

IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE JAMELÃO (*Syzygium cumini*)

IDENTIFICATION OF VOLATILE COMPOUNDS FROM JAMELÃO (*Syzygium cumini*)

Ronoel Luiz de Oliveira GODOY¹, Alexandre PORTE², Ana Cristina Miranda Senna GOUVÊA³, Renata Galhardo BORGUINI⁴, Manuela Cristina Pessanha de Araújo SANTIAGO⁵, Sidney PACHECO⁶, Helena de Souza TORQUILHO⁷, Luciana Helena Maia PORTE⁸

^{1,4} D. Sc., Pesquisador Embrapa Agroindústria de Alimentos

² D. Sc., Professor Adjunto – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro – UNIRIO

³ M. Sc., Doutoranda, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ

^{5,6} M. Sc., Analista Embrapa Agroindústria de Alimentos

⁷ D. Sc., Professora do Instituto Federal de Educação do Estado do Rio de Janeiro – IFRJ, Centro Federal de Educação Tecnológica de Química

⁸ D. Sc., Professora Adjunta – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro - UFRRJ

Palavras-chave: jambolão, monoterpenos, sesquiterpenos, aroma, frutas tropicais

Introdução

O Brasil possui um grande número de frutas exóticas pouco exploradas, as quais são de potencial interesse para a agroindústria e uma possível fonte de receita para a população local. Estas frutas representam uma oportunidade para os produtores locais terem acesso a mercados especiais, nos quais consumidores dão ênfase ao caráter exótico da fruta e aos nutrientes (ALVES et al., 2008). Ademais, o consumo de frutas tropicais vem aumentando tanto nacional quanto internacionalmente, devido ao crescente reconhecimento sobre os seus valores nutricionais e terapêuticos (RUFINO, 2010).

O jamelão (*Syzygium cumini* L.) é uma árvore com diversos nomes populares (sinonímia *Eugenia jambolana* Lam.), notadamente jambolão. É nativa dos trópicos, particularmente da Índia, Tailândia, Filipinas e Madagascar. e no Brasil é encontrada nas regiões Sudeste, Nordeste e Norte. É usada no tratamento de diversos distúrbios e doenças e somente na última década teve a composição química dos frutos estudada (MIGLIATO et al., 2007). A identificação dos compostos voláteis do fruto, entretanto, necessita de estudos.

Ensaio preliminares com técnica convencional de destilação por arraste a vapor permitiu a identificação de poucas substâncias, indicando a necessidade de uma metodologia alternativa para estudar os voláteis dos frutos de jamelão. Por este motivo, o objetivo deste trabalho foi identificar os compostos voláteis do fruto de jamelão previamente liofilizado e pulverizado através de micro-extração em fase sólida (SPME) em *headspace* estático usando cromatografia gasosa e espectrometria de massas.

Material e Métodos

Os frutos (500 g) foram adquiridos do comércio local, transportados em recipiente de isolante térmico e armazenados à -18 °C até o início das análises. Os frutos descongelados foram higienizados em água potável, sanitizados em solução de hipoclorito de sódio (100 ppm/30 minutos) e tiveram seus caroços retirados manualmente antes de serem liofilizados por 24 horas (Liofilizador L101 LIOTOP – Brasil). Os frutos secos foram pulverizados em grau de porcelana com pistilo, armazenados em frasco de vidro hermético com septo de silicone para a extração por SPME e protegido da luz. A fibra (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano) foi exposta ao *headspace* durante 10 minutos, injetada no cromatógrafo e retirada após 30 minutos. As análises foram realizadas em cromatógrafo gasoso equipado com detector de ionização de chama e em cromatógrafo gasoso acoplado a detector seletivo de massas. As condições de análise estão descritas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.



Tabela 01 – Condições de análise em cromatógrafo com detector de ionização de chamas

Parâmetro	Valor/Unidade
Cromatógrafo	Hewlett Packard 5890 Series II
Integrador	Hewlett Packard modelo 3396 A
Gás de arraste	H ₂ , à vazão de 1mL/min, representando uma pressão da na cabeça da coluna de 90 KPa
Coluna capilar de sílica fundida	5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano (SE-54) 25 m x 0,2 mm d. i. x 0,33 µm
Detector	Flyme Ionization Detector (FID) – Detector de Ionização da Chamas à 300 °C, sendo os gases de combustão H ₂ e ar sintético e gás auxiliar N ₂
Injeção	Manual/0,04 µl/seringa de 1 µL Hamilton Series 7000
Injetor	Com divisão de fluxo 1:100 a 250 °C
Tempo Inicial	0 minutos
Tempo Final	15 minutos
Progressão do Aquecimento	2 °C/minuto
Temperatura Inicial	60 °C
Temperatura Final	240 °C
Padrão de hidrocarbonetos	Padrão Aldrich (Alemanha) de hidrocarbonetos lineares C ₇ a C ₂₆

Tabela 02 - Condições de análise em cromatógrafo com detector seletivo de massas

Parâmetro	Valor/Unidade
Cromatógrafo	Hewlett Packard 5890 Series II
Detector seletivo de massas	MSD – 5970 computadorizado (HP – 7958)
Gás de arraste	Hélio
Injeção	Manual/0,04 µl/seringa de 1 µL Hamilton Series 7000
Coluna capilar	5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano (SE-54) 25 m x 0,2 mm d. i. x 0,33 µm
Ionização	Impacto de elétrons a 70 eV
Analisador de íons	Quadrupolo
Tempo Inicial	0 minuto
Tempo Final	15 minutos
Progressão do Aquecimento	2 °C/minuto
Temperatura Inicial	60 °C
Temperatura Final	260 °C
Temperatura da Interface	300 °C

Os compostos presentes no jamelão foram identificados através de: comparação de espectros de massas das substâncias dos óleos com espectros de massas das



espectroscopia NIST e da literatura (ADAMS, 1995) e cálculo dos Índices de Retenção e comparação com Índices de Retenção encontrados na literatura (ADAMS, 1995). O Índice de Retenção Relativo das substâncias dos óleos essenciais foi obtido através da Equação 01

Equação 01

$$IRR = \left(\frac{\log t_{R'} \text{ subst} - \log t_{R'} n}{\log t_{R'} (n+1) - \log t_{R'} n} + n \right) \times 100$$

Onde:

IRR = Índice de Retenção Relativo.

$t_{R'} \text{ subst}$ = Tempo de Retenção Corrigido da substância.

$t_{R'} n$ = Tempo de Retenção Corrigido do n-Alcano Imediatamente Inferior ao Tempo de Retenção da Amostra.

$t_{R'} n+1$ = Tempo de Retenção Corrigido do n-Alcano Imediatamente Superior ao Tempo de Retenção da Amostra.

n = Número de Carbonos do n-Alcano Imediatamente Inferior ao Tempo de Retenção da Amostra.

Sendo que o tempo de retenção corrigido é dado pela Equação 02.

Equação 02

$$t_{R'} = t_R x - t_R y$$

Onde:

$t_{R'}$ = Tempo de Retenção Corrigido

$t_R x$ = Tempo de Retenção da Amostra ou Tempo de Retenção do n-Alcano Imediatamente Inferior ou do n-Alcano Imediatamente Superior.

$t_R y$ = Tempo de Retenção do Gás Butano

Resultados e Discussão

O cromatograma de íons totais mostra dois grupos padrões de substâncias encontrados no fruto do jamelão, o primeiro, entre 9 e 22 minutos de corrida, é composto por monoterpenos hidrocarbonetos e oxigenados, enquanto no segundo grupo, de 30 a 42 minutos, estão os sesquiterpenos (Figura 1).

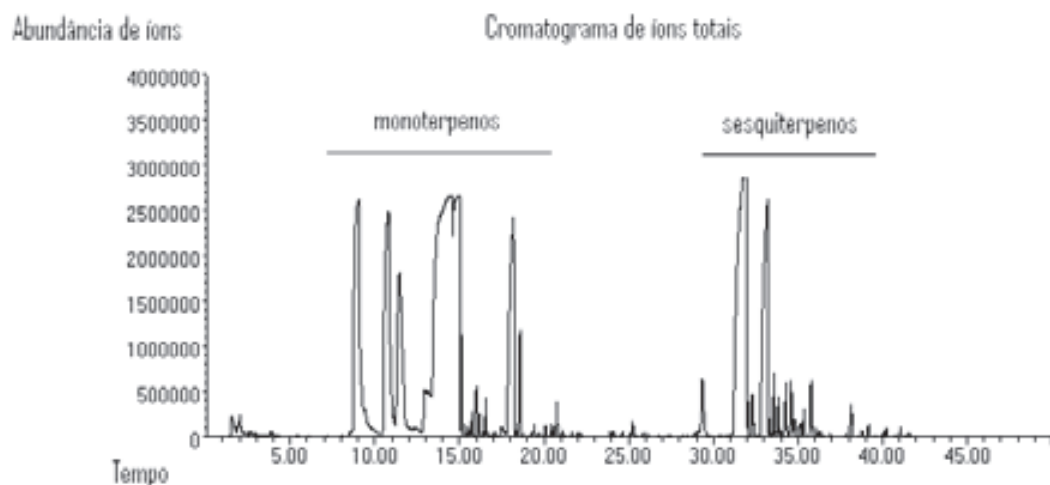


Figura 1. Cromatograma de íons totais dos compostos aromáticos do fruto de jamelão

As substâncias identificadas são apresentadas na Tabela 03.

Tabela 03. Substâncias identificadas e respectivos Índices de Retenção Relativos Calculados.

	Substância	IRRc*		Substância	IRRc
1	α -tujeno	930	21	pinocarveol	1139
2	α -pineno	939	22	terpinen-4-ol	1177
3	Canfeno	954	23	Z-cinerone	IEM
4	β -pineno	979	24	hotrienol	1186
5	Limoneno	1029	25	α -terpinenol	1188
6	β -phellandreno	1029	26	α -copaeno	1380
7	β -E-ocimeno	1050	27	β -cariofileno	1420
8	γ -terpineno	1059	28	α -humuleno	1450
9	2-isopropenil-5-metil-4-hexenal	IEM	29	aromadendreno	IEM
10	pnano óxido	1099	30	amorfeno	IEM
11	1,3,8-mentatrieno	IEM	31	β -selineno	1490
12	allo-ocimeno	IEM	32	eremophileno	IEM
13	5,5,-dimetil-1-propil-1,3-ciclopentadieno	IEM	33	α -muuroleno	1500
14	terpinoleno	IEM	34	α -cadineno	1530
15	Linalool	1096	35	γ -cadineno	IEM
16	2,6-dimetil-1,3,5,7-octatetraeno-E,E	IEM	36	α -cariophileno epóxido	1580
17	neo-allo-ocimeno	1144	37	1,5,5,8-tetrametil-12-oxaciclo [9.1.0]dodecan-3,7-dieno	IEM
18	3,4-dimetil-2,4,6-octatrieno	IEM	38	4,4,-dimetil, tetraciclo[6.3.2.0(2,5).0(1.8)]	IEM



				tridecan-9-ol	
19	2,3,4,5-tetrametil-2-ciclopenten-1-ona	IEM			
20	2,6-dimetil-2,4,6-octatrieno-E,Z	IEM			

* IRRc = índice de retenção calculado IEM = Identificado apenas por Espectrometria de Massas

O componente majoritário identificado no jamelão foi o monoterpene hidrocarboneto β -phellandreno (12,941 minutos). Entre os monoterpenos, canfeno (9,049 minutos), β -pineno (10,820 minutos) e limoneno (11,433 minutos) também merecem destaque. O grupo dos monoterpenos apresentou quase todos os componentes majoritários do jamelão. Entre os sesquiterpenos, o principal composto encontrado foi o β -cariofileno (31,976 minutos) e o α -humuleno (33,211 minutos) (Figura 1).

Os compostos β -pineno, limoneno e α -humuleno também foram encontrados no óleo essencial da semente de jamelão (MIGLIATO et al., 2007).

Embora as substâncias encontradas sejam comuns no meio vegetal, sobretudo em óleos essenciais, conferindo odor característico a diversas ervas usadas como temperos, nas frutas é mais comum encontrar um perfil de ésteres alifáticos acíclicos e de lactonas. Isso pode ajudar a explicar a singularidade e suavidade do aroma do jamelão.

Conclusão

A estratégia de liofilizar e pulverizar o fruto de jamelão, ao invés do aquecimento, foi bem sucedida como pré-tratamento para estudo do aroma do fruto. Os principais componentes voláteis extraídos do fruto do jamelão liofilizado e pulverizado e identificados através de cromatografia gasosa e espectrometria de massas são monoterpenos e sesquiterpenos, notadamente, β -phellandreno, canfeno, β -pineno, limoneno, β -cariofileno e α -humuleno. O próximo passo é identificar os compostos de impacto, isto é, os principais responsáveis pelo aroma do jamelão para poder empregá-lo na indústria de alimentos.

Referências Bibliográficas

- ADAMS, R.P. **Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy**. Carol Stream: Allured Publishing Corporation, 1995. 468 p.
- ALVES, R.E.; BRITO, E.A.; RUFINO, M.S.M.; SAMPAIO, C.G. Antioxidant activity measurement in tropical fruits: a case study with acerola. **Acta Horticulturae**, v. 773, p. 299-305, 2008.
- MIGLIATO, K.F.; MOREIRA, R.R.D.; MELLO, J.C.P.; SACRAMENTO, L.V.S.; CORRÊA, M.A.; SALGADO, H.R.N. Controle de qualidade do fruto de *Syzygium cumini* (L.) Skeels. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 17, n. 1, p. 94-101, 2007.
- RUFINO, M.S.M.; ALVES, R.E.; BRITO, E.S.; MORAIS, S.M.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURACALIXTO, F.D.; MANCINI-FILHO, J. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 121, p. 996-1002, 2010.

Autor a ser contactado: Alexandre Porte. Professor Adjunto do Departamento de Tecnologia de Alimentos, Escola de Nutrição, Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro – UNIRIO. Rua Dr. Xavier Sigaud, 290, Urca, Cep. 22290-180, Rio de Janeiro – RJ, Brasil. e-mail: alexandre_porte@yahoo.com.br