eberlin, M. N. (2006). Compostos voláteis da fruta pitanga (*Eugenia uniflora* L.). *Food Chemistry*, 99, 1-5. <https://doi:10.1016/j.foodchem.2005.07.012>

Peana, A. T., D'Aquila, P. S., Panin, F., Serra, G., Pippia, P., & Moretti, M. D. L. (2002). Anti-inflammatory activity of linalool and linalyl acetate constituents of essential oils. *Phytomedicine*, 9, 721-726. <https://doi.org/10.1078/094471102321621322>.

Pereira, M. C., Steffens, R. S., Jablonski, A., Hertz, P. F., de O. Rios, A., Vizzotto, M., & Flôres, S. H. (2012). Characterization and antioxidant potential of Brazilian fruits from the Myrtaceae family. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60, 3061-3067. <https://doi.org/10.1021/jf205263f>.

Pudelek, M., Catapano, J., Kochanowski, P., Mrowiec, K., Janik-Olchawa, N., Czyż, J., & Ryszawy, D. (2019). Therapeutic potential of monoterpene α -thujone, the main compound of *Thuja occidentalis* L. essential oil, against malignant glioblastoma multiforme cells in vitro. *Fitoterapia*, 134, 172-181. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2019.02.020>.

Rambla, J. L., Tikunov, Y. M., Monforte, A. J., Bovy, A. G., & Granell, A. (2014). The expanded tomato fruit volatile landscape. *Journal of Experimental Botany*, 65, 4613-4623. <https://doi.org/10.1093/jxb/eru128>.

Sanchotene, M. do C. C (1985). Frutíferas nativas úteis à fauna na arborização urbana. FEPLAN.

Sant'anna, L.S., Merlugo, L., Ehle, C.S., Limberger, J., Fernandes, M.B., Santos, M.C., Mendez, A.S.L., Paula, F.R., & Moreira, C.M. (2017). Chemical composition and hypotensive effect of *Campomanesia xanthocarpa*. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2017, 1-11. <https://doi.org/10.1155/2017/1591762>.

Santos, M. D. S., Lima, J. J. D., Petkowicz, C. L. D. O., & Candido, L. M. B. (2013). Chemical characterization and evaluation of the antioxidant potential of gabioba jam (*Campomanesia xanthocarpa* Berg). *Acta Scientiarum. Agronomy*, 35, 73-82.

Schwab, W., Davidovich-Rikanati, R., & Lewinsohn, E. (2008). Biosynthesis of plant-derived flavor compounds. *The plant journal*, v. 54, 712-732. <https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2008.03446.x>.

Shapira, S., Pleban, S., Kazanov, D., Tirosh, P., & Arber, N. (2016). Terpinen-4-ol: A novel and promising therapeutic agent for human gastrointestinal cancers. *PLoS One*, 11, e0156540. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0156540>.

Souza, J. L. D. C., Silva, L. B., Reges, N. P. R, Mota, E. E. S., & Leonídio, R. L. (2019). Caracterização física e química de gabioba e murici. *Revista de Ciências Agrárias*, 42, 792-800. <http://dx.doi.org/10.19084/rca.17521>.

Sucupira, N., Alves Filho, E., Silva, L., de Brito, E., Wurlitzer, N., & Sousa, P. (2017). NMR spectroscopy and chemometrics to evaluate different processing of coconut water. *Food chemistry*, 216, 217-224. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.08.035>.

The Plant List. *Campomanesia xanthocarpa* (Mart.) O. Berg. (2019). <http://www.theplantlist.org/tpl1.1/record/kew-33281/>. Accessed 14 april 2019.

Tholl, D. (2015). Biosynthesis and biological functions of terpenoids in plants. In J. Schrader, & J. Bohlmann (Eds.). *Biotechnology of isoprenoids* (pp. 63-106). Springer.

Tucker, G. A (1993). Introduction. In G.B Seymour, R. J. E. Taylo, & G. A. Tucker. (Eds.). *Biochemistry of Fruit Ripening* (pp. 1-51). Chapman & Hall.

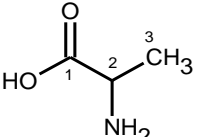
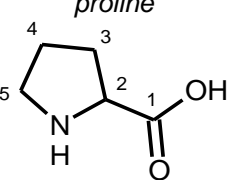
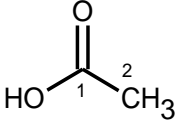
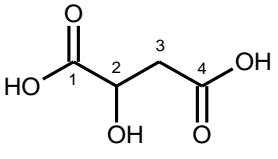
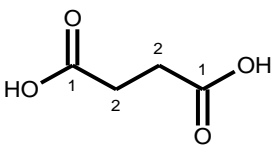
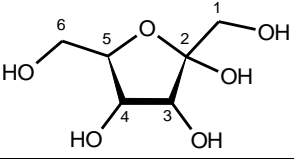
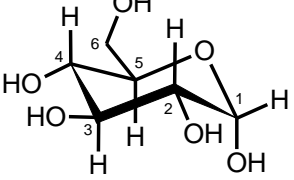
Vallilo, M. I., Moreno, P. R. H., de Oliveira, E., Lamardo, L. C. A., & Garbelotti, M. L. (2008). Composição química dos frutos de *Campomanesia xanthocarpa* Berg-Myrtaceae. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28, 231-237. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612008000500035>.

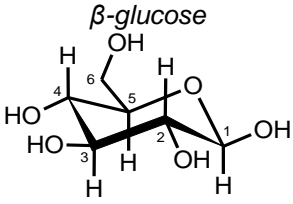
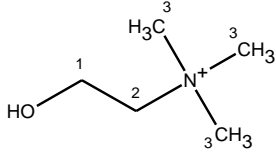
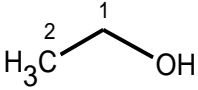
Vinagre, A.P.S., Ronnau, A.D.R.O., Pereira, S.F., da Silveira, L.U., Wiilland, E.F., & Suyenaga, E.S. (2010). Anti-diabetic effects of *Campomanesia xanthocarpa* (Berg) leaf decoction. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 46, 169-177. <http://dx.doi.org/10.1590/S1984-82502010000200002> .

Zhang, L. L., Yang, Z. Y., Fan, G., Ren, J. N., Yin, K. J., & Pan, S. Y. (2019). Antidepressant-like effect of *Citrus sinensis* (L.) Osbeck essential oil and its main component limonene on mice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67, 13817-13828. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b00650> .

Zellner, B. D., Dugo, P., Dugo, G., & Mondello, L. (2008). Gas chromatography-olfactometry in food flavour analysis. *Journal of Chromatography A*, 1186, 123-43. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.09.006> .

Table 1 – Organic compounds identified in gabirola fruits with different color peels (red, white, and yellow).

Compound / Structure	δ ^1H (multip. *, J in Hz)	δ ^{13}C	Ref. ^1H	Ref. ^{13}C
AMINO ACIDS alanine 	3 – 1.33 (<i>d</i> 7.2) 2 – 3.89 (<i>o</i>)	17.9 53.1	1.52 (<i>d</i> 7.30) 3.90 (<i>q</i> 7.30)	19.1 53.4
proline 	4 – 1.91 (<i>m</i>) 3 – 2.12 (<i>m</i>) 3 – 2.46 (<i>m</i>) 5 – 3.26 (<i>o</i>) 2 – 4.18 (<i>o</i>)	28.3 28.0 32.3 48.1 64.1	1.99 (<i>m</i>) 2.07 (<i>m</i>) 2.34 (<i>m</i>) 3.32 (<i>m</i>) 4.12 (<i>dd</i> 8.83; 8.42)	26.4 31.7 31.7 49.0 64.0
ORGANIC ACIDS acetic 	1 – - 2 – 1.93 (<i>s</i>)	176.9 22.4	- 2.08 (<i>s</i>)	184.1 26.0
malic 	2 – 4.35 (<i>dd</i> 10.05 3.1) 3 – 2.62; 2.73 (<i>dd</i> 15.22 10.05)	69.3 40.3	4.29 (<i>dd</i> 10.10, 2.90) 2.34; 2.65 (15.4, 10.10)	73.2 45.5
succinic 	2 – 2.61 (<i>s</i>)	36.9	2.39 (<i>s</i>)	36.8
SUGARS fructose 	1 – <i>o</i> 2 – - 3 – 4.10 (<i>dd</i> 3.62) 4 – 4.10 (<i>d</i> 3.62) 5 – 3.82 (<i>o</i>) 6 – 4.02 (<i>o</i>)	<i>O</i> 107.4 77.5 78.5 83.8 66.5	3.58 (<i>m</i>) - 4.11 (<i>m</i>) 4.11 (<i>m</i>) 3.82 (<i>m</i>) 4.01 (<i>m</i>)	65.6 104.2 78.2 77.4 83.6 66.1
α -glucose 	1 – 5.21 (<i>d</i> 4.12) 2 – 3.47 (<i>m</i>) 3 – 3.77 (<i>m</i>) 4 – 3.56 (<i>m</i>) 5 – 3.72 (<i>m</i>) 6 – 3.85 (<i>m</i>)	95.6 72.3 75.6 74.0 63.9 75.5	5.25 (<i>d</i> 3.88) 3.89-3.36 (<i>o</i>) <i>n</i> <i>n</i> <i>n</i> <i>n</i>	95.4 72.2 76.0 72.8 64.2 74.5

<p><i>β-glucose</i></p> 	1 – 4.67 (<i>d</i> 7.60) 2 – 3.26 (<i>m</i>) 3 – 3.75 (<i>m</i>) 4 – 3.48 (<i>m</i>) 5 – 3.41 (<i>m</i>) 6 – 3.90 (<i>m</i>)	99.3 77.5 63.6 78.8 72.2 63.7	4.66 (<i>d</i> 8.10) 3.25 (<i>t</i> 8.40) n n n n	99.2 77.6 56.1 79.0 72.8 63.1
<p>OTHER COMPOUNDS</p> <p><i>choline</i></p> 	1 – 3.90 (<i>o</i>) 3 – 3.08 (<i>s</i>) 2 – 3.55 (<i>o</i>)	60.7 56.6 66.9	4.05 (<i>m</i>) 3.19 (<i>s</i>) 3.50 (<i>dd</i> 5.82; 4.16)	58.5 56.7 70.1
<p><i>ethanol</i></p> 	1 – 3.63 (<i>o</i>) 2 – 1.17 (<i>t</i> 7.20)	54.5 21.2	3.64 (<i>q</i> 7.08) 1.17 (<i>t</i> 7.08)	60.3 19.6

s – simplet; *d* – duplet; *t* – triplet; *q* – quadruplet; *dd* – double duplet; *o* – overlapping signal; n – no information. Ref. ¹ and Ref. ²: Sucupira et al., 2017; Alves Filho et al., 2017; HMDB.

Table 2 – Volatile organic compounds detected in gabiropa (*C. xanthocarpa*) fruits with different peel colors from different locations in Irati, PR.

#	Compound	Che. class	RI exp ^a	RI lit ^b	CAS	Inhap. W. (µg/L)	Inhap. R. (µg/L)	Pinho W. (µg/L)	Pinho Y. (µg/L)	Coxi. W. (µg/L)	Ref 1 ^d	Ref 2 ^e
1	Hexanal	ALD	803	804	66-25-1	5.26 ±0.4	36.66 ±4.4	13.77 ±0.8	15.04 ±1.5	29.74 ±3.4	1,9	10,11,12
2	ethyl butanoate	E	806	807	105-54-4	3.80 ±0.4	ND	7.39 ±0.7	19.36 ±1.9	14.86 ±1.2	1,7	10
3	(E)-ethyl-2-butenolate	E	845	851	623-70-1	7.55 ±0.4	ND	2.90 ±0.3	14.68 ±1.1	5.62 ±0.5	7	
4	(E)-2-hexenal	ALD	851	858	6728-26-3	4.77 ±0.7	89.31 ±17.7	2.69 ±0.3	18.89 ±3.6	11.74 ±0.8	1,7,9	10,12,13
5	(E)-3-hexen-1-ol	ALC	856	861	928-97-2	ND	ND	7.81 ±0.7	ND	15.69 ±0.9	1,7	12,13
6	(E)-2-hexen-1-ol	ALC	868	874	928-95-0	1.62 ±0.1	4.31 ±0.8	7.88 ±0.8	9.40 ±1.9	19.10 ±1.2	1,7	12
7	hexan-1-ol	ALC	871	876	111-27-3	2.15 ±0.4	6.55 ±1.3	10.95 ±0.9	13.13 ±2.6	13.19 ±1.2	1,7	12
8	styrene	H	890	888	100-42-5	7.05 ±1.6	ND	4.30 ±1.0	ND	0.91 ±0.4	7	10
9	heptanal	ALD	904	902	111-71-7	ND	ND	0.93 ±0.03	ND	0.66 ±0.1		
10	α-thujene	MT	926	930	2867-05-2	169.8 ±15.2	17.37 ±3.5	ND	100.56 ±18.5	2.90 ±0.4	4,6,7	
11	methyl hexanoate	E	928	932	106-70-7	ND	ND	1.04 ±0.1	ND	1.13 ±0.1	1	10
12	α-pinene	MT	931	935	80-56-8	137.9 ±21.5	331.3 ±65.9	0.43 ±0.1	8.13 ±1.6	48.23 ±4.7	2,3,4,6,8,9	10,11,13
13	β-thujene	MT	955	966	28634-89-1	ND	ND	ND	1.31 ±0.1	0.32 ±0.03		10
14	benzaldehyde	ALD	958	963	100-52-7	2.79 ±0.6	6.05 ±1.2	9.18 ±0.1	ND	2.60 ±0.5	1,7,9	
15	β-pinene	MT	974	974	127-91-3	313.0 ±50.2	346.4 ±68.2	0.69 ±0.1	2.43 ±0.1	131.90 ±11.9	2,3,4,6,7,8,9	11,13
16	6-methyl-5-hepten-2-one	K	990	984	110-93-0	0.92 ±0.1	ND	2.50 ±0.5	3.12 ±0.5	4.67 ±0.5	1,7	
17	β-myrcene	MT	993	995	123-35-3	92.07 ±11.3	135.3 ±27.9	9.57 ±1.9	38.94 ±7.8	23.37 ±1.4	2,3,4,7	9,10, 11,13
18	2-methyl-6-methylene-2-octene	H	1000	-	10054-09-8	ND	5.99 ±1.2	3.15 ±0.5	24.65 ±4.4	10.86 ±1.0		
19	α-phellandrene	MT	1004	1001	99-83-2	107.3 ±11.9	358.5 ±60.9	ND	58.41 ±9.4	ND	4,7,9	10
20	3-carene	MT	1009	1007	13466-78-9	31.22 ±4.1	ND	ND	22.46 ±5.9	ND		
21	4-carene	MT	1016	1018	29050-33-7	96.48 ±8.7	13.25 ±3.3	0.36 ±0.1	21.57 ±5.9	3.21 ±0.1	2	
22	hexyl acetate	E	1018	1019	142-92-7	ND	1.98 ±0.2	0.97 ±0.1	ND	1.36 ±0.1	1	10,12
23	o-cymene	H	1023	1017	527-84-4	297.3 ±25.9	48.34 ±13.1	0.42 ±0.1	158.72 ±41.7	1.95 ±0.2	2,4	9,10,13
24	limonene	MT	1027	1025	5989-27-5	112.1 ±10.7	1936.58 ±413.5	ND	52.75 ±10.6	24.02 ±1.5	2,3,4,6,7,9	10,11,12,13
25	eucalyptol	MT	1029	1028	470-82-6	ND	ND	ND	61.21 ±12.2	ND	1,4,6,7	10
26	2-ethyl-1-hexanol	ALC	1033	1035	104-76-7	ND	ND	ND	ND	0.64 ±0.1	1	12
27	β-phorone	K	1041	1044	471-01-2	ND	ND	0.77 ±0.1	2.69 ±0.6	0.17 ±0.03		
28	(E)-ethyl-2-hexenoate	E	1048	1049	27829-72-7	ND	ND	0.49 ±0.1	ND	0.14 ±0.02	1	
29	(Z)-β-ocimene	MT	1051	1054	3338-55-4	42.93 ±1.9	89.71 ±20.6	6.75 ±1.5	4.85 ±1.1	6.17 ±1.4	3,4,7,8	9,10,11
30	γ-terpinene	MT	1058	1061	99-85-4	452.6 ±58.1	35.11 ±8.4	0.12 ±0.1	315.05 ±75.3	4.52 ±0.2	2,3,4,7	11
31	3-methylbutyl butanoate	E	1060	1064	106-27-4	ND	ND	0.34 ±0.1	590.73 ±146.9	ND		
32	(Z)-linalool oxide	MT	1072	1068	5989-33-3	ND	2.57 ±0.2	ND	ND	3.11 ±0.2	1,7	13
33	α-terpinolene	MT	1091	1085	586-62-9	729.7 ±98.5	51.77 ± 11.5	1.16 ±0.5	ND	4.98 ±0.4	2,3,4,7	13
34	linalool	MT	1104	1097	78-70-6	286.7 ±14.9	301.18 ±49.7	36.93 ±4.3	760.60 ±118.4	76.79 ±11.1	1,3,4,6,7,9	12,13
35	nonanal	ALD	1108	1111	124-19-6	ND	ND	13.10 ±2.6	3.81 ±0.7	13.58 ±1.8	9	
36	pinocarvone	MT	1159	1158	30460-92-5	5.27 ±1.5	ND	ND	ND	0.24 ±0.04	2	13
37	(Z)-pinocamphone	MT	1170	1168	15358-88-0	1.69 ±0.3	ND	ND	ND	0.71 ±0.1		
38	4-terpineol	MT	1175	1171	562-74-3	49.30 ±10.4	6.63 ±1.5	ND	61.41 ±13.5	2.47 ±0.4	1,2,3,4,6,7,8	13
39	p-cymen-8-ol	MT	1186	1180	1197-01-9	1.49 ±0.3	ND	ND	1.55 ±0.8	ND	4,7	13
40	α-terpineol	MT	1190	1187	98-55-5	31.81 ±0.6	3.25 ±0.7	1.01 ±0.1	31.73 ±10.2	3.12 ±0.4	1,2,3,4,6,7,8,9	13
41	methyl salicylate	E	1192	1201	119-36-8	3.23 ±0.2	3.75 ±0.7	1.72 ±0.3	ND	8.26 ±0.8	6,7	
42	safranal	MT	1197	1208	116-26-7	0.61 ±0.1	ND	1.19 ±0.04	6.86 ±0.3	2.01 ±0.2		
43	ethyl octanoate	E	1203	1213	106-32-1	0.12 ±0.03	ND	1.45 ±0.1	ND	0.29 ±0.03		

44	β -cyclocitral	MT	1219	1214	432-25-7	9.34 \pm 1.1	8.49 \pm 1.2	4.82 \pm 0.6	64.72 \pm 5.4	15.79 \pm 1.3		
45	myrtenyl acetate	MT	1326	1327	1079-01-2	3.94 \pm 0.2	ND	ND	ND	9.58 \pm 1.6		
46	terpene NI		1328	-		ND	ND	3.48 \pm 0.5	ND	6.50 \pm 1.3		
47	δ -elemene	ST	1338	1342	20307-84-0	38.81 \pm 3.4	405.95 \pm 96.0	60.56 \pm 11.2	12.58 \pm 2.7	373.25 \pm 163.2	4,5	10,11,13
48	α -cubebene	ST	1350	1350	17699-14-8	330.0 \pm 57.8	ND	523.48 \pm 102.1	322.05 \pm 59.6	235.86 \pm 9.7	4,9	10,13
49	cyclosativene	ST	1363	1357	22469-52-9	5.06 \pm 0.8	ND	2.12 \pm 0.2	0.91 \pm 0.2	34.84 \pm 1.00	4	13
50	α -ylangene	ST	1371	1371	14912-44-8	53.78 \pm 11.6	99.55 \pm 22.4	34.69 \pm 6.6	103.89 \pm 23.4	100.16 \pm 13.6	4,6	13
51	α -copaene	ST	1374	1372	3856-25-5	399.5 \pm 83.1	1297.51 \pm 349.0	631.48 \pm 153.1	422.11 \pm 107.6	1294.13 \pm 317.8	3,4,5,6,8,9	11,13
52	isolekene	ST	1384	1377	95910-36-4	13.34 \pm 2.9	ND	ND	27.38 \pm 6.4	109.05 \pm 26.7	4,6	13
53	β -cubebene	ST	1390	1381	13744-15-5	34.85 \pm 8.1	ND	54.43 \pm 12.9	33.94 \pm 8.3	ND		13
54	β -elemene	ST	1394	1398	515-13-9	77.69 \pm 14.4	3004.80 \pm 617.3	247.17 \pm 38.6	513.46 \pm 10.3	766.98 \pm 69.6	3,4,5,9	10,11,13
55	α -gurjunene	ST	1412	1413	489-40-7	314.5 \pm 73.1	ND	167.56 \pm 40.7	174.58 \pm 44.2	108.22 \pm 17.4	3,4	11,13
56	β -caryophyllene	ST	1436	1440	87-44-5	2130 \pm 539.2	13592.19 \pm 3576.1	2319.11 \pm 509.5	6096.42 \pm 1482.0	2936.06 \pm 830.4	2,3,4,5,6,7,8,9	11,13
57	β -eudesmene	ST	1439	1436	17066-67-0	32.22 \pm 3.2	ND	113.45 \pm 19.1	ND	266.11 \pm 12.9	3,4,6,8	10,13
58	aromadendr-1-ene	ST	1443	1440	-	548.3 \pm 132.3	ND	27.32 \pm 3.0	ND	ND	1,4,6,8,9	10,11
59	γ -gurjunene	ST	1451	1459	22567-17-5	58.64 \pm 5.8	998.79 \pm 196.8	46.37 \pm 6.1	ND	1610.44 \pm 298.6	4,6,8	
60	α -humulene	ST	1463	1466	6753-98-6	1008 \pm 258.1	6556.05 \pm 1684.9	57.59 \pm 14.2	3787.43 \pm 826.6	805.79 \pm 134.8	2,3,4,5,6,7,8,9	10,11,12,13
61	alloaromadendrene	ST	1471	1477	25246-27-9	222.0 \pm 49.3	136.42 \pm 31.7	137.34 \pm 22.1	69.10 \pm 15.3	980.44 \pm 93.7	3,6,9	10,13
62	bicyclosquiphellandrene	ST	1472	1481	54324-03-7	29.72 \pm 3.0	137.76 \pm 23.4	28.97 \pm 4.4	69.33 \pm 11.1	ND		
63	α -amorphene	ST	1476	1482	20085-19-2	11.19 \pm 2.6	546.12 \pm 130.0	45.08 \pm 10.4	91.25 \pm 21.4	207.53 \pm 49.0	3,6	11
64	δ -guaiene	ST	1484	1490	3691-11-0	576.7 \pm 106.7	285.10 \pm 56.5	ND	ND	751.72 \pm 142.8	4	
65	germacrene D	ST	1486	1485	23986-74-5	175.6 \pm 34.8	590.26 \pm 117.5	151.38 \pm 24.2	ND	ND	3,4,5,8,9	11
66	γ -muurolene	ST	1490	1487	30021-74-0	246.7 \pm 54.4	ND	455.93 \pm 61.8	ND	ND	4,6,8	10,13
67	α -muurolene	ST	1494	1489	10208-80-7	29.71 \pm 6.9	ND	ND	ND	1654.15 \pm 368.9	3,6,9	10,11,13
68	terpene NI		1502	-	-	225.8 \pm 29.5	ND	ND	ND	ND		
69	terpene NI		1505	-	-	104.1 \pm 11.0	773.86 \pm 127.7	ND	3217.78 \pm 466.6	ND		
70	terpene NI		1508	-	-	786.1 \pm 124.4	ND	794.52 \pm 135.1	4262.34 \pm 767.2	976.51 \pm 32.3		
71	terpene NI		1516	-	-	85.62 \pm 20.3	ND	52.96 \pm 4.3	197.74 \pm 47.5	ND		
72	β -cadinene	ST	1517	1518	523-47-7	ND	ND	36.63 \pm 7.7	63.58 \pm 13.4	ND	9	
73	γ -cadinene	ST	1532	1531	39029-41-9	336.2 \pm 80.7	156.49 \pm 38.3	ND	688.00 \pm 165.8	1034.40 \pm 15.1	1,2,3,4,6,8,9	10
74	δ -cadinene	ST	1540	1540	483-76-1	180.0 \pm 27.0	2269.80 \pm 417.6	985.76 \pm 49.1	1753.97 \pm 306.9	1177.94 \pm 43.0	4,5,8	9,10,12,13
75	cubenene	ST	1545	1542	29837-12-5	75.07 \pm 14.5	289.82 \pm 56.8	99.84 \pm 14.9	272.36 \pm 52.8	79.70 \pm 4.24	3,4,8	
76	α -cadinene	ST	1549	1546	24406-05-1	112.0 \pm 20.7	240.00 \pm 48.0	59.02 \pm 1.6	218.06 \pm 42.5	126.05 \pm 13.2	3,4,6,8	9
77	eudesma-3,7(11)-diene	ST	1551	1562	6813-21-4	189.4 \pm 35.4	240.00 \pm 47.8	ND	325.64 \pm 64.2	ND	4,8	
78	β -caryophyllene oxide	ST	1560	1558	1139-30-6	ND	ND	4.08 \pm 0.4	ND	8.44 \pm 1.2	1,2,3,6,9	13
79	β -germacrene	ST	1563	1566	15423-57-1	ND	ND	6.58 \pm 0.2	ND	3.01 \pm 0.3	3,4,9	13
80	viridiflorol	ST	1566	1560	552-02-3	527.3 \pm 98.1	22.06 \pm 3.7	1.29 \pm 0.2	607.77 \pm 116.7	78.80 \pm 5.7	3,4,5,6,7	13
81	terpene (NI)		1570	-	-	ND	20.01 \pm 3.5	9.30 \pm 1.3	ND	6.36 \pm 1.0		
82	globulol	ST	1573	1574	51371-47-2	ND	ND	3.89 \pm 0.5	ND	10.76 \pm 1.0	3,4,6,8	9
83	spathulenol	ST	1583	1584	6750-60-3	51.67 \pm 3.6	111.13 \pm 16.1	32.04 \pm 2.9	6.43 \pm 3.4	68.18 \pm 6.7	1,4,5,6,8,9	13
84	isoaromadendrene epoxide	ST	1588	1584	-	27.97 \pm 14.1	ND	27.91 \pm 6.2	13.78 \pm 3.2	25.51 \pm 1.9		
85	ledol	ST	1591	1587	577-27-5	3.94 \pm 0.8	150.89 \pm 33.7	ND	ND	17.52 \pm 3.1	4,6	9
86	gleenol	ST	1595	1591	72203-99-7	ND	9.35 \pm 1.9	8.24 \pm 1.1	ND	2.02 \pm 0.4		13
87	guaiol	ST	1603	1605	489-86-1	163.3 \pm 26.0	37.74 \pm 49.6	ND	4.58 \pm 0.9	9.52 \pm 1.2	1,4,8,9	11,13
88	rosifoliol	ST	1614	1615	63891-61-2	ND	34.31 \pm 5.7	6.50 \pm 0.7	ND	183.26 \pm 24.3	6	
89	eudesm-6-en-4-ol	ST	1619	1607	-	ND	37.60 \pm 7.0	8.06 \pm 1.0	6.37 \pm 1.1	11.71 \pm 1.5		
90	cubenol	ST	1621	1623	21284-22-0	2.24 \pm 0.5	13.45 \pm 2.9	3.49 \pm 0.3	1.51 \pm 0.3	3.10 \pm 0.4	6	13
91	ledene oxide (II)	ST	1623	1631	-	ND	8.13 \pm 11.1	2.80 \pm 0.4	5.02 \pm 0.7	5.81 \pm 0.6		

92	agarospirol	ST	1635	1639	1460-73-7	22.91 ±4.1	39.99 ±7.8	32.20 ±2.1	26.38 ±5.0	16.91 ±2.6		
93	γ-eudesmol	ST	1638	1638	1209-71-8	10.64 ±1.8	13.97 ±2.7	11.60 ±0.9	32.07 ±5.8	15.99 ±2.7	1,4,8	13
94	terpene NI	ST	1643	-	-	3.82 ±1.2	30.85 ±6.1	6.38 ±0.6	0.69 ±0.1	1.18 ±0.2		
95	Cedrenol	ST	1645	1645	28231-03-0	ND	9.13 ±1.8	6.92 ±0.1	3.80 ±0.7	10.27 ±1.4		
96	τ-cadinol	ST	1648	1652	5937-11-1	28.33 ±4.0	73.71 ±14.6	32.57 ±5.7	16.50 ±3.1	1.85 ±0.3	3,4,8	9
97	δ-cadinol	ST	1654	1654	19435-97-3	2.48 ±0.6	9.51 ±2.3	3.84 ±0.3	0.94 ±0.2	1.38 ±1.1	3,7,8	13
98	β-eudesmol	ST	1657	1662	473-15-4	13.55 ±2.1	ND	15.62 ±1.0	35.14 ±6.2	20.07 ±3.4	1,8,9	11
99	α-eudesmol	ST	1661	1650	473-16-5	17.99 ±3.7	ND	20.06 ±1.5	57.16 ±11.8	22.08 ±3.7	8,9	11
100	eudesm-7(11)-en-4-ol	ST	1661	1651	473-04-1	4.30 ±0.3	71.19 ±8.9	9.02 ±0.4	ND	20.05 ±1.9	4	
101	β-santalol	ST	1665	1669	77-42-9	ND	59.98 ±12.0	ND	ND	5.60 ±1.0		
102	bulnesol	ST	1676	1678	22451-73-6	50.51 ±9.2	5.14 ±1.0	55.64 ±3.6	ND	72.00 ±10.5	1,9	11

^a Experimental LRI in RTX-5 column. ^b LRI from literature compiled by NIST Chemistry WebBook for non-polar columns. ^c Identification criteria: A – mass spectrum and LRI in agreement with literature data; B – mass spectrum in agreement with NIST 98 library (tentatively identified). ^d Semi-quantitative concentration of compounds in gabirola samples. ^e Presence in gabirola and other species of *Campomanesia* genus. ^f Presence in other species of Myrtaceae family.

Inhap. W – Inhapinhazal White. Inhap. R – Inhapinhazal Red. Pinho W. – Pinho de Baixo White. Pinho Y. – Pinho de Baixo Yellow. Coxi. W. – Coxinho White. ND – Not detected
ALC – alcohol. ALD – aldehyde. E – ester. H – hydrocarbon. K – ketone. MT – monoterpene. ST – sesquiterpene.

1: Ferreira et al. (2016); 2: Valillo et al. (2008); 3: Valillo et al. (2006); 4: Coutinho et al. (2009); 5: Matos et al. (2015); 6: Sá et al. (2018);

7: Osorio et al. (2016); 8: Cardoso et al. (2010); 9: Marin et al. (2008); 10: Silva et al. (2019); 11: Singh et al. (2014); 12: Wong e Lai (1996); 13: Raposo et al. (2018).

Figure 1

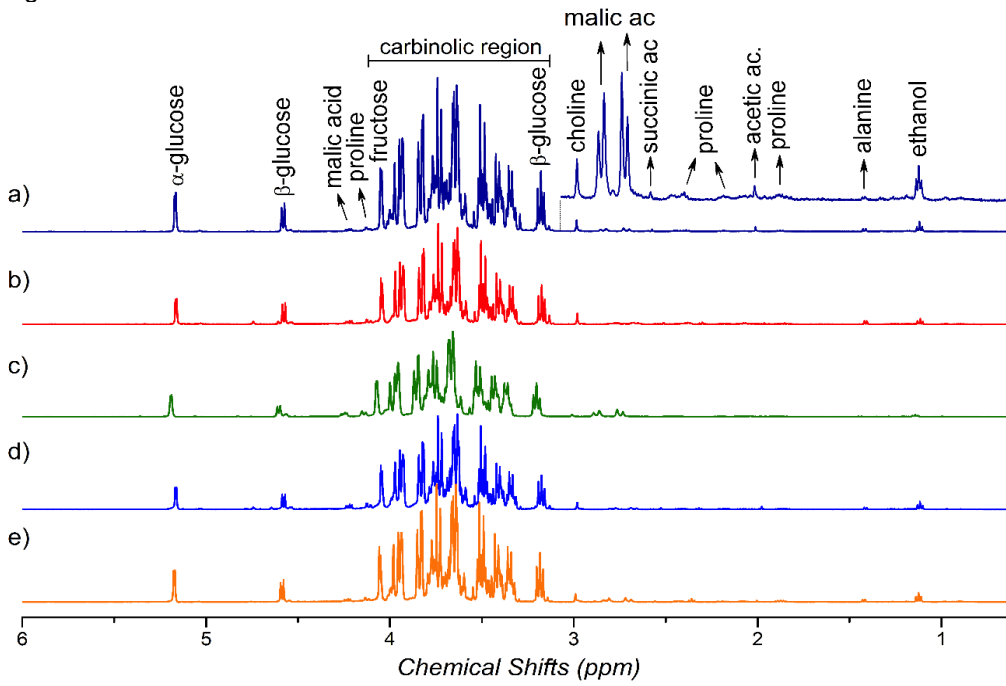
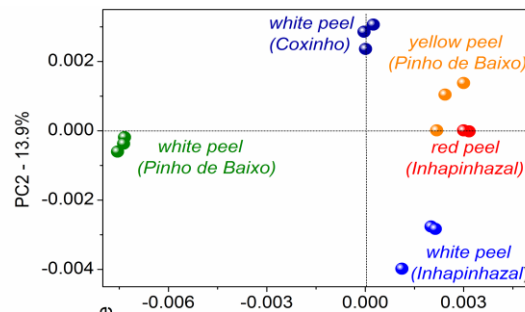


Figure 2

a) Scores



b) Loadings

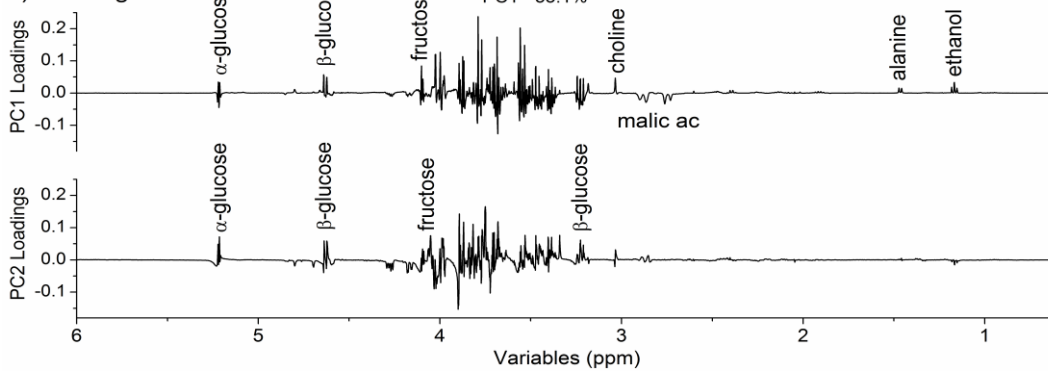


Figure 3

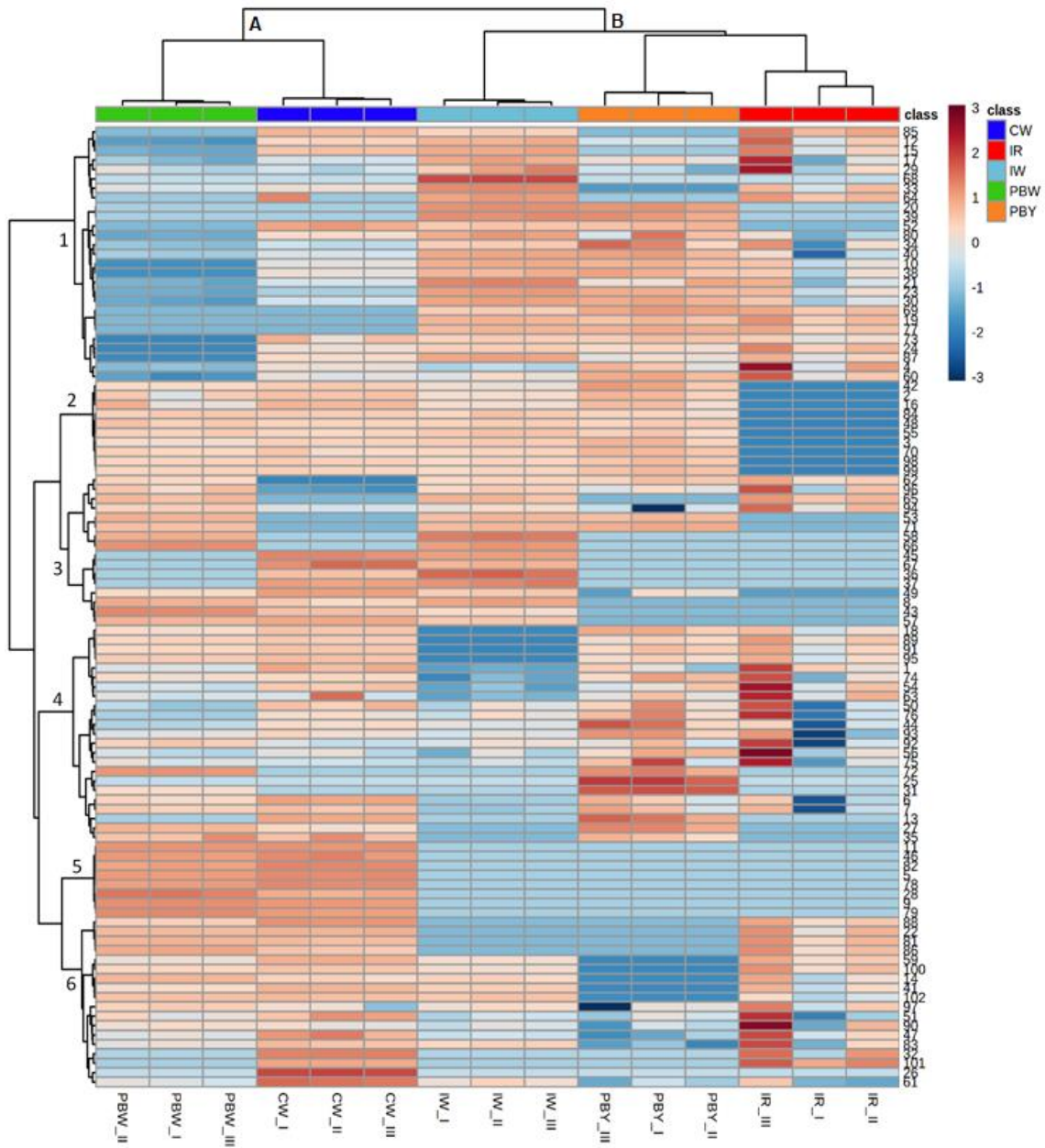


Figure 4

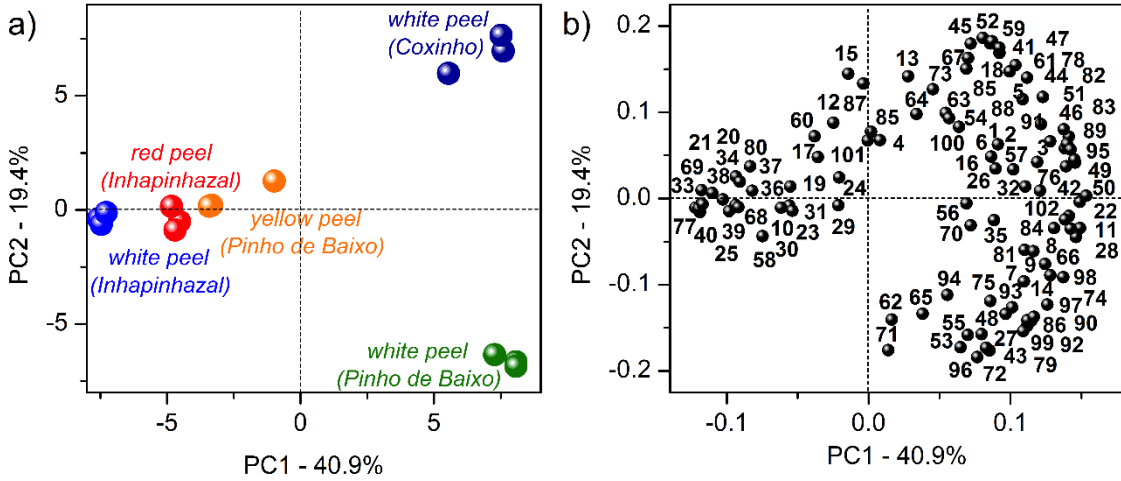
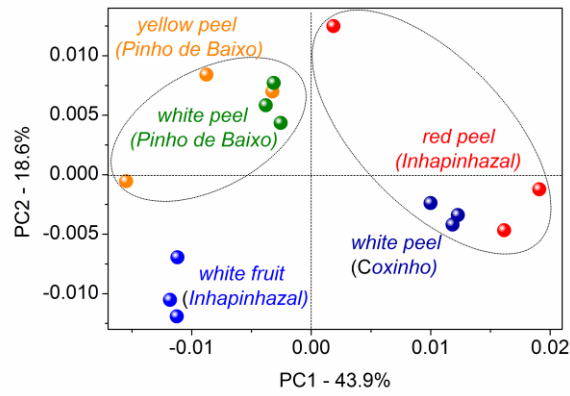
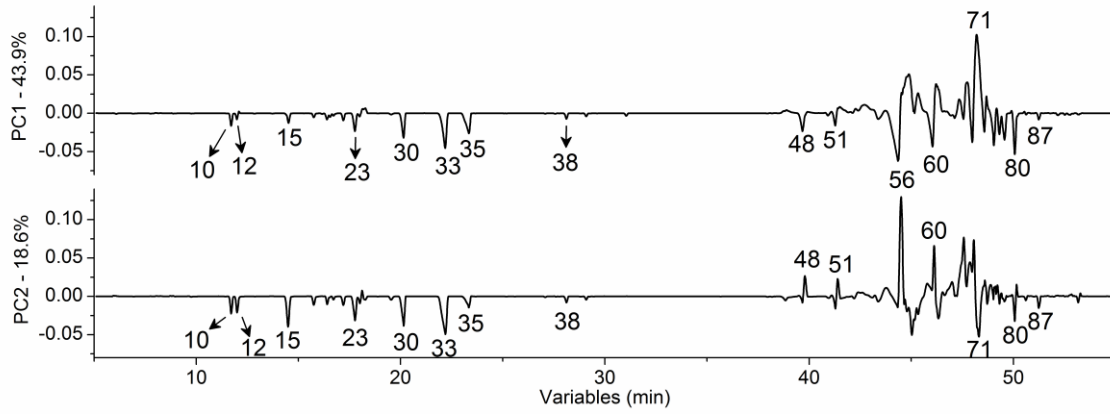


Figure 5

a) Scores

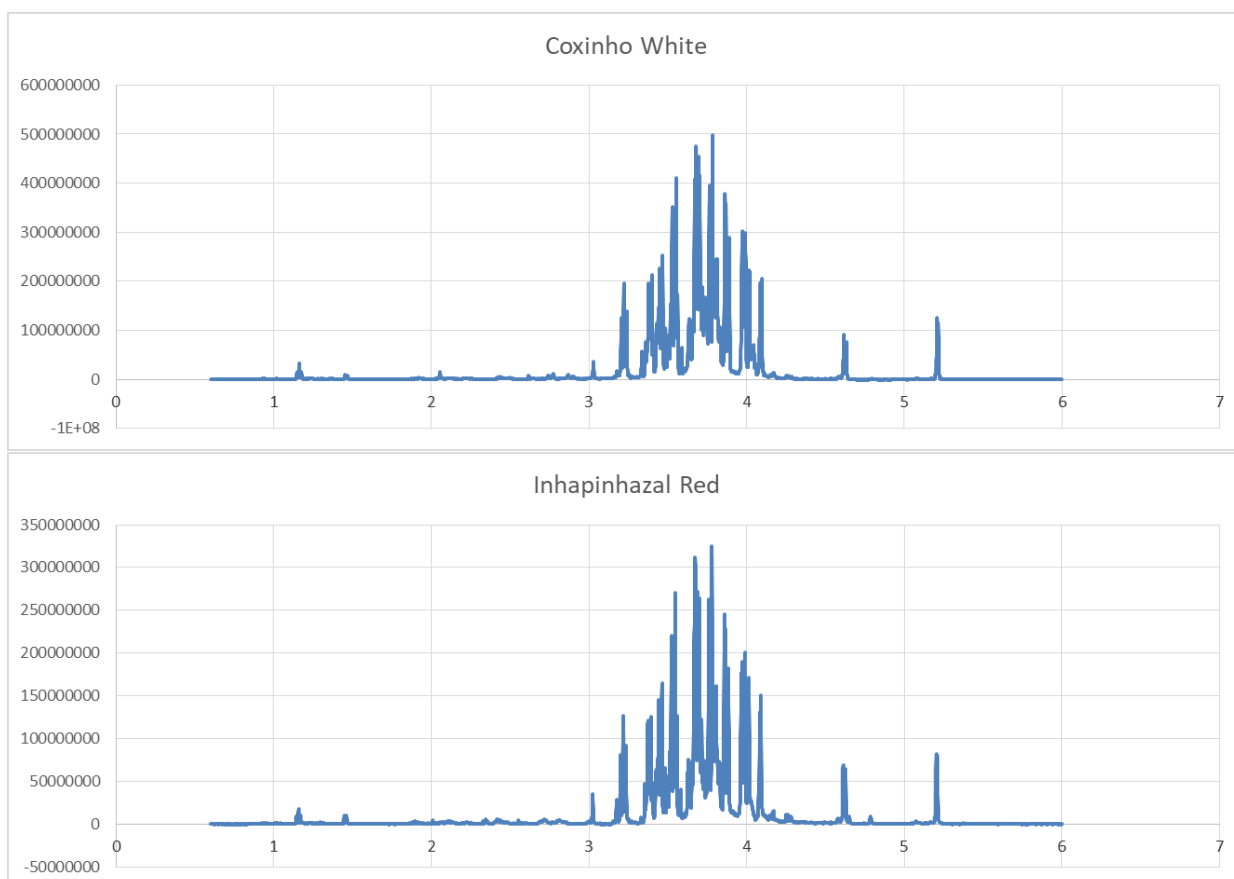


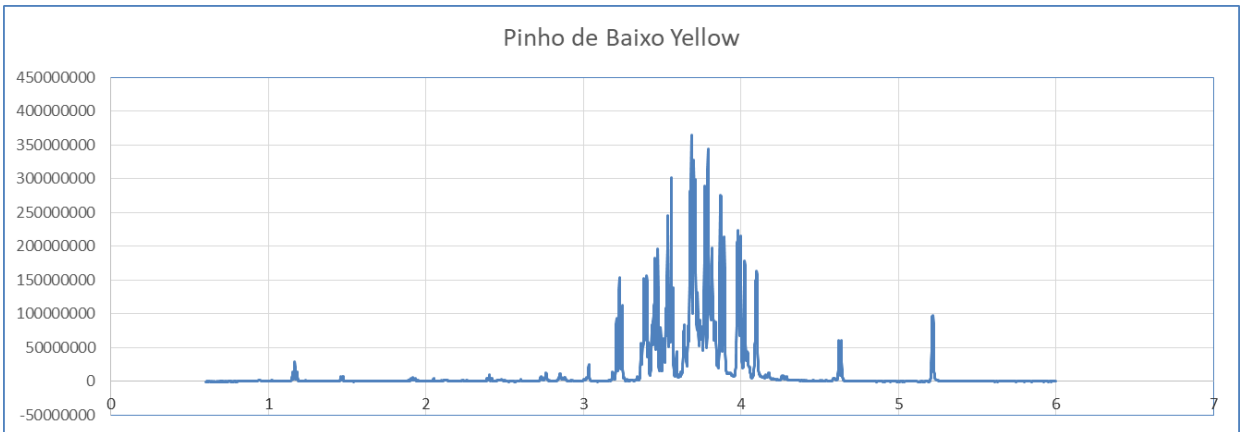
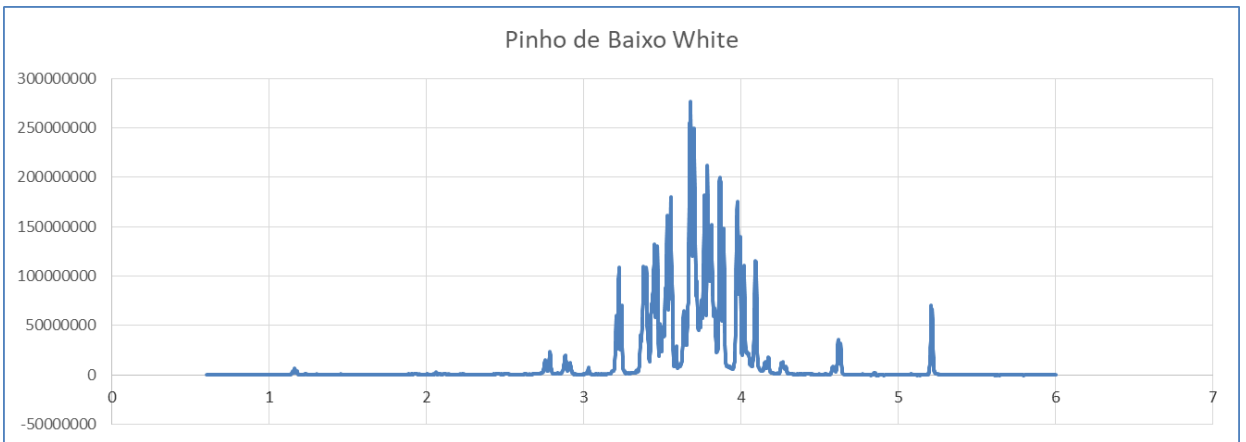
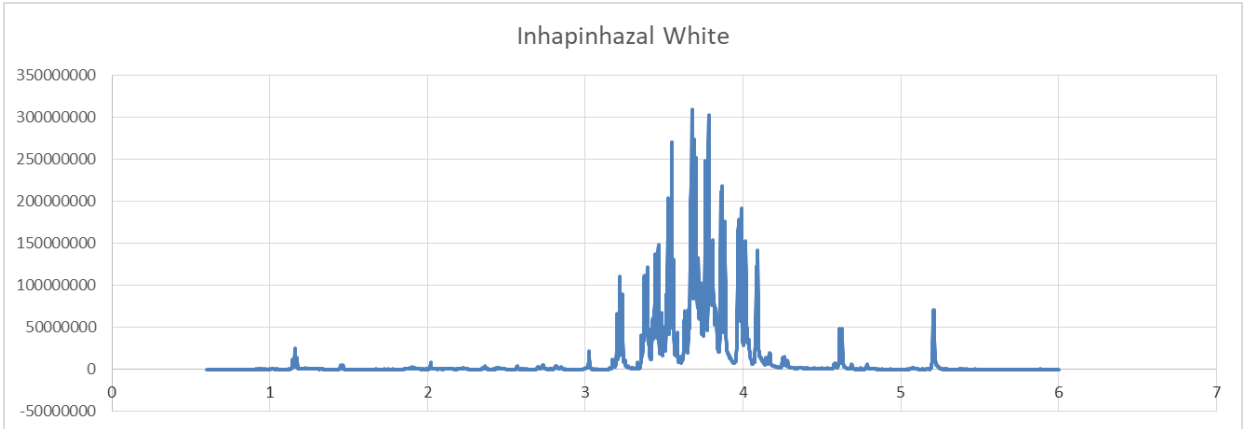
b) Loadings



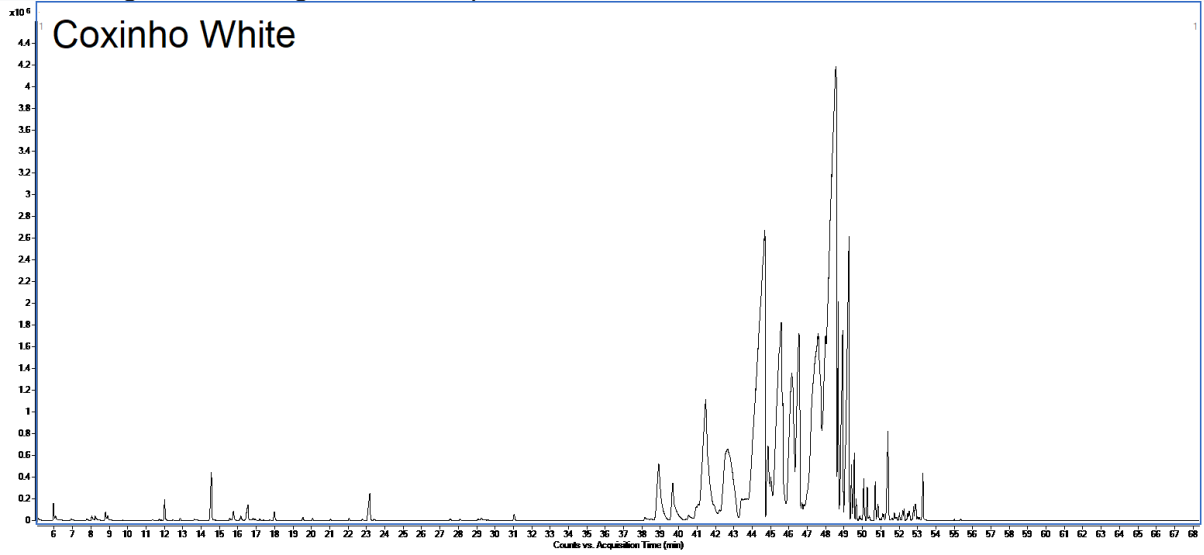
Supplementary material

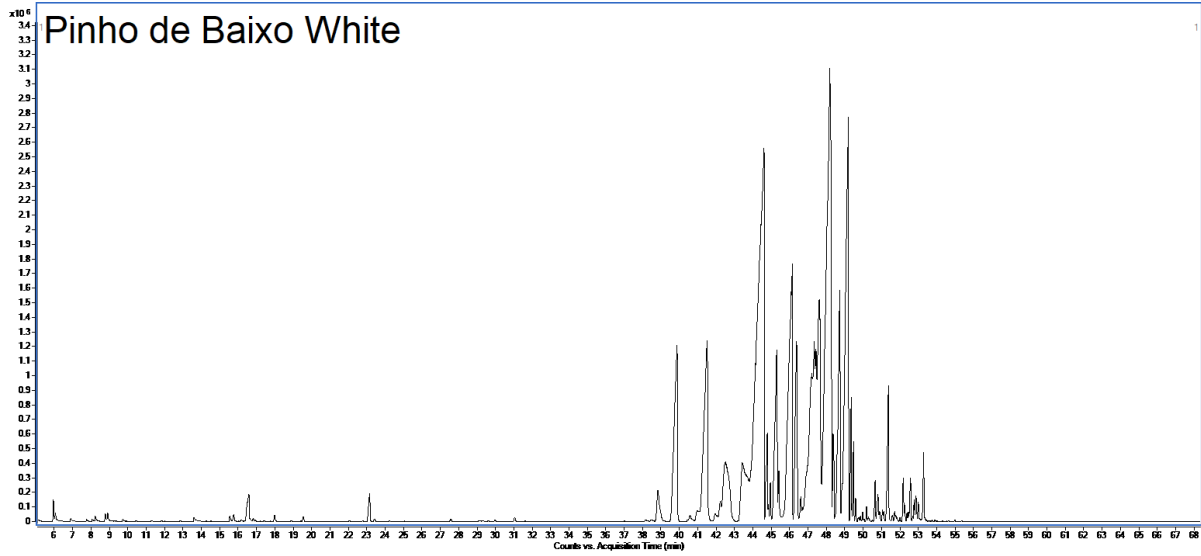
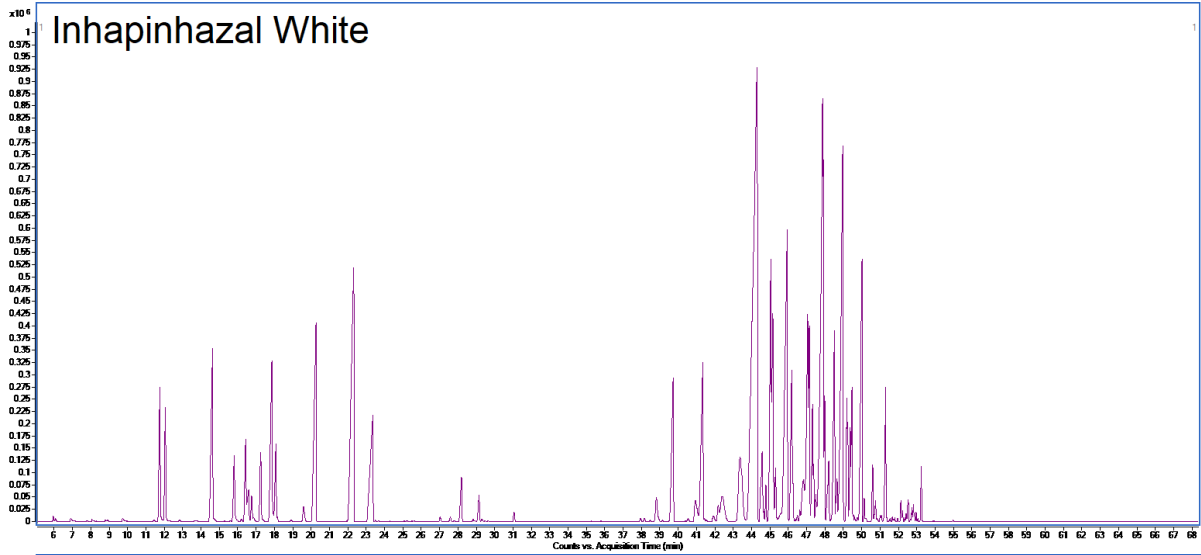
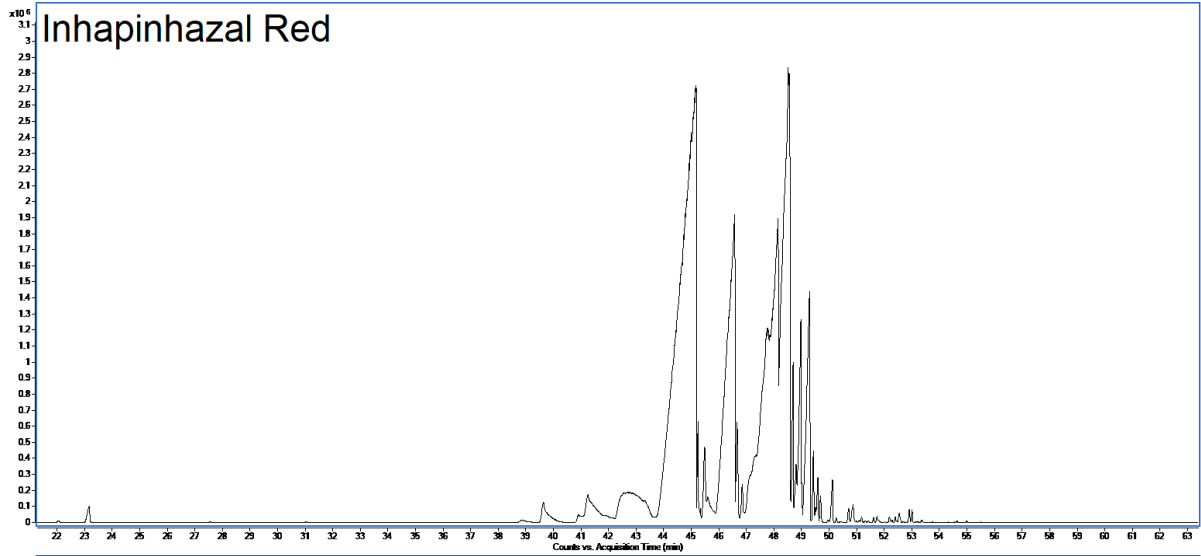
^1H NMR spectra

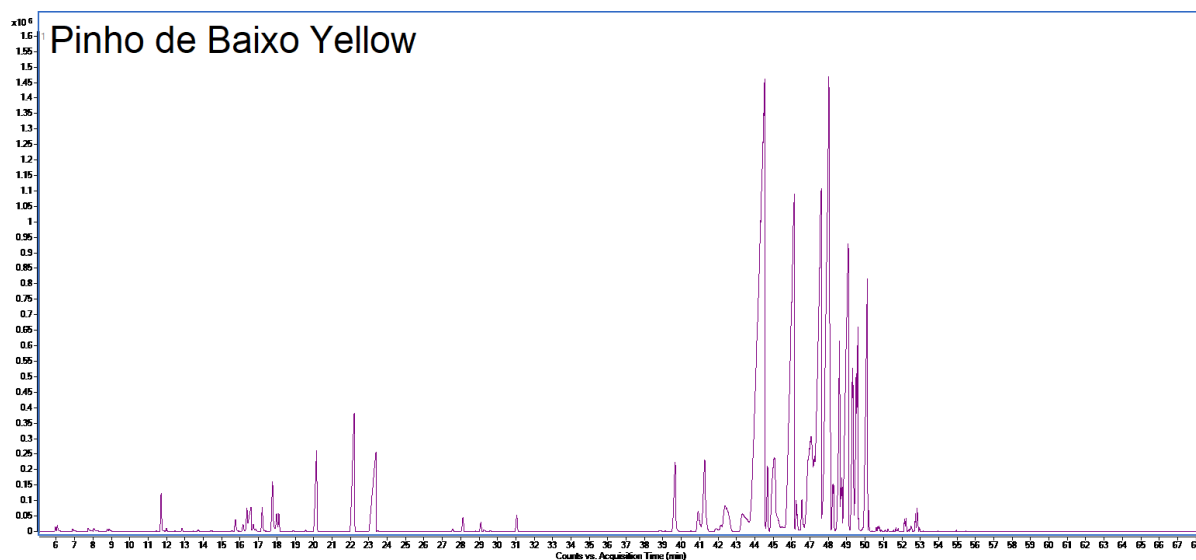




Chromatograms of the gabirola samples







5 CONCLUSÕES

Esta é a primeira vez que um grupo de amostras de gabioba da região Sul do Brasil foi estudado em relação às variações na composição química de metabólitos primários e perfil de compostos voláteis. Algumas etnovarietades com diferentes cores de casca apresentaram composição semelhante, enquanto frutas com a mesma cor, mas procedentes de locais diferentes, apresentaram perfis diferentes, indicando

que a cor da casca provavelmente não é indicativa de uma variedade real. No entanto, esses achados serão úteis para melhoristas de plantas, alertando para a potencial diversidade e semelhanças entre os genótipos de gabioba.

REFERÊNCIAS

- ABDELNUR, Patrícia Verardi. Metabolômica e espectrometria de massas. **Embrapa Agroenergia-Circular Técnica (INFOTECA-E)**, Brasília, 2011. 4 p.
- AHARONI, Asaph; LEWINSOHN, Efraim. Genetic engineering of fruit flavors. In HUI, Y. H.; CHEN, Feng, NOLLET, Leo M. L.; GUINÉ, Raquel P. F.; MARTÍN-BELLOSO, Olga; MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. Isabel; PALIYATH, Gopinhadan; PESSOAS, Fernando L. P.; LE QUÉRÉ, Jean Luc; SIDHU, Jiwan S.; SIDHU, Nirmal; SINHA, Peggy. Stanfield (Ed.) **Handbook of fruit and vegetable flavors**. New Jersey: Wiley, 2010. p. 101-114.
- ALBUQUERQUE, Jaqueline Steininger. **Propagação vegetativa de guabiroba (Campomanesia xanthocarpa Berg.) pelo método de enxertia**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Florestal) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- ALICE, Cecilia Ballvé; SIQUEIRA, Norma Clóris Saraiva; MENTZ, Lilian Auler; SILVA, Gilberto Antonio Brasil; JOSÉ, Karla Fabres Deud. **Plantas medicinais de uso popular: atlas farmacognóstico**. Canoas: ULBRA, 1995. 208 p.
- ALMEIDA, Maria José Oliveira de Faria; NAVES, Ronaldo Veloso; XIMENES, Paulo Alcanfor. Influência das abelhas (*Apis mellifera*) na polinização da gabi-roba (*Campomanesia* spp.). **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v.30, n.2, p. 25-28, 2000.
- ANGELO, Priscila Milene; JORGE, Neuza. Compostos fenólicos em alimentos-uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 66, n. 1, p. 01-09, 2007.
- BADDINI, Ana Luísa Q.; NETTO, Annibal D. Pereira; TEIXEIRA, Valéria L. Metabolômica Baseada em RMN de 1H e no Método dos Mínimos Quadrados Parciais Discriminante. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 396-415, 2014.
- BARBOSA, Lívia. (2016). A ética e a estética na alimentação contemporânea. In: DA CRUZ, Fabiana Thomé; MATTE, Alessandra; SCHNEIDER, Sergio. **Produção**,

consumo e abastecimento de alimentos. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2016. cap. 5, p. 95-123.

BAYONOVE, C.L.; BAUMES R.L.; CROUZET J.; GÜNATA, Y.Z. Arômes. In: FLANZY, Claude. **Oenologie - Fondements Scientifiques et Technologiques**. Paris: Lavoisier Tec & Doc, p. 163-235, 1998.

BELITZ, H. D.; GROSCH, Werner; SCHIEBERLE, Peter. **Food chemistry**. 4. ed. Berlin: Springer, 2004. 1070 p.

BIANCHETTI, R.E.; DIAS, D.L.O. Fisiologia de frutos: aspectos bioquímicos e hormonais. **Laboratório de Ensino de Botânica**, p. 169, 2016.

BOATRIGHT, Jennifer; NEGRE, Florence; CHEN, Xinlu; KISH, Christine. M.; WOOD, Barbara; PEEL, Greg; ORLOVA, Irina; GANG, David; RHODES, David; DUDAREVA, Natalia. Understanding in vivo benzenoid metabolism in petunia petal tissue. **Plant physiology**, v. 135, n. 4, p. 1993-2011, 2004.

Campomanesia in **Flora do Brasil 2020 em construção**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB10335>>. Acesso em: 09 mai. 2020

CANUTO, Gisele A. B.; DA COSTA, José Luiz; DA CRUZ, Pedro L. R.; DE SOUZA, Ana Rosa L.; FACCIO, Andréa T.; KLASSEN, Aline; RODRIGUES, Karina T.; TAVARES, Marina F. M. Metabolomics: definitions, state-of-the-art and representative applications. **Química Nova**, São Paulo, v. 41, n. 1, p. 75-91, 2018.

CAPELETTO, Cátia; CONTERATO, Greicy; SCAPINELLO, Jaqueline; RODRIGUES, Fernanda S.; COPINI, Mayara S.; KUHN, Fernanda; TRES, Marcus V.; MAGRO, Jacir D.; OLIVEIRA, J. Vladimir. Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activity of guavirova (*Campomanesia xanthocarpa* Berg) seed extracts obtained by supercritical CO₂ and compressed n-butane. **The Journal of Supercritical Fluids**, Amsterdam, v. 110, p. 32-38, 2016.

CLEVELAND, David A.; SOLERI, Daniela; SMITH, Steven E. Do folk crop varieties have a role in sustainable agriculture? **BioScience**, Uberlândia, v.44, p.740-751, 1994.

DAMODARAN, Srinivasan; PARKIN, Kirk L. **Química de alimentos de Fennema**. 5. ed. Nova Iorque: Artmed, 2018. 1120 p.

DE LIMA, Douglas Knopf. **Frutas nativas como alternativa de renda: guabiroba (Campomanesia xanthocarpa) na unidade de produção Nossa Senhora da Conquista, Goioxim-PR**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Agronomia) - Agronomia da Universidade Federal da Fronteira Sul, Erichim, 2018.

DE MOURA, José Antônio Alves; BELISÁRIO, Celso Martins; VIANA, Letícia Fleury; DA SILVA FILHO, Márcio Pereira; DE MOURA, Bruna Alves. Qualidade de cachaças artesanais produzidas com leveduras de diferentes origens. **Scientia Plena**, São Paulo. v. 16, n. 3, 2020.

DE REZENDE, Fernanda Mendes; ROSADO, Daniele; MOREIRA, Fernanda Anselmo; DE CARVALHO, Wilton Sala Ricardo. Vias de síntese de metabólitos secundários em plantas. In. Peña, H. M. (Ed.) **VI Botânica no Inverno**, São Paulo: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, Departamento de Botânica, p. 93- 104, 2016.

DE SOUZA, Ronan Felipe; MACHADO, Sebastião do Amaral; GALVÃO, Franklin; FIGUEIREDO FILHO, Afonso. Phytosociology of tree vegetation in Iguaçu national park. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 27, n. 3, p. 853-869, 2017.

DERGAL, Salvador Badui. **Química de los alimentos**. México, Pearson Educación, 2016. 1º ed. México: Pearson, 2006, 738 p.

DEWICK, Paul M. **Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach**. 3. ed. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, 2009. 546 p.

DOS SANTOS, Cristina Magalhães Ribas. **Desenvolvimento estrutural associado à biologia reprodutiva de Campomanesia xanthocarpa O. Berg (Myrtaceae)**. 2013. 206 f. Tese (Doutorado em Recursos Genéticos Vegetais) - Programa de Pós-graduação em Recursos Genéticos Vegetais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

EL HADI, Muna Ahmed Mohamed; ZHANG, Feng-Jie; WU, Fei-Fei; ZHOU, Chun Hua; TAO, Jun. Advances in fruit aroma volatile research. **Molecules**, Basel, v. 18, n. 7, p. 8200-8229, 2013.

FARIAS, David de Paulo; NERI-NUMA, Iramaia Angélica; DE ARAÚJO, Fábio Fernandes; PASTORE, Glaucia Maria. A critical review of some fruit trees from the Myrtaceae family as promising sources for food applications with functional claims. **Food Chemistry**, Nova Iorque, v. 306, p. 125630, 2020.

FELIPE, Lorena O.; BICAS, Juliano L. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 39, n. 2, p. 120-130, 2017.

FERNANDES, Carolina Prado. **(In) influência do ácido abscísico, ácido-indol-3-acético, metil-jasmonato e etileno na formação de compostos voláteis do aroma em morangos (Fragaria x ananassa)**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Programa de Pós-graduação e Ciência dos Alimentos, Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, 2017.

FERREIRA, Daniele de Freitas; GARRUTI, Deborah dos Santos; BARIN, Juliano Smanioto; CICHOSKI, Alexandre José; WAGNER, Roger. Characterization of Odor-Active Compounds in Gabiroba Fruits (*Campomanesia xanthocarpa* O. Berg). **Journal of Food Quality**, Malden, v. 39, n. 2, p. 90-97, 2016.

FERRERA, T. S.; HELDWEIN, A. B.; DOS SANTOS, C. O.; SOMAVILLA, J. C.; SAUTTER, C. K. Substâncias fenólicas, flavonoides e capacidade antioxidante em erva-mate sob diferentes coberturas do solo e sombreamentos. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 18, n. 2, p. 588-596, 2016.

FIGUEROA-MÉNDEZ, Rodrigo; RIVAS-ARANCIBIA, Selva. Vitamin C in Health and Disease: Its Role in the Metabolism of Cells and Redox State in the Brain. **Frontiers in Physiology**, Lausanne, v. 6, p. 1-11, 2015.

FRANCO, Maria Regina Bueno; JANZANTTI, Natália Soares. Aroma de Frutas

FREIRE, Maria Teresa De Alvarenga; BOTTOLI, Carla Beatriz Grespan; FABRIS, Samanta; REYES, Felix Guillermo Reys. Volatile organic contaminants from plastic packaging: development and validation of analytical methods. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n.6, p. 1522-1532, 2008.

FUKUSAKI, Eiichiro; KOBAYASHI, Akio. Plant metabolomics: potential for practical operation. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Osaka, v. 100, n. 4, p. 347-354, 2005.

- GALATA, Mariana; SARKER, Lukman S.; MAHMOUD, Soheil S. Transcriptome Profiling, and Cloning and Characterization of the Main Monoterpene Synthases of *Coriandrum sativum* L. **Phytochemistry**, Colúmbia Britânica, v. 102, p. 64-73. 2014
- GIULIANO, Giovanni; AL-BABILI, Salim; VON LINTIG, Johannes. Carotenoid oxygenases: cleave it or leave it. **Trends in Plant Science**, London, v. 8, n. 4, p. 145–149, 2003.
- GOGOSZ, Alessandra Mara; COSMO, Nelson Luiz; BONA, Cleusa; DE SOUZA, Luiz Antonio Morfoanatomia da plântula de *Campomanesia xanthocarpa* O. Berg. (Myrtaceae). **Acta Botanica Brasileira**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 613-623, 2010.
- GOIS, Glayciane Costa; Pessoa, Rosa Maria Santos; Silva, Eriane Guedes; Macedo, Amélia; Laurentino, Aline Bezerra.; Batista, Maria Vanúbia Silva. Composição de ácidos graxos na carne ovina. **Journal of Biology & Pharmacy and Agricultural Management**, Campina Grande, v. 12, n. 3, 2016.
- GOMES, Gustavo Crizel; RODRIGUES, Walter Fagundes; GOMES, Fernando Rogério Costa; BARBIERI, Rosa Líia; GARRASTAZU, Marilice Cordeiro. Conservação de frutíferas nativas: localização, fenologia e reprodução. **Embrapa Clima Temperado-Documentos (INFOTECA-E)**, Pelotas, 2007. 33p. (Embrapa. Documentos 183)
- GUIZILINI, Luiz Alexandre. **(In) Atividade antioxidante de gabioba e aplicação da polpa como ingrediente em sorvete**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.
- HANNUM, Mackenzie; STEGMAN, Margaret A.; FRYER, Jenna A.; SIMONS, Christopher T. Different olfactory percepts evoked by orthonasal and retronasal odorant delivery. **Chemical Senses**, Oxônia, v. 43, n. 7, p. 515-521, 2018
- HOUNSOME, N.; HOUNSOME, B.; TOMOS, D.; EDWARDS-JONES, G. Plant metabolites and nutritional quality of vegetables. **Journal of food science**, v. 73, n. 4, p.48-65, 2008.
- JESUS, Daniel da Silva. **Estresse de metais na produtividade de compostos oriundos do metabolismo secundário de *martianthus leucocephalus* (mart. Ex benth.)** **Jfb Pastore**. 2016. 110 f. Tese (Doutorado em Recursos Genéticos

Vegetais) – Programa de Pós-graduação em Recursos Genéticos Vegetais, Universidade Estadual de Feira de Santana, Campinas, 2016.

KAPPERS, Iris F.; AHARONI, Asaph; HEPEN, Teun W. J. M. H.; LUCKERHOFF, Ludo L. P.; DICKE Marcel; BOUWMEEESTER Harro. Genetic engineering of terpenoid metabolism attracts bodyguards to Arabidopsis. **Science**, Washington, v. 309, p.2070–2072, 2005.

KERBAUY, Gilberto Barbante. **Fisiologia vegetal**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008. 453p.

KIM, U. K.; BRESLIN, P. A. S.; REED, D.; DRAYNA, D. Genetics of human taste perception. **Journal of Dental Research**, Pensilvânica, v. 83, n. 6, p. 448-453, 2004.

KLAFKE, Jonatas Zeni; PEREIRA, Roberta Lelis Dias; HIRSCH, Gabriela Elisa; PARISI, Mariana Migliorini; PORTO, Fernando Garcez; DE ALMEIDA, Amanda Spring; RUBIN, Fabiane Horbach; SCHMIDT, Aline; BEUTLER, Henrique; NASCIMENTO, Sabrina; TREVISAN, Gabriela; BRUSCO, Indiara; DE OLIVEIRA, Sara Marchesan; DUARTE, Marta Maria Medeiros Frescura; DUARTE, Tiago; VIECILI, Paulo Ricardo Nazário. Study of oxidative and inflammatory parameters in LDLr-KO mice treated with a hypercholesterolemic diet: Comparison between the use of *Campomanesia xanthocarpa* and acetylsalicylic acid. **Phytomedicine**, Jena, v. 23, n. 11, p. 1227-1234, 2016.

LANDRUM, L. R. *Campomanesia*, *Pimenta*, *Blepharocalyx*, *Legrandia*, *Acca*, *Myrrhinium*, and *Luma* (Myrtaceae). **Flora Neotropica**, Nova Iorque, v. 45, p. 1-178, 1986.

LEITE, Monica Regina Vieira. **O gênero *Bauhinia* L. na região de Bauru e seus metabólitos secundários: contribuições para estudos de plantas medicinais**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Ambiental) - Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2017.

LESCANO, Caroline Honaiser; DE LIMA, Fernando Freitas; CAIRES, Anderson Rodrigues Lima; DE OLIVEIRA, Ivan Pires. Polyphenols Present in *Campomanesia* Genus: Pharmacological and Nutraceutical Approach. In: WATSON, Ronald Ross (Ed.) **Polyphenols in Plants**. Academic Press, 2019. p. 407-420.

LIMA, Jorgiane da Silva Severino; DE CASTRO, José Maria Carvalho; SABINO, Luiz Bruno de Sousa; DE LIMA, Ana Cristina Silva; TORRES, Lucicléia Barros de Vasconcelos. Physicochemical properties of gabiroba (*Campomanesia lineatifolia*) and myrtle (*Blepharocalyx salicifolius*) native to the mountainous region of Ibiapaba-CE, Brazil. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 29, n. 3, p. 753-757, 2016.

LOOMIS, W. David; CROTEAU, Rodney. Biochemistry of Terpenoids. Lipids: Structure and Function. In: STUMPF, P. K.; CONN, E.E. (Ed.) **The Biochemistry of Plants**, v 4, c. 13, p. 364-410, 2014.

LORENZI, H. **Árvores Brasileiras** - manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. 1.vol. 5.ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum. 2008. 384p.

LUCKMANN, Daiane; POTRICH, Michele; LOZANO, Everton Ricardi; WAGNER JUNIOR, Américo. Ocorrência de *Paraulaca dives* (Coleoptera: Chrysomelidae) em *Campomanesia xanthocarpa* (Myrtaceae), no estado do Paraná, Brasil. **Brazilian Journal of Applied Technology for Agricultural Science/Revista Brasileira de Tecnologia Aplicada nas Ciências Agrárias**, Paraná, v. 8, n. 2, p. 99-103, 2015.

MAGALHÃES, Hilton César Rodrigues. **(In) Influência hormonal de Metil Jasmonato na biossíntese de compostos voláteis associados ao amadurecimento em tomate Grape (*Solanum lycopersicum*) e pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*)**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Programa de Pós-graduação e Ciência dos Alimentos, Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, 2017.

MALTA, Luciana Gomes. **Avaliação biológica de frutas do Cerrado brasileiro= Guapeva, Gabiroba e Murici**. 2011. 225 f. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) – Setor de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

MARASCHIN, Marcela. ZEGGIO, Amélia R. Somensi; TOMAZZOLI, Maíra M.; OLIVEIRA, Simone K.; RAMLOV, Fernanda; VELEIRINHO, Maria Beatriz; ROCHA, Miguel. Metabolômica e quimiometria como ferramentas para análises quimio(bio)diversas. In. RESENDE, Rodrigo R. (Ed.) **Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria**. Blucher, v. 4, 2017. p. 17-50.

Maria Regina Bueno (Ed.). **Aroma e sabor de alimentos: Temas atuais**. São Paulo: Livraria Varela, p. 17-28, 2003.

MARIN, R.; APEL, M. A.; LIMBERGER, R. P.; RASEIRA, M. C.; PEREIRA, J. F.; ZUANAZZI, J. A.; HENRIQUES, A. T. Volatile components and antioxidant activity from some Myrtaceous fruits cultivated in Southern Brazil. **Latin American Journal of Pharmacy**, Buenos Aires, v. 27, n. 2, p. 172-177, 2008.

MARKMAN, Blanca Elena Ortega; BACCHI, Elfriede Marianne; KATO, Edna Tomiko Myiake. Antiulcerogenic effects of *Campomanesia xanthocarpa*. **Journal of ethnopharmacology**, Amsterdam, v. 94, n. 1, p. 55-57, 2004.

MATA, Adriana R.; NELSON, David L.; AFONSO, Robson J.; GLÓRIA, Maria Beatriz A.; JUNQUEIRA, Roberto G. Identificação de compostos voláteis da cúrcuma empregando microextração por fase sólida e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 151-157, 2004.

NELSON, David L.; COX, Michael M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 7. ed. Artmed Editora, 2018. 1312 p.

NIU, Fu-Xing; LU, Qian; BU, Yi-Fan; LIU, Jian-Zhong. Metabolic engineering for the microbial production of isoprenoids: carotenoids and isoprenoid-based biofuels. **Synthetic and systems biotechnology**, Pequim, v. 2, n. 3, p.167-175, 2007.

NOBLE, A. C. Taste-aroma interactions. **Trends in Food Science & Technology**, Londres, v. 7, n. 12, p. 439-444, 1996.

NOVAES, Luiz Fernando Toneto. **Síntese total de terpenos e meroterpenos: actinoranona, pleocarpanona e sesquiterpenos " Illicium"**. 2019. 372 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.

OSORIO, Sonia; MUÑOZ, Cristina; VALPUESTA, Victoriano. Physiology and biochemistry of fruit flavors. In HUI, Y. H.; CHEN, Feng, NOLLET, Leo M. L.; GUINÉ, Raquel P. F.; MARTÍN-BELLOSO, Olga; MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. Isabel; PALIYATH, Gopinhadan; PESSOAS, Fernando L. P.; LE QUÉRÉ, Jean Luc; SIDHU,

Jiwan S.; SIDHU, Nirmal; SINHA, Peggy. Stanfield (Ed.) **Handbook of fruit and vegetable flavors**. New Jersey: Wiley, p. 25-43, 2010.

PEDRO, Luís Gaspar; FIGUEIREDO, Ana Cristina; BARROSO, José Gonçalves. O Aroma das Plantas. **Revista de Ciência Elementar**, Porto, v. 6, n. 2, p. 1-3, 2018.

PEREIRA, Marina C.; STEFFENS, Rosana S.; JABLONSKI, André; HERTZ, Plinho F.; RIOS, Alessandro de O.; VIZZOTTO, Márcia; FLÔRES, Simone H. Characterization and antioxidant potential of Brazilian fruits from the Myrtaceae family. **Journal of agricultural and food chemistry**, Munique, v. 60, n. 12, p. 3061-3067, 2012.

PÉREZ, María Emilia. **Preparación sustentable y evaluación de actividad biológica de fenilpropanoides frente a la polilla del tomate Tuta absoluta (Meyrick) (Lepidoptera: Gelechiidae)**. 2016. 158 f. Tese (Doutorado) - Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Ciencias Ciológicas, Universidad Nacional de La Plata, 2016.

PETRY, Vanessa Samara. (In) **Validação de marcadores microssatélites e análise da diversidade genética em populações de Campomanesia xanthocarpa (Mart.) O. Berg**, 2018. Dissertação (Mestrado em Recursos Genéticos Vegetais) - Pós-Graduação em Recursos Genéticos Vegetais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

QUEIROGA, Rita de Cássia R. E.; MADRUGA, Marta S.; GALVÃO, Mércia de S., & DA COSTA, Roberto G. Otimização das condições de extração de compostos voláteis em leite caprino utilizando a técnica de extração e concentração simultânea. **Revista do Instituto Adolfo Lutz (Impresso)**, São Paulo, v. 64, n. 1, p. 97-103, 2005.

RACHWAL, Marcos Fernando Gluck; CARVALHO, Paulo Ernani Ramalho; WITHERS, Luiz Henrique de Oliveira. Educação ambiental na trilha ecológica da Embrapa Florestas. **Embrapa Florestas-Documentos (INFOTECA-E)**, Colombo, 2007. 43p. (Embrapa. Documentos 147)

RAMBLA, José L.; TIKUNOV, Yury M.; MONFORTE, Antonio J.; BOVY, Arnaud G.; GRANELL, Antonio. The expanded tomato fruit volatile landscape. **Journal of Experimental Botany**, Lancaster, v. 65, n.16, p. 4613-4623, 2014.

RIBÉREAU-GAYON, Pascal; GLORIES, Yves; MAUJEAN, Alain; DUBOURDIEU, Denis. **Handbook of Enology Volume 2: The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments**. 2. ed. England: John Wiley & Sons, Ltd; 2006. 450 p.

RIFFEL, Alessandro; DA COSTA, João Gomes. Os voláteis de plantas e o seu potencial para a agricultura. **Embrapa Tabuleiros Costeiros-Documentos (INFOTECA-E)**, Aracaju, 2015. 50 p. (Embrapa. Documentos 201).

RODRIGUES, Vanessa Nowacki. **Licor de guabiroba (Campomanesia xanthocarpa): Análise Mercadológica, desenvolvimento e caracterização físico-química e sensorial**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) - Engenharia de Alimentos da Universidade Federal da Fronteira Sul, Laranjeiras do Sul, 2017.

RODRIGUEZ-AMAYA, Delia B. Rotas Bioquímicas e Químicas para a Formação de Compostos Voláteis em Alimentos. In: FRANCO, Maria Regina Bueno. **Aroma e Sabor de Alimentos: Temas atuais**. São Paulo: Livraria Varela, p. 177-194, 2003.

ROWAN, Daryl D.; ALLEN, John M.; FIELDER, Simon; HUNT, Martin B., Biosynthesis of straight-chain ester volatiles in red delicious and granny smith apples using deuterium-labeled precursors. **Journal of agricultural and food chemistry**, Munique, v. 47, n. 7, p. 2553-2562, 1999.

SANT'ANNA, Liane Santariano; MERLUGO, Liara; EHLE, Catrine Santos; LIMBERGER, Jessica; FERNANDES, Maquelen Branco; SANTOS, Marí Castro; MENDEZ, Andres Sebastin Loureiro; PAULA, Fávero Reisdorfer; MOREIRA, Cleci Menezes. Chemical composition and hypotensive effect of *Campomanesia xanthocarpa*. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, Londres, v. 2017, 2017.

SANTOS, Marli da Silva. **Impacto do processamento sobre as características físico-químicas, reológicas e funcionais de frutos da gabirobeira (campomanesia xanthocarpa berg)**. 2011. 148 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

SANTOS, Mateus de Almeida. **Produção e emissão de β -cariofileno em laranjeiras e *arabidopsis thaliana* pela superexpressão de terpeno sintases e**

avaliação da expressão gênica nas vias biossintéticas para produção de terpenos. 2019. 136 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2019.

SCHWAB, Wilfried; DAVIDOVICH-RIKANATI, Rachel; LEWINSOHN, Efraim. Biosynthesis of plant-derived flavor compounds. **The plant journal**, Hoboken, v. 54, n. 4, p. 712-732, 2008.

SECCHI, Mariela Inês; MARIANI, Leonardo Fluck; KAUFFMANN, Marjorie; OSTERKAMP, Isa Carla; BAUERMANN, Soraia Girardi; JASPER, André. ANATOMIA DO CARVÃO DE ESPÉCIES NATIVAS DA REGIÃO DO VALE DO TAQUARI (BIOMA MATA ATLÂNTICA)–BASE DE DADOS PARA ESTUDOS ARQUEOBOTÂNICOS. **Estudo & Debate**, Lajeado, v. 24, n. 3, p. 29-43, 2017

SILVA, Maria Reis; LACERDA, Diracy Betânia Cavalcante Lemos; SANTOS, Grazielle Gebrim; MARTINS, Denise Mendes de Oliveira. Caracterização química de frutos nativos do cerrado. **Ciência Rural**, Santa Maria, vol. 38, n. 6, p. 1790-1793, 2008.

SIMÕES, Deise Rosana Silva; WASZCZYNSKYJ, Nina; WOSIACKI, Gilvan. Aromas em maçãs, suco e sidra: revisão. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 27, p. 153-172, 2009.

SIQUEIRA, Thais; MAZON, Joelmir. Uso de Plantas Alimentícias Não Convencionais na Alimentação. **International Journal of Nutrology**, Rio de Janeiro, v. 11, n. S 01, p. 790, 2018.

Sistema da Informação sobre a Biodiversidade Brasileira (**SiBBr**). Disponível em: <<https://sibbr.gov.br/>>. Acesso em 20 nov. de 2020

SOUZA, Jaqueline Lima da Conceição; SILVA, Luciana Borges e; REGES, Nívea Patrícia Ribeiro; MOTA, Elias Emanuel Silva; LEONÍDIO, Rafael Lucas. Caracterização física e química de gabioba e murici. **Revista de Ciências Agrárias**, Lisboa, v. 42, n. 3, p. 792-800, 2019.

TAIZ, Lincoln; ZEIGER, Eduardo. **Fisiologia Vegetal**, 5 ed. Porto Alegre: Artmed, 2013. 952p.

THE PLANT LIST (Ed.). *Campomanesia xanthocarpa* (Mart.) O.Berg. 2019.

Disponível em: < <http://www.theplantlist.org/tpl1.1/record/kew-33281>> Acesso em: 14 abril 2019.

Tropicais: Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor. In: FRANCO, UEKANE, Thais M.; ROCHA-LEÃO, Maria Helena M.; REZENDE, Cláudia M. Compostos Sulfurados no Aroma do Café: Origem e Degradação. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 5, n. 5, p. 891-911, 2013.

VALLILO, Maria Isabel; MORENO, Paulo Roberto Hrithowitsch; DE OLIVEIRA, Elizabeth; LAMARDO, Leda Conceição; GARBELOTTI, Maria Lima. Composição química dos frutos de *Campomanesia xanthocarpa* Berg-Myrtaceae. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n.1, 231-237, 2008.

VIEIRA, Helena Cristina; RIOS, Polliana D'Angelo; DOS Santos, Teresa Maria Gonçalves Quilhó Marques; CUNHA, Alexsandro Bayestorff; BRAND, Martha Andrea, Danielli, Dianessa; FLOREZ, Jeimy Blanco; STANGE, Rafaela; BUSS, Rodrigo; Higuchi, Pedro. Agrupamento e caracterização anatômica da madeira de espécies nativas da Floresta Ombrófila Mista. **Rodriguésia**, Rio de Janeiro v. 70, 2019.

VINAGRE, Anapaula Sommer; RÖNNAU, Ângela Della'Santa Rubio Origuella; PEREIRA, Sabrina Francisco; DA SILVEIRA, Lídia Uliano; WILLAND, Elenir de Fátima; SUYENAGA, Edna Sayuri. Anti-diabetic effects of *Campomanesia xanthocarpa* (Berg) leaf decoction. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, São Paulo, v. 46, n. 2, p. 169-177, 2010.

VOET, D.; VOET, J. G.; PRATT, C. W. **Fundamentos de Bioquímica: A Vida em Nível Molecular**. Porto Alegre: Artmed Editora, 2014. 1200 p.

ZHU, Li Xia; ZHANG, Meng-Meng; LIU, Zheng; SHI, Yin; Duan, Chang Qing. Levels of Furaneol in Msalais Wines: A Comprehensive Overview of Multiple Stages and Pathways of Its Formation during Msalais Winemaking. **Molecules**, v. 24, n. 17, p. 3104, 2019.

ZIMMERMANN, Alice Mesquita; KIRSTEN, Vanessa Ramos. Alimentos com função antioxidante em doenças crônicas: uma abordagem clínica. **Disciplinarum Scientia| Saúde**, Santa Maria, v. 9, n. 1, p. 51-68, 2016.