

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA  
CAMPUS ITAQUI  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA**

**COMPOSTOS VOLÁTEIS DE *Physalis peruviana* L.  
EM DIFERENTES ESTÁDIOS DE MATURAÇÃO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**Carine Borges Batista**

**Itaqui, RS, Brasil**

**2021**

**CARINE BORGES BATISTA**

**COMPOSTOS VOLÁTEIS DE *Physalis peruviana* L. EM DIFERENTES ESTÁDIOS DE MATURAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Agronomia da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), como requisito parcial para obtenção do grau de **Engenheira Agrônoma**.

Orientador: Anderson Weber

Itaqui, RS, Brasil

2021

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

B333c Batista, Carine Borges

Compostos voláteis de *Physalis peruviana* L. em diferentes  
estádios de maturação / Carine Borges Batista.

45 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade  
Federal do Pampa, AGRONOMIA, 2021.

"Orientação: Anderson Weber".

1. Fisális. 2. Frutos. 3. Aroma. 4. Ethyl butanoate. 5.  
Amadurecimento. I. Título.

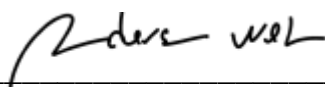
**CARINE BORGES BATISTA**

**COMPOSTOS VOLÁTEIS DE *Physalis peruviana* L. EM DIFERENTES ESTÁDIOS DE MATURAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Agronomia da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), como requisito parcial para obtenção do grau de **Engenheira Agrônoma**.

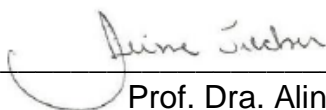
Área de concentração: Ciências agrárias

Trabalho de conclusão de curso defendido e aprovado em: 16 de setembro de 2021.  
Banca examinadora:



---

Prof. Dr. Anderson Weber  
Orientador  
Curso de Agronomia - UNIPAMPA



---

Prof. Dra. Aline Tiecher  
Curso de Agronomia e Ciência e Tecnologia de Alimentos - UNIPAMPA



---

Prof. Dr. Vanderlei Both  
Curso de Agronomia - UFSM

Dedico este trabalho aos meus amados pais Marisa Machado Borges e Jorge Eurico Leite Batista, aos meus irmãos Jardel Borges Batista e Giovane Nestor Borges Batista, a minha cunhada Tatiane Mello Batista, ao meu namorado Francis Júnior Soldateli e a sua família, e aos meus sobrinhos João Henrique Mello Batista, Maria Eduarda Soldateli e Débora Soldateli pelo apoio, incentivo e amor incondicional ao longo desta trajetória.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por tornar meus sonhos possíveis.

A minha família, aos meus irmãos Jardel e Giovane e especialmente aos meus pais Marisa e Jorge pelo exemplo de vida, incentivo, força e apoio.

Ao meu namorado Francis, pela ajuda, apoio e incentivo dedicados a mim.

Ao professor Anderson Weber, por toda ajuda, orientação e conhecimento transmitido.

Ao grupo PET por todas as experiências e aprendizagens proporcionadas.

Aos meus colegas de graduação e amigos, Shirlei Pezzi Fehndrich, Lucas dos Santos Bastos, Daniele Felício, Rafaela Mairesse, Erick Tibulo Steffen, Franciéle dos Santos Soares, Mateus Noronha Bittencourt, Lucas dos Santos Silva e Anderson Chuquel Mello.

A todos os professores de graduação pelo conhecimento transmitido e auxílio necessário.

E a Universidade Federal do Pampa pelo conhecimento e serviços de excelência.

“Eu sou o senhor teu Deus, que te ensina  
o que é útil e te guia pelo caminho em que  
deves andar”

- Isaías 48:17

## RESUMO

### COMPOSTOS VOLÁTEIS DE *Physalis peruviana* L. EM DIFERENTES ESTÁDIOS DE MATURAÇÃO

Autor: Carine Borges Batista

Orientador: Anderson Weber

Local e data: Itaquí, 16 de setembro de 2021

Os frutos de fisális apresentam características de qualidade que são muito atrativas aos consumidores, sendo que dentre os atributos considerados importantes estão o aroma e o sabor. Todavia, essas características sofrem alterações ao longo do processo de amadurecimento, afetando a qualidade dos frutos. Portanto, o objetivo deste trabalho foi verificar a influência dos estádios de maturação sobre a produção de compostos voláteis de fisális. Os frutos foram colhidos em cinco estádios de maturação os quais foram determinados a partir da coloração do cálice, caracterizados como: verde; verde-amarelado; amarelo-esverdeado; amarelo e amarelo-amarronzado. A quantificação dos compostos voláteis foi realizada a partir de um cromatógrafo a gás. A análise dos componentes principais foi realizada no programa MetaboAnalyst. Nos frutos de fisális foram identificados uma ampla quantidade de compostos, totalizando 85 compostos, sendo 32 ésteres, 19 álcoois, 12 aldeídos, 8 terpenos, 8 cetonas, 2 ácidos, 2 lactonas, e 1 óxido e 1 éter. Dentre estes, 43 compostos foram influenciados pela maturação, sendo o ethyl butanoato um dos principais. Em geral, os compostos apresentam maior concentração nos estádios amarelo-esverdeado e amarelo. Os estádios verde-amarelado e amarelo-amarronzado apresentaram menor concentração de compostos voláteis, que pode estar associado a auxina e ao etileno. O ethyl butanoate foi o composto presente em maior concentração que foi alterado em função dos estádios de maturação e apresentou um comportamento semelhante a maioria dos voláteis e, desta forma, pode ser utilizado como um marcador de qualidade de aroma em fisális. Nesse sentido, os aldeídos, álcoois e ésteres aumentaram em função do amadurecimento. Grande parte dos compostos apresentaram maior concentração nos estádios amarelo-esverdeado e amarelo, assim estes estádios caracterizam o momento ideal para a colheita, pois apresentam maior qualidade aromática.



Palavras-chave: Fisális; Frutos; Aroma; Ethyl butanoate; Amadurecimento.

## **ABSTRACT**

### **VOLATILE COMPOUNDS OF PHYSALIS PERUVIANA L. AT DIFFERENT MATURATION STAGES**

Author: Carine Borges Batista

Advisor: Anderson Weber

Data: Itaqui, September 16, 2021.

Physalis fruits have quality characteristics that are very attractive to consumers, and among the attributes considered important are aroma and flavor. However, these characteristics undergo changes throughout the ripening process, affecting the quality of the fruit. Therefore, the objective of this work was to verify the influence of maturation stages on the production of volatile compounds in physalis. Fruits were harvested at five maturation stages which were determined from the color of the cup, characterized as: green; yellowish-green; greenish yellow; yellow and yellow-brown. The volatile compounds quantification was performed using a gas chromatograph. The analysis of the principal components was carried out in the MetaboAnalyst program. In the physalis fruits a large amount of compounds were identified, totaling 85 compounds, being 32 esters, 19 alcohols, 12 aldehydes, 8 terpenes, 8 ketones, 2 acids, 2 lactones, and 1 oxide and 1 ether. Among these, 43 compounds were influenced by maturation, with ethyl butanoate being one of the main ones. In general, the compounds have a higher concentration in the yellow-green and yellow stages. The yellowish-green and brownish-yellow stages showed a lower concentration of volatile compounds, which may be associated with auxin and ethylene. Ethyl butanoate was the compound present in the highest concentration that was altered in function of the maturation stages and presented a behavior similar to most volatiles and, therefore, it can be used as a marker of aroma quality in physalis. In this sense, aldehydes, alcohols and esters increased as a function of ripening. Most of the compounds showed a higher concentration in the greenish-yellow and yellow stages, so these stages characterize the ideal time for harvesting, as they have higher aromatic quality.

Keywords: Physalis; Fruits; Aroma; Ethyl butanoate; Ripening.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>1.1 Objetivo geral.....</b>	<b>13</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 Importância e características dos frutos de fisális.....</b>	<b>14</b>
<b>2.2 Estádios de maturação.....</b>	<b>14</b>
<b>2.3 Compostos voláteis.....</b>	<b>16</b>
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>18</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>21</b>
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>41</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>42</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A *Physalis peruviana* L. é uma planta pertencente à família das solanáceas e ao gênero *Physalis*, caracterizada por apresentar frutos no formato de bagas, os quais atingem uma coloração amarelo-laranja quando maduros (BAZANA et al., 2019). E devido a suas propriedades nutricionais e antioxidantes apresenta-se como uma das frutas tropicais mais promissoras atualmente, visto que contém altos níveis de minerais, carotenoides, compostos bioativos e vitaminas A e C (RAMADAN & MOERSEL, 2007).

Além disso destaca-se também a busca dos consumidores por frutas de elevado padrão de qualidade, sendo que dentre os atributos considerados em relação aos critérios de qualidade, estão o aroma e o sabor. Entretanto, para a determinação de tais características torna-se necessário realizar análises quantitativas e qualitativas dos compostos de aroma produzidos pelas frutas (MAJCHER et al., 2020).

Nesse sentido, ao caracterizar constituintes voláteis de frutos de fisális Yilmaztekin (2014) constatou a presença de 23 ésteres, 21 álcoois, 11 terpenos, 8 cetonas, 8 ácidos, 6 lactonas, 4 aldeídos e 2 variados, identificando no total, mais de 100 compostos voláteis. Já Majcher et al. (2020) identificaram 18 compostos principais nos frutos, dentre eles 2-methylpropanal, ethyl 2-methylpropanoate, butane-2,3-dione, ethyl butanoate, ethyl hexanoate, octanal, ethyl octanoate, metional, (E)-non-2-enal,  $\beta$ -linalool e 2-phenylacetaldehyde tais compostos remetem ao aroma frutal, anis, amanteigado, cítrico, verde, floral e mel. Da mesma forma Berger et al. (1989) verificaram que determinados compostos, tem maior impacto no aroma dos frutos.

Ainda, é de suma importância considerar as mudanças fisiológicas ao longo do processo de amadurecimento, sendo que a cor do fruto muda de verde para alaranjado devido a degradação de clorofila e ao acúmulo de carotenoides. Do mesmo modo, outros parâmetros também são alterados em função da maturação dos frutos, afetando seu peso e suas dimensões, o balanço hormonal, a relação entre açúcares e ácidos e a síntese de compostos aromáticos, características responsáveis pela textura, aroma e sabor dos frutos (ALVAREZ-FLÓREZ et al., 2017; PEREIRA et al., 2014; SOETHE et al., 2016).

Logo, nessa fase de desenvolvimento e maturação dos frutos, as condições externas bem como luz, umidade e temperatura podem afetar os processos fisiológicos em ocorrência, da mesma forma, tais processos podem ser alterados por

fatores hormonais internos (ALVAREZ-FLÓREZ et al., 2017). Todos esses pressupostos podem influenciar na qualidade e na composição dos compostos voláteis, os quais são de grande importância por interferir no aroma, o qual interfere no sabor característico da fruta (SALAZAR et al., 2017). Entretanto, é evidente que existem poucos estudos realizados acerca dos compostos voláteis de *ficus* (YILMAZTEKIN, 2014) limitando-se a sua identificação.

### **1.1 Objetivo geral**

Visando a importância de determinar o momento exato de realizar a colheita dos frutos, devido a sua interferência sobre a qualidade e aroma dos mesmos e tendo em vista a lacuna de informações a respeito de composto voláteis de *ficus* e sua relação com o ponto de colheita, o objetivo deste trabalho foi verificar a influência dos estádios de maturação sobre a produção de compostos voláteis em frutos de *ficus*.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Importância e características dos frutos de fisális

A *Physalis peruviana* L. é uma planta originária dos Andes, sendo que possui variedades cultivadas na América, Europa e Ásia, seus frutos apresentam elevado valor devido os atributos de qualidade, tais como doçura e uma leve acidez e boa aparência, além disso, desenvolve-se dentro de um cálice composto por cinco sépalas e é muito utilizada na ornamentação de pratos e bebidas (RODRIGUES et al., 2012; ADAMS et al., 2018). De forma que, é um fruto muito atraente para os consumidores, ganhando espaço no mercado nacional e internacional. Assim, passou a integrar o ranking dos pequenos frutos no mercado brasileiro (MATTOS et al., 2018). Dentre as características que mais agregam valor ao fruto estão o tamanho e o sabor dos mesmos (TREVISANI et al., 2018).

A planta apresenta hábito de crescimento indeterminado, o que resulta em floração e frutificação de forma contínua (FISCHER & MELGAREJO, 2020). Assim tem-se a ocorrência simultânea de frutos em diferentes estágios de maturação, fato que dificulta a determinação da maturidade fisiológica e a melhor época da colheita dos frutos (ABUD et al., 2013). Ainda, os frutos apresentam uma correlação entre os aspectos qualitativos e a maturação, cor e período de colheita (ARANTES et al., 2018; PEREIRA et al., 2014).

Nesse sentido, para determinar o momento ideal da colheita, onde o fruto se encontra apto para o consumo, utiliza-se como principal indicador de maturação fisiológica a cor do cálice e as características sensoriais. Porém alguns parâmetros utilizados no sentido de caracterizar a maturação e época adequada de colheita dos frutos podem ser alterados no decorrer do ciclo da planta (FISCHER & MARTÍNEZ, 1999; LIMA et al., 2012). Desta forma, é importante conhecer o comportamento desses atributos organolépticos ao longo do processo de maturação dos frutos.

### 2.2 Estádios de maturação

A maturação dos frutos é um processo coordenado e irreversível, e envolve uma gama de alterações bioquímicas, fisiológicas e organolépticas, que proporcionam

o desenvolvimento de uma fruta madura comestível e com as características de qualidade desejáveis pelos consumidores (PRASANNA et al., 2007).

Na maturação os frutos apresentam um aumento do conteúdo de clorofila na fase inicial e, posteriormente, ao entrar no amadurecimento o conteúdo de clorofila diminui e teor dos carotenoides aumentam, mostrando que a clorofila é degradada e os carotenoides são sintetizados no período final de maturação. E assim, ocorre a mudança na coloração dos frutos, que inicialmente são verdes e no amadurecimento tornam-se amarelos (TRONG et al., 2021).

Da mesma forma, o tamanho, peso, teor de sólidos solúveis e *ratio* também aumentam na decorrência do amadurecimento dos frutos, enquanto ocorre a redução da acidez titulável. Ainda, durante o amadurecimento, quando o fruto se encontra com a coloração da epiderme laranja, os mesmos apresentam concentrações máximas de  $\beta$ -caroteno, os quais reduzem posteriormente (FISCHER & MARTÍNEZ, 1999; LIMA et al., 2012).

Entretanto, além das alterações da cor, textura e composição, a taxa de respiração é o indicador mais usual da atividade metabólica, visto que é uma fruta climatérica. Assim, diversas mudanças ocorrem nos aspectos físicos, bioquímicos e fisiológicos durante o amadurecimento, incluindo processos anabólicos e catabólicos. Nesse sentido, o amadurecimento dos frutos vem recebendo uma atenção especial, devido as várias mudanças metabólicas que proporcionam aos frutos na pré-colheita e na pós-colheita (GUNDEWADI et al., 2018).

Do mesmo modo, ocorrem mudanças nas atividades metabólicas durante o desenvolvimento e maturação dos frutos, indicados por alterações no conteúdo proteico (MEGALE, 2002). Sendo que, o conteúdo de proteína da fruta diminuiu relativamente em função da maturação dos frutos, devido as proteínas atuarem principalmente como enzimas e não reservas. Da mesma forma, o amido também sofre redução, sendo convertido na glicólise e servindo como substrato para respiração dos frutos, a qual aumenta durante o amadurecimento (TRONG et al., 2021). Assim, é necessário determinar o momento ideal de colheita dos frutos, visto que uma colheita no estágio de maturação inadequado pode resultar em frutos com baixa qualidade.

Em relação as características químicas, de forma geral os frutos maduros apresentam umidade de 78,9 g, proteína de 0,05 a 0,3 g, lípido de 0,15 a 0,20 g,

carboidrato 19,6 g, fibra 4,9 g e ácido ascórbico 43 mg, em 100 g de polpa (RAMADAN & MÖRSEL, 2004).

Rodrigues et al. (2012), indicaram que os frutos de *Physalis* podem ser colhidos quando o cálice expressa coloração amarelo-esverdeada a amarelo-amarronzado, momento no qual o fruto apresenta as maiores massas, os maiores diâmetros e o maior teor de sólidos solúveis e *ratio*. De forma semelhante, Adams et al. (2018) verificaram que para sólidos solúveis (°Brix) houve um aumento nos estádios mais avançados de maturação, sendo verificado 5,85 na coloração verde, 8,05 na verde-amarelado, 11,07 na amarelo-esverdeado, 11,22 na amarelo e 10,27 na amarelo-amarronzada, sem diferença estatística a partir do amarelo-esverdeado. Assim, considerando a importância do conhecimento do momento ideal de colheita em função do comportamento dos atributos de qualidade dos frutos ao longo da maturação, é de grande relevância ter informações a respeito dos compostos voláteis ao longo desse processo.

### **2.3 Compostos voláteis**

O sabor basicamente é formado de três componentes, aroma, gosto e sensação, sendo que o aroma característico das frutas é atribuído aos compostos voláteis, os quais foram identificados em maior abundância como ésteres, álcoois, aldeídos e cetonas (GUNDEWADI et al., 2018).

A produção de compostos voláteis é um processo complexo visto que substratos e enzimas são dependentes do estado de maturação dos frutos, no qual diferentes vias metabólicas resultam na biossíntese desses compostos (DÁVILA-AVIÑA et al., 2011). Ainda, a formação de voláteis sofre a interferência das condições celulares como: disponibilidade de enzimas e substratos, propriedades físicas dos substratos, locais das reações e atividade enzimática (SCHWAB et al., 2008). Sendo que uma grande variedade de compostos voláteis presentes em hortaliças e frutos, tais como álcoois, cetonas, aldeídos e ésteres, são sintetizados principalmente a partir de ácidos graxos pela ação da enzima lipoxigenase (LOX), assim como de aminoácidos, carboidratos e carotenoides (FERNANDES, 2017).

Nesse sentido, assim como as características sensoriais dos frutos os compostos voláteis variam quantitativamente e qualitativamente em função do clima,



condições de cultivo e do estágio de maturação dos frutos (DÁVILA-AVIÑA et al., 2011), pois no processo de amadurecimento o fruto demanda energia para a síntese de açúcares que conferirão sabor doce e de ésteres que atuarão no aumento de aromas no fruto (PRASANNA et al., 2007).

Em frutos pertencentes à mesma família das Solanáceas como o tomate, os compostos voláteis de maior importância, proporcionando maior sabor são: aldeídos insaturados de cadeia curta, álcoois, cetonas e ésteres. Sabe-se que a sua biogênese se inicia no desenvolvimento da maturidade e sofre um aumento no amadurecimento em função do pico climatérico. Na maturação a composição dos compostos voláteis de tomate está distribuída em 58% ésteres e álcoois de cadeias longas, 32% cetonas e aldeídos e 10% álcoois de cadeia curta (DÁVILA-AVIÑA, et al., 2011).

Em *Physalis*, Yilmaztekin (2014) verificou os constituintes voláteis mais abundantes como: 43,8% álcoois, 24,1% lactonas, 11,72% ésteres, 11,55% terpenos e 5,05% ácidos, sendo que um total de 133 compostos voláteis foram identificados e quantificados e, dentre eles os principais foram: 1-hexanol (6.86%), eucalyptol (6.66%), ethyl butanoate (6.47%), ethyl octanoate (4.01%), ethyl decanoate (3.39%), 4-terpineol (3.27%) e 2-methyl-1-butanol (3.10%). No entanto, não se tem conhecimento acerca do comportamento dos compostos voláteis ao longo da maturação dos frutos de *Physalis* e, nesse sentido, torna-se interessante pesquisar a respeito da influência dos estágios de maturação sobre a produção de compostos voláteis.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Os frutos de fisális foram obtidos na área experimental da Universidade Federal do Pampa, Itaqui, Rio Grande do Sul, Brasil (coordenadas de 29° 09' 21.68" S; 56° 33' 02.58" W, altitude de 74 m). De acordo com o sistema brasileiro de classificação de solos, o solo é classificado como Plintossolo Argilúvico distrófico (EMBRAPA, 2018) e de acordo com a classificação climática de Köppen, o clima da região é do tipo Cfa, subtropical sem estação seca definida (KUINCHTNER & BURIOL, 2001).

As plantas foram cultivadas sobre camalhões e conduzidas no sistema de espaldeira sustentado por mourões de 2,3 m de comprimento e fios de arame galvanizados fixados a uma altura de 0,5 e 1,7 m. A poda de formação foi realizada mantendo-se seis hastes por planta e a poda de manutenção consistiu na retirada das brotações basais e axilares. O cultivo foi realizado no período entre outubro de 2017 a junho de 2018, os frutos foram colhidos em nove de junho de 2018, em cinco estádios de maturação os quais foram determinados a partir da coloração do cálice, caracterizados como: verde; verde-amarelado; amarelo-esverdeado; amarelo e amarelo-amarronzado (Figura 1).



FIGURA 1 - Estádios de maturação de fisális: 1) Verde; 2) Verde-amarelado; 3) Amarelo-esverdeado; 4) Amarelo; 5) Amarelo-amarronzado.

Fonte: SOLDATELI, 2018.

Logo após colhidos, os frutos foram armazenados em freezer a - 30 °C, e posteriormente foram triturados manualmente para a extração do suco. Para a determinação dos compostos voláteis foi retirada uma alíquota de 10 mL do extrato, na qual adicionou-se 3 g de NaCl e 10 µL de uma solução padrão de 3-octanol (82,2 µg mL<sup>-1</sup>), colocados em um frasco de 20 mL e selado hermeticamente. Para extração

dos compostos voláteis do espaço de ar dentro do frasco (headspace), as amostras foram submetidas à microextração em fase sólida (HS-SPME). A fibra de divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano (Supelco, 50/30 Im 20 mm) foi pré-condicionada seguindo o protocolo do fabricante. Anteriormente à exposição da fibra, o frasco passou pelo processo de submersão em água a 35 °C por 5 min, e posteriormente a fibra foi exposta no headspace da amostra por um período de 60 min, sob temperatura constante de 35 °C.

A quantificação dos compostos voláteis sucedeu-se por um cromatógrafo a gás, equipado por um detector de ionização de chamas. Para isso, a fibra foi desorvida termicamente a 250 °C no injetor por 10 min. Sendo que, no cromatógrafo os compostos voláteis foram separados com uma coluna capilar polar DN-WAX (60 m x 0.25 mm x 0.25 µm), com fluxo de gás de arraste de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. A rampa de temperatura utilizada durante a análise consistiu em: temperatura inicial 35 °C por 3 min, após a temperatura foi elevada 2 °C min<sup>-1</sup> até 80 °C, a segunda rampa foi de 5 °C min<sup>-1</sup> até 230°C, temperatura mantida por 5 min. A temperatura do detector FID correspondeu a 230 °C. A área dos picos dos compostos voláteis foi calculada a partir do padrão, por regra de três simples, pois o padrão tem uma concentração e área conhecida. Para calcular o índice de retenção linear analisou-se um padrão de homólogos n-alcanos nas mesmas condições usadas para aferir os compostos voláteis.

Para a identificação dos compostos voláteis utilizou-se o cromatógrafo a gás Shimadzu QP2010 Plus acoplada a espectrometria de massa (GC / MS; Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão). Nestas análises as mesmas condições descritas anteriormente foram aplicadas, no entanto neste caso tendo o gás hélio como carregador na coluna. Sendo que, o detector foi operado no modo de ionização por impacto de elétrons com energia de ionização e uma faixa de massa de varredura de 35 a 350 m/z. A identificação deu-se a partir da comparação dos espectros de massa com os compostos descritos na National Institute of Standards and Technology (NIST) utilizando para a comparação os índices de Kovats calculados com os descritos na literatura.

Após identificados os compostos voláteis, os dados foram submetidos ao teste de normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk e ao teste de homogeneidade das variâncias pelo teste de Bartlett, através do programa estatístico SAS (Ferreira, 2011). O experimento foi composto por 15 unidades experimentais. A normalização dos

dados foi realizada a partir da transformação logarítmica. E posteriormente os dados foram submetidos a análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de significância. A análise dos componentes principais foi realizada no programa MetaboAnalyst.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos frutos de fisális foram identificados uma grande quantidade de compostos, a qual mostrou-se uma fruta muito aromática. No total foram identificados 85 compostos, conforme demonstrado na Tabela 1. Dentre estes verificou-se 32 ésteres, 19 álcoois, 12 aldeídos, 8 terpenos, 8 cetonas, 2 ácidos, 2 lactonas, 1 óxido e 1 éter.

TABELA 1 - Compostos voláteis identificados nos frutos de fisális nos diferentes estádios de maturação.

Número <sup>a</sup>	l <sup>b</sup>	Compostos voláteis	Identificação <sup>c</sup>
1	532,3454	Acetaldehyde	A,B
2	542,0542	Ethanol	A,B
3	598,7736	Butanal	A,B
4	619,8798	Ethyl acetato	A,B
5	628,479	2-Methyl-1-propanol	A,B
6	650,994	Ethanoic acid	A,B
7	665,1872	2-Methylbutanal	A,B
8	673,0467	1-Butanol	A,B
9	685,6681	1-Penten-3-one	A,B
10	702,315	3-Pentanone	A,B
11	707,1599	3-Pentanol	A,B
12	712,2434	Ethyl propanoate	A,B
13	717,9714	Propyl acetate	A,B
14	731,432	Methyl butanoate	A,B
15	742,9594	2-Methyl-1-butanol	A,B
16	755,2029	(E)-2-Pental	A,B
17	773,9141	2-Methyl- 1-penten-3-one	A,B
18	775,7279	2-Methylpropyl-2-methylpropionate	A,B
19	784,2482	3-Methyl -1-butanol	A,B
20	802,4947	3-Methyl-2-buten-1-ol	A,B
21	809,8321	Ethyl butanoate	A,B
22	817,0716	Butyl acetate	A,B
23	825,2731	Butanoic acid	A,B
24	838,9695	Ethyl-(E)-2-butenoate	A,B
25	847,171	(E)-2-Hexenal	A,B
26	852,2909	(Z)-3-Hexenol	A,B
27	864,8948	(E)-2-Hexen-1-ol	A,B
28	872,9333	1-Hexanol	A,B
29	880,7598	2-Heptanone	A,B
30	890,8202	Propyl butanoate	A,B
31	894,4562	Heptanal	A,B
32	906,4156	Pentyl acetate	A,B
33	913,3473	$\alpha$ -Pinene	A,B
34	921,6179	Ethyl-3-Hydroxybutyrate	A,B

TABELA 1 - (Continuação).

Número <sup>a</sup>	l <sup>b</sup>	Compostos voláteis	Identificação <sup>c</sup>
36	942,4547	Isobutyl butanoate	A,B
37	945,523	Benzaldehyde	A,B
38	950,3068	$\beta$ -Pinene	A,B
39	965,6485	Benzyl methyl ether	A,B
40	972,0642	$\beta$ -Myrcene	A,B
41	980,6695	Butyl butanoate	A,B
42	983,0404	Ethyl hexanoate	A,B
43	985,1743	Octanal	A,B
44	990,2929	4-Carene	A,B
45	996,2343	Hexyl acetate	A,B
46	1001,11	p-Cymene	A,B
47	1006,25	Limonene	A,B
48	1008,154	Eucalyptol	A,B
49	1014,07	2,2,6-Trimethyl-cyclohexanone	A,B
50	1022,684	Benzyl alcohol	A,B
51	1036,643	4-Hexanolide	A,B
52	1039,768	3-Methylbutyl butanoate	A,B
53	1042,037	Amyl butanoate	A,B
54	1050,238	(E)-Linalool oxide	A,B
55	1058,058	$\alpha$ -Terpinolene	A,B
56	1069,86	Methylbenzoate	A,B
57	1078,997	Linalool	A,B
58	1083,978	n-Nonanal	A,B
59	1094,607	Phenethyl alcohol	A,B
60	1103,691	Methyl octanoate	A,B
61	1107,643	Ethyl-3-hydroxyhexanoate	A,B
62	1140,227	Benzyl acetate	A,B
63	1147,634	endo-Borneol	A,B
64	1150,781	p-Mentha-1,5-dien-8-ol	A,B
65	1153,62	4-Terpineol	A,B
66	1160,412	(Z)-3-Hexenyl butanoate	A,B
67	1168,765	p-Cymen-8-ol	A,B
68	1173,19	Hexyl butanoate	A,B
69	1175,39	$\alpha$ -Terpineol	A,B
70	1177,922	Ethyl octanoate	A,B
71	1180,999	Verbenone	A,B
72	1185,968	$\beta$ -Cyclocitral	A,B
73	1198,202	Citronellol	A,B
74	1214,411	2-Phenethyl acetate	A,B
75	1218,248	$\gamma$ -Octalactone	A, B
76	1220,544	(E)-2-Decenal	A,B
77	1241,208	$\Delta$ -Octalactone	A,B
78	1246,828	Propyl octanoate	A,B
79	1270,695	Methyl decanoate	A,B
80	1292,145	Isobutyl octanoate	A,B

TABELA 1 - (Continuação).

Número <sup>a</sup>	I <sup>b</sup>	Compostos voláteis	Identificação <sup>c</sup>
82	1349,091	Dodecanal	A,B
83	1475,261	Isobutyl decanoate	A,B
84	1505,394	Hexyl octanoate	A,B
85	1613,336	Isopropyl dodecanoate	A,B

<sup>a</sup> Compostos listados na ordem de eluição da coluna.

<sup>b</sup> Índice de retenção na coluna TRB-Wax.

<sup>d</sup>A: confirmado por dados espectrais de massa que cabem nas bibliotecas NIST e Wiley;

B: identificado pelo índice de retenção e comparado com os relatados na literatura.

Assim, é importante ressaltar que alguns destes compostos se caracterizam como os principais responsáveis pelo aroma da fisális, tais como octanal que ultrapassou os limiares de percepção de odor ( $0.76 \mu\text{g L}^{-1}$ ) que equivalem a concentração mínima do composto que é perceptível ao olfato humano, de acordo com (MAJCHER et al., 2020). Neste trabalho verificou-se a concentração mínima de octanal de  $2,88 \mu\text{g L}^{-1}$  e, desta forma, seu aroma pode ser sentido pelos consumidores e atribuí aos frutos notas cítricas. Outro importante composto para a fisális é o linalool que também ultrapassou os limiares de odor estabelecidos para a percepção ( $0.089 \mu\text{g L}^{-1}$ ) segundo MAJCHER et al. (2020), sendo que foi observada uma concentração mínima de  $0,39 \mu\text{g L}^{-1}$  no presente estudo, que estabelece ao fruto o aroma frutado.

Entretanto, embora os frutos apresentem uma grande quantidade de compostos e de grupos funcionais, nem todos os compostos identificados apresentaram alterações em função do ponto de colheita dos frutos, pois não foi verificada diferença significativa entre os estádios de maturação para os compostos voláteis identificados nos frutos de fisális, conforme pode ser observado na tabela 2.

TABELA 2 – Compostos voláteis identificados em frutos de fisális sem diferença estatística entre os estádios de maturação.

Compostos voláteis ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Verde	Verde- amarelado	Amarelo- esverdeado		Amarelo- amarronzado
			Ácido	Álcoois	
Ethanoic acid	12,47 <sup>ns</sup>	9,10	15,16	15,42	11,59
Ethanol	4,86 <sup>ns</sup>	3,47	5,67	5,60	5,74
2-methyl-1-propanol	11,39 <sup>ns</sup>	7,69	10,67	9,97	12,52
1-Butanol	0,56 <sup>ns</sup>	0,22	0,43	0,66	0,56
3-pentanol	2,61 <sup>ns</sup>	0,90	1,72	1,54	0,64
2-methyl-1-Butanol	26,84 <sup>ns</sup>	25,00	29,02	23,29	28,07

TABELA 2 - (Continuação).

Compostos voláteis ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Verde	Verde-amarelado	Amarelo-esverdeado	Amarelo	Amarelo-amarronzado
3-methyl -1-butanol	20,87 <sup>ns</sup>	9,62	14,50	9,04	8,86
3-methyl-2-Buten-1-ol	0,26 <sup>ns</sup>	0,22	0,43	0,84	0,53
Benzyl Alcohol	5,88 <sup>ns</sup>	4,43	5,47	8,23	6,92
Linalool	0,56 <sup>ns</sup>	0,39	1,11	1,08	0,69
Phenethyl alcohol	0,57 <sup>ns</sup>	0,44	0,62	0,72	0,60
$\alpha$ -4-Trimethyl-benzenemethanol	4,58 <sup>ns</sup>	2,91	5,00	8,51	3,38
Aldeídos					
Acetaldehyde	16,81 <sup>ns</sup>	9,53	21,23	30,90	30,97
Butanal	1,41 <sup>ns</sup>	0,76	2,39	1,72	2,61
(E)-2-Hexenal	0,65 <sup>ns</sup>	0,35	0,47	0,45	0,32
Benzaldehyde	5,02 <sup>ns</sup>	4,67	5,90	5,77	7,59
Octanal	6,96 <sup>ns</sup>	3,80	2,88	11,55	10,08
Dodecanal	0,40 <sup>ns</sup>	0,22	0,21	0,44	0,22
Cetonas					
3-Pentanone	3,66 <sup>ns</sup>	1,49	3,05	1,09	1,71
2-methyl- 1-Penten-3-one	0,09 <sup>ns</sup>	0,08	0,08	0,03	0,12
2-Heptanone	0,35 <sup>ns</sup>	0,25	0,42	1,13	0,66
2,2,6-Trimethyl-Cyclohexanone	10,36 <sup>ns</sup>	7,55	10,98	13,60	11,82
Lactona					
$\gamma$ Octalactone	0,69 <sup>ns</sup>	0,43	0,27	0,50	0,22
Ésteres					
Ethyl acetato	0,38 <sup>ns</sup>	0,24	0,36	0,32	0,43
Methyl butanoate	295,23 <sup>ns</sup>	251,44	313,76	363,23	368,34
2-Methylpropyl 2-methylpropionate	1,69 <sup>ns</sup>	1,08	1,32	1,60	2,23
Ethyl(E)-2-butenoate	0,52 <sup>ns</sup>	0,24	0,67	0,31	0,14
Propyl butanoate	56,53 <sup>ns</sup>	50,76	54,61	75,08	67,24
Pentyl acetate	0,59 <sup>ns</sup>	0,39	0,61	0,68	0,42
Isobutyl butanoate	0,20 <sup>ns</sup>	0,33	0,64	1,08	1,79
Hexyl acetate	0,43 <sup>ns</sup>	0,33	0,51	0,49	0,41
3-Methylbutyl butanoate	0,17 <sup>ns</sup>	0,27	0,40	0,46	0,42
1-Isopropenyl-4-methylbenzene	4,21 <sup>ns</sup>	4,26	4,45	5,14	4,63
Methyl caprate	0,47 <sup>ns</sup>	0,35	0,45	0,65	0,30
Isobutyl Octanoate	3,12 <sup>ns</sup>	1,58	4,35	8,01	3,17
Hexyl Octanoate	0,48 <sup>ns</sup>	0,21	0,19	0,31	0,24
Isopropyl Dodecanoate	0,09 <sup>ns</sup>	0,07	0,08	0,00	0,05
Éter					
Benzyl methyl ether	23,35 <sup>ns</sup>	22,55	21,90	13,93	19,07
Óxido					
(E)-Linalool Oxide	1,46 <sup>ns</sup>	0,46	1,08	0,86	0,66
Terpenos					
$\beta$ -Pinene	0,76 <sup>ns</sup>	0,60	0,86	1,82	1,11
p-Cymene	0,30 <sup>ns</sup>	0,21	0,32	0,45	0,16

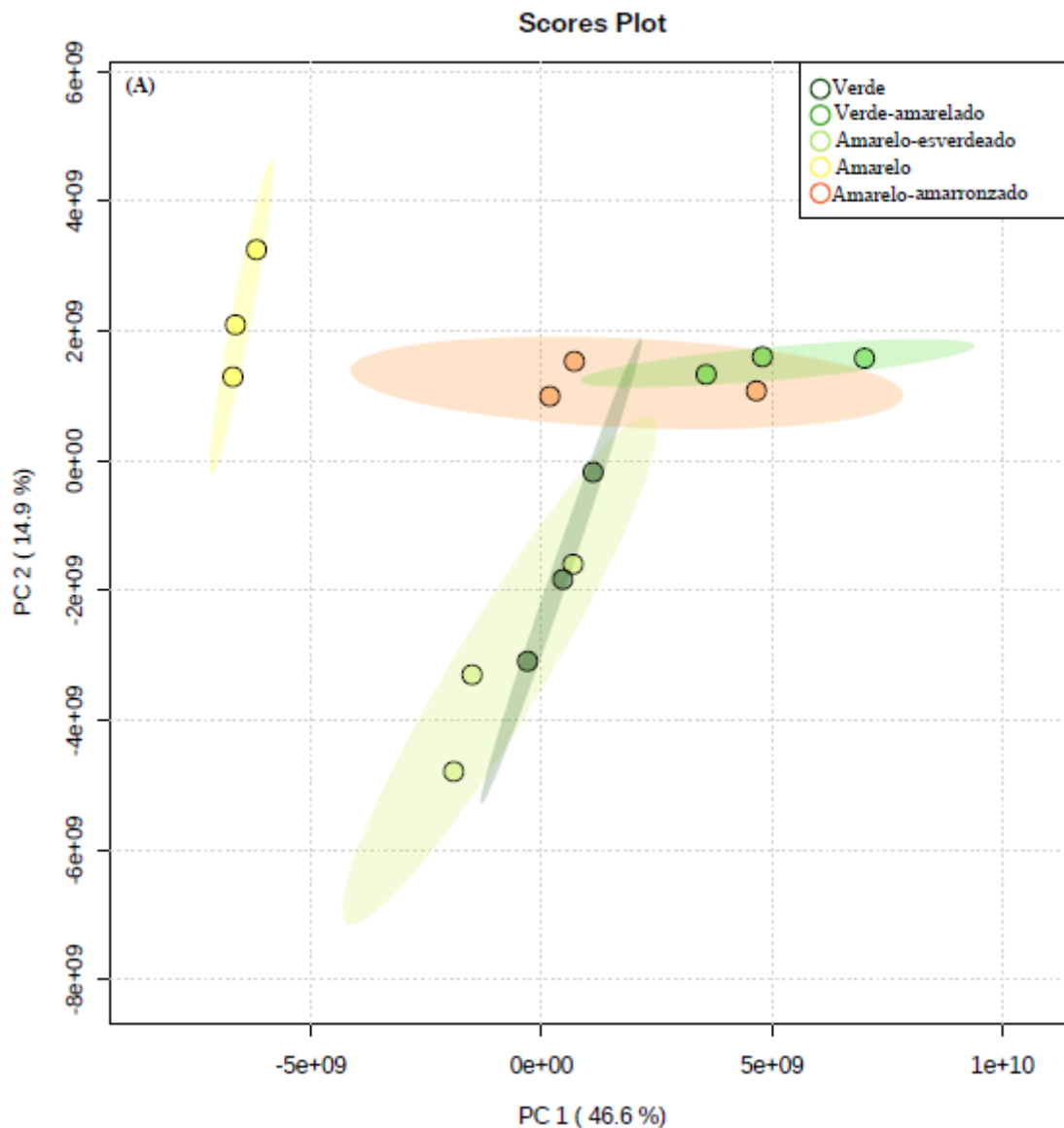
TABELA 2 - (Continuação).



Compostos voláteis ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Verde	Verde-amarelado	Amarelo-esverdeado	Amarelo	Amarelo-amarronzado
1,8-Cineole	0,70 <sup>ns</sup>	0,44	0,77	0,81	0,41
$\alpha$ -Terpinolene	0,34 <sup>ns</sup>	0,18	0,39	0,32	0,16

<sup>ns</sup> Não significativo pelo teste de tukey a 5% de probabilidade de erro.

Os componentes principais PC1 e PC2 (Figura 2 A) explicam a variação em relação aos estádios de maturação.



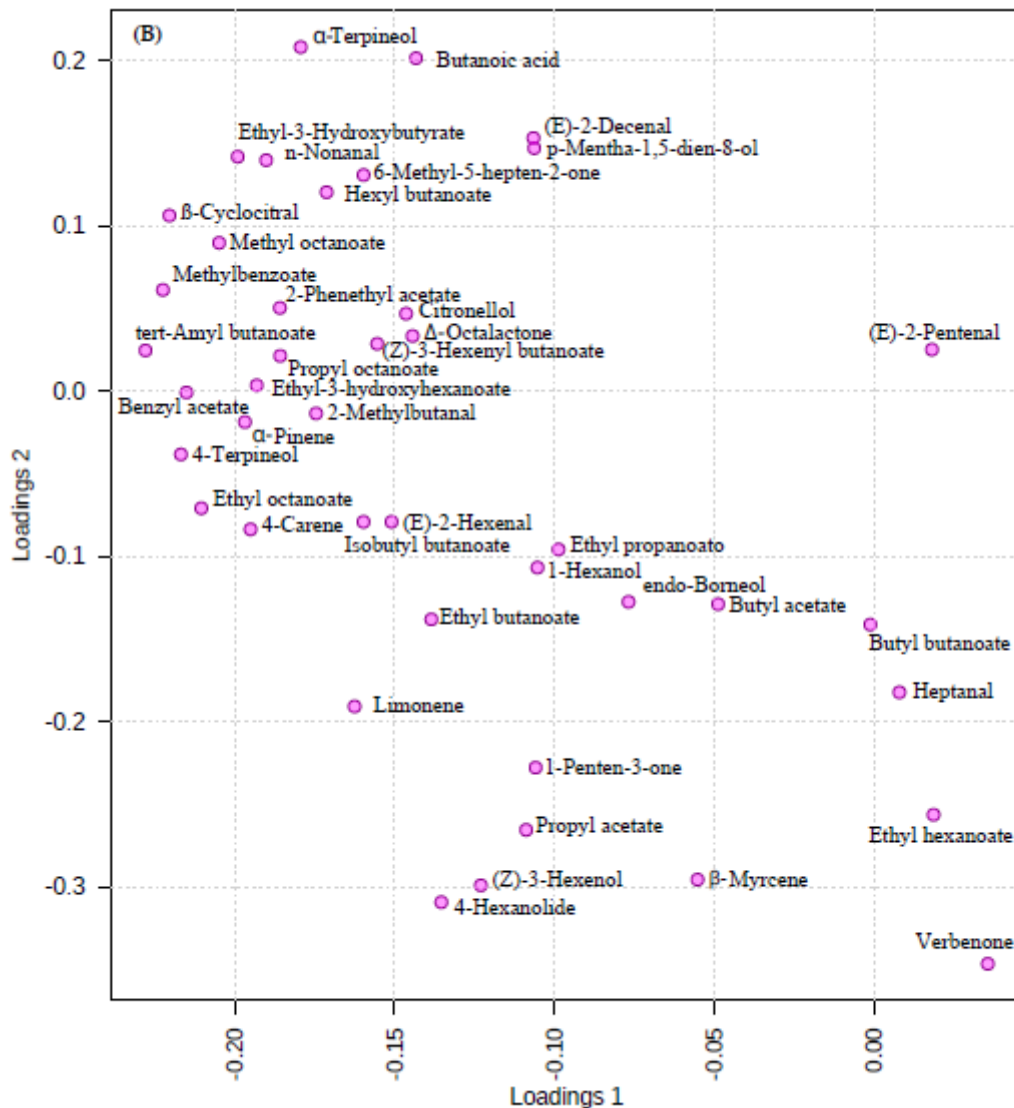


FIGURA 2 A e B - Análise dos componentes principais de fisális em função dos estádios de maturação.

Juntos os componentes principais PC1 e PC2 explicam 61,5% da variação dos compostos em função dos estádios de maturação, sendo que o pico de produção da maioria dos compostos voláteis influenciados pelos estádios de maturação ocorreu no estágio amarelo-esverdeado e amarelo. No estágio verde alguns compostos apresentam um comportamento semelhante ao amarelo-esverdeado como mostra a análise dos componentes principais (Figura 2 A). No entanto, os estádios verde-amarelado e amarelo-amarronzado apresentaram uma menor concentração de aromas.

A hipótese é que o estágio verde-amarelado apresenta uma redução na concentração em diversos compostos em função do mesmo encontrar-se em fase de crescimento e alongamento celular e com grande quantidade de sementes verdes, resultando em maior presença de auxina no fruto. Nesse sentido, alguns estudos apontam a auxina como um agente regulatório negativo na expressão de genes ligados a síntese de compostos voláteis (FERNANDES, 2017). Em tomates, a auxina exógena foi capaz de influenciar na síntese de etileno bem como de alguns genes ligados a síntese de aromas no amadurecimento, no entanto, nem todos os compostos voláteis foram alterados em função da auxina (WU et al., 2018).

Muitos compostos voláteis possuem influência da ação do etileno, pois as enzimas lipoxigenase (LOX), álcool desidrogenase (ADH) e aldeído desidrogenase e álcool acetil transferase (AAT) são induzidas com o aumento nos níveis do hormônio, assim a concentração de ésteres, bem como a de aldeídos e álcoois derivados desta via bioquímica tendem a aumentar ao longo do amadurecimento (DIXON & HEWETT, 1992; FERNANDES, 2017). Em tomates a produção máxima de etileno ocorreu nos estádios mais avançados quando o fruto aparentava 80% da coloração vermelha apresentando valores 3 vezes maiores do que os observados no estágio verde, entretanto, no estágio mais maduro passou a reduzir novamente (MOURA et al., 2005). Esse comportamento da produção de etileno explica porque muitos compostos que provém dos ácidos graxos e são indiretamente influenciados pelo etileno, apresentaram um pico nos estádios amarelo-esverdeado e/ou amarelo, e uma posterior redução no estágio amarelo-amarronzado.

A variação dos compostos voláteis em função dos estádios de maturação está expressa na Figura 2 B. Onde, a maioria dos compostos estão concentrados no estágio amarelo, como methyl octanoate, hexil butanoate, ethyl-3-hidroxyhexanoate, 2-phenethyl acetate, propyl octanoate, n-nonanal,  $\beta$ -cyclocitral,  $\alpha$ -terpineol, citronellol, (E)-2-decenal e butanoic acid (Figura 2 B). E o composto ethyl butanoate encontra-se entre os estádios amarelo e amarelo-esverdeado, sendo que é um dos principais compostos responsáveis pelo aroma característico das frutas de fisális (Figura 2 B).

Outra grande parte dos voláteis estão relacionados ao estágio de maturação amarelo-esverdeado, principalmente ésteres como, ethyl hexanoate e propyl acetate. Da mesma forma, alguns álcoois e terpenos também estão mais presentes no estágio amarelo-esverdeado, tais como endo-borneol, (Z)-3-hexenol, limonene e  $\beta$ -mircene (Figura 2 B) e cetonas como 4-hexanolide e 1-penten-3-one. No entanto, alguns

destes compostos também tem relação com o estágio verde, como endo-borneol, propyl acetate e limonene (Figura 3). Desta forma, pode-se inferir que os compostos estão mais concentrados nos estádios amarelo-esverdeado e amarelo. Sendo importante destacar que todos estes compostos, demonstraram uma redução nos estádios verde-amarelado e amarelo-amarronzado, que acredita-se ocorrer em função das hipóteses elucidadas anteriormente. Apenas o composto (E)-2-pentenal tem maior concentração no estágio amarelo-amarronzado, podendo ser um composto característico de frutos muito maduros.

Os ácidos totais, as lactonas totais e as cetonas totais não apresentaram diferença estatística em função dos estádios de maturação (Figura 3 A, B, C). No entanto, se analisarmos o comportamento desses grupos de compostos, tem-se uma redução da concentração no estágio verde-amarelado, seguido de um crescimento até o estágio amarelo e, em sequência, uma redução no estágio mais maduro, amarelo-amarronzado. Tendo em vista que, uma grande parte dos voláteis são decorrentes de ácidos graxos saturados e insaturados, principalmente, dos ácidos linolênico e linoleico. Este processo realiza-se através de duas vias: a da beta oxidação e a da lipoxigenase. Como resultado dessas reações diferentes compostos voláteis são produzidos, como álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, lactonas, entre outros (CHEN et al., 2004; SCHWAB et al., 2008). Assim, presume-se que o aumento na síntese de ácidos, lactonas e algumas cetonas esteja relacionado ao aumento da presença do hormônio etileno, que interfere nas enzimas atuantes na rota dos ácidos graxos. Ainda, outra rota de síntese de cetonas ocorre a partir da clivagem de carotenoides (VOGEL et al., 2010). Sendo que os carotenoides tendem a reduzir no estágio de maturação mais avançado (LIMA et al., 2012). E o nível de carotenoides está diretamente ligado a produção de voláteis apocarotenoides (Wu et al., 2018).

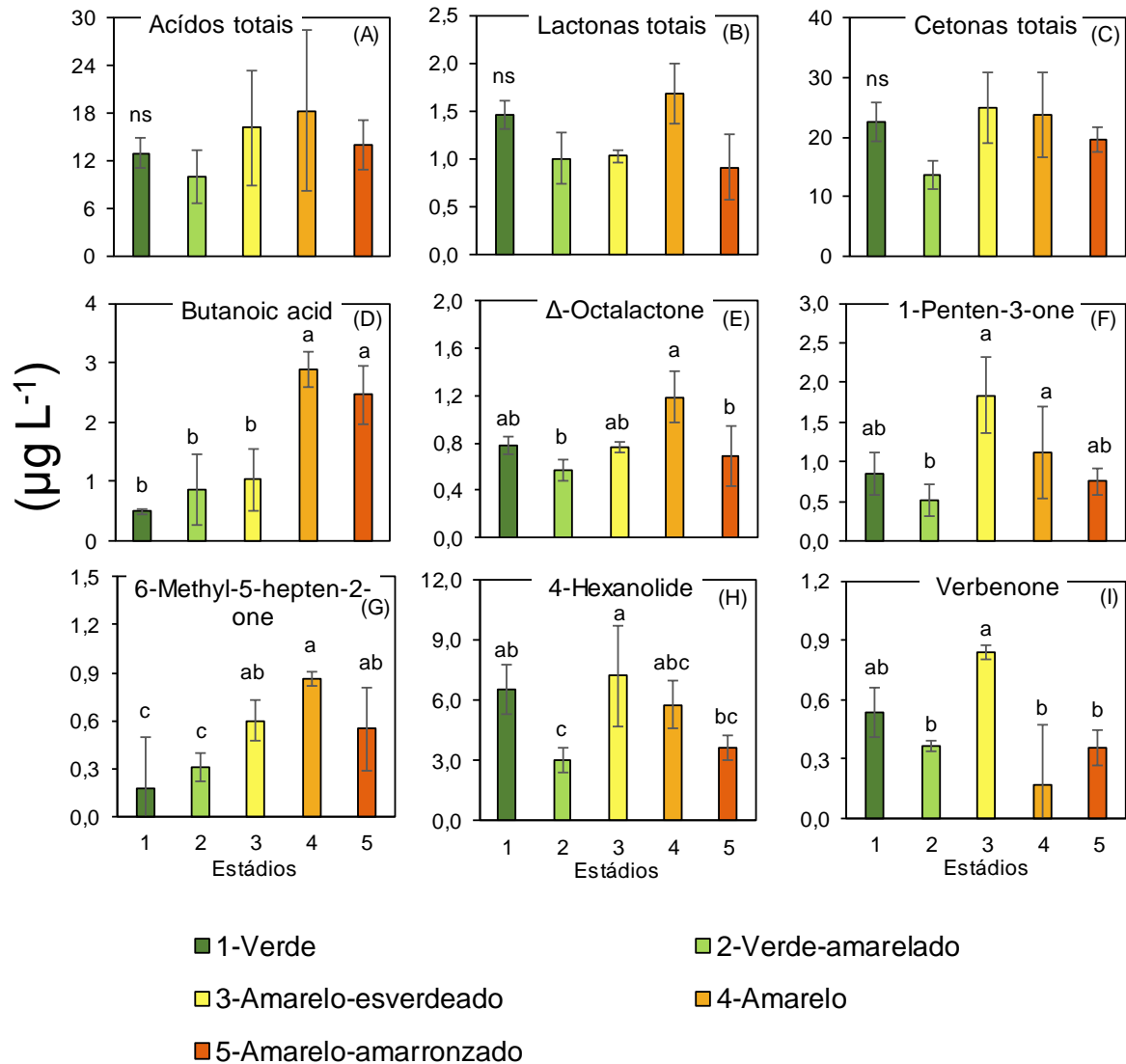


FIGURA 3 – Ácidos, lactonas e cetonas detectados em frutos de fisális colhidos em diferentes estádios de maturação.

O composto butanoic acid aumentou gradativamente em função dos estádios de maturação até o estágio amarelo, sendo que as maiores concentrações foram observadas nos estádio amarelo e amarelo-amarronzado (Figura 3 D). Entretanto, a  $\Delta$ -octalactone apresentou as maiores concentrações no estágio amarelo que diferiu dos estádios verde-amarelado e amarelo amarronzado (Figura 3 E).

A cetona 1-penten-3-one também apresentou maior concentração no estágio amarelo-esverdeado e amarelo, diferindo apenas do estágio verde-amarelado (Figura 3 F). Esta cetona é derivada de lipídios e é um dos principais constituintes voláteis em tomate, sendo associada ao odor verde-doce (SELLI et al., 2014). De forma

semelhante o composto 6-methyl-5-hepten-2-one também apresentou as maiores concentrações nos estádios mais maduros (Figura 3 G). Em tomates verificou-se que o 6-methyl-5-hepten-2-one é derivado de carotenoides e contribui com notas verde e floral ao aroma (VOGEL et al., 2010; SELLI et al., 2014). Tendo em vista que os carotenoides reduzem nos estádios mais avançados de maturação (LIMA et al., 2012), estes podem estar sendo metabolizados em cetonas provenientes desta rota metabólica.

Para o composto volátil 4-hexonolide observou-se maior concentração no estágio de maturação amarelo-esverdeado e as menores concentrações no estágio verde-amarelado (Figura 3 H). Todavia, para o verbenone constatou-se concentrações maiores nos estádios amarelo-esverdeado e verde, sendo que o estágio verde não diferiu dos demais (Figura 3 I). De forma geral, as cetonas atingiram um pico de concentração dos compostos nos estádios amarelo-esverdeado e amarelo e reduziram no estágio mais maduro, a hipótese é que estes compostos pertencentes ao grupo das cetonas sejam sintetizados a partir de ácidos graxos e são influenciados pela concentração de etileno, com exceção do 6-methyl-5-hepten-2-one.

Os terpenos totais não resultaram em diferença significativa entre os estádios de maturação (Figura 4 A). Entretanto, os aldeídos totais apresentaram as maiores concentrações nos estádios mais maduros, amarelo e amarelo-amarronzado, no entanto, só diferiram do estágio verde-amarelado (Figura 4 B). Os aldeídos saturados e insaturados são importantes compostos atuantes no aroma dos frutos, sendo inclusive muito utilizados como aditivos alimentares devido a sua associação com aroma fresco (FERNANDES, 2017).

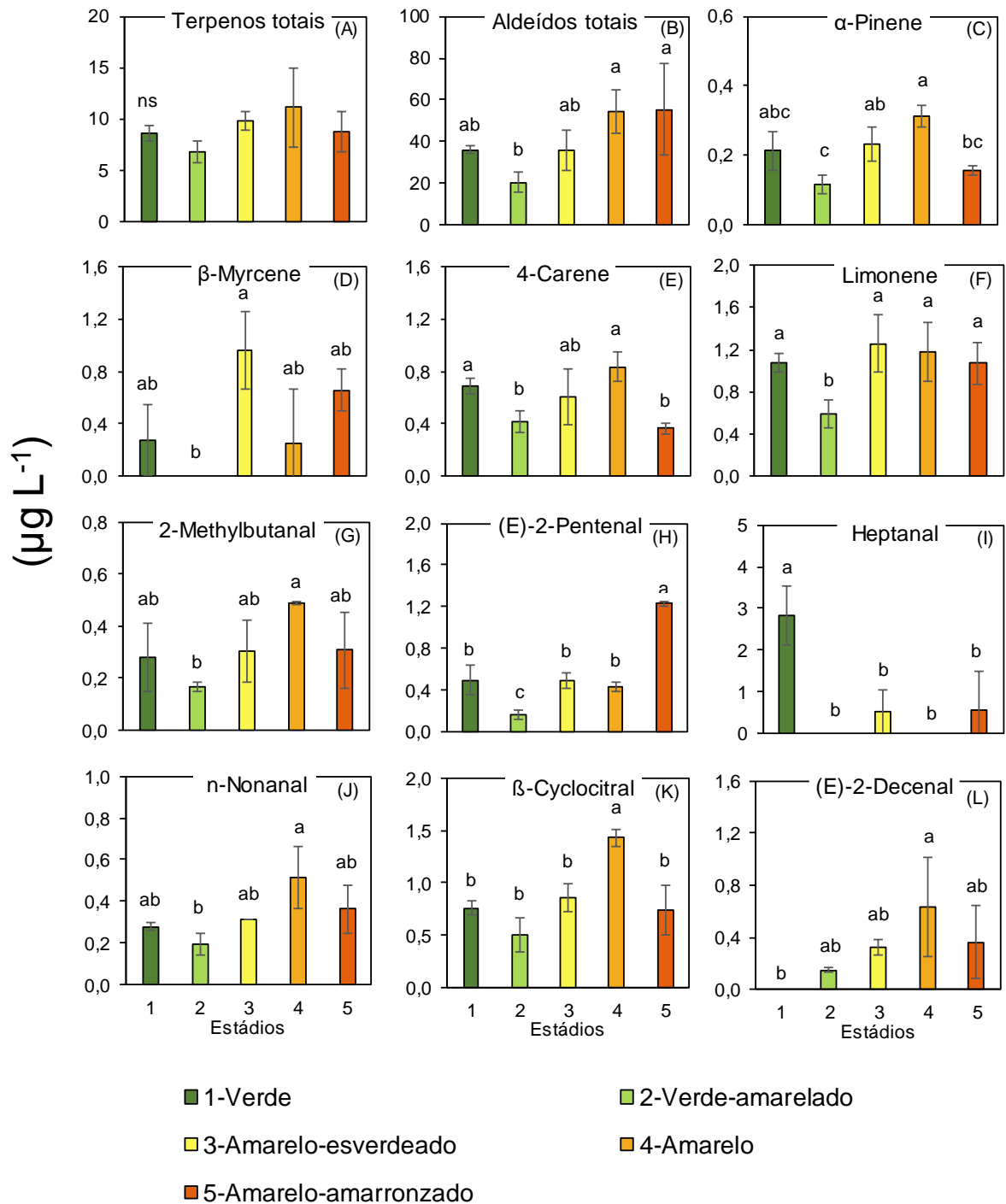


FIGURA 4 - Terpenos e aldeídos detectados em frutos de fisális colhidos em diferentes estádios de maturação.

Os terpenos são produzidos a partir de duas rotas de síntese, via mevalonato e a via metileritritol-4-fosfato, nestas vias os substratos iniciais são de isopentenil difosfato (IPP) e dimetilalil difosfato (DMAPP) (SCHWAB et al., 2008).

Já a rota de síntese de aldeídos inicia-se a partir da degradação de fosfolipídeos e triglicerídeos, que libera ácidos graxos que posteriormente são convertidos em hidroperóxidos pelas enzimas lipoxigenases (LOXs). Na sequência as enzimas hidroperóxido liases (HPLs) atuam convertendo os produtos da oxigenação em cadeias curtas de ácidos graxos e de aldeídos. As vias derivadas da degradação dos ácidos graxos são influenciadas pela ação do etileno, visto que este liga-se ao seu receptor e induz genes responsivos que irão codificar as enzimas que estão envolvidas no processo de formação de compostos voláteis derivados de ácidos graxos, assim, todos esses compostos indiretamente possuem relação com o amadurecimento (FERNANDES, 2017).

O componente volátil  $\alpha$ -pinene estava presente em maiores concentrações no estágio amarelo, verde-amarelado e verde e, em menores concentrações, nos estádios verde-amarelado e amarelo-amarronzado (Figura 4 C). Entretanto, o composto  $\beta$ -mircene não foi detectado no estágio verde-amarelado, sendo que a maior concentração foi verificada no estágio amarelo-esverdeado que não diferiu dos demais (Figura 4 D). O composto 4-carene estava presente em maior quantidade no estágio amarelo, verde e verde-amarelado (Figura 4 E). O limonene, apresentou uma menor concentração no estágio verde-amarelado, sendo que nos demais estádios que não diferiram entre si, observou-se uma maior quantidade do composto (Figura 4 F).

O 2-methylbutanal apresentou maior concentração no estágio amarelo o qual diferiu estatisticamente do estágio verde-amarelado (Figura 4 G). O composto (E)-2-pentenal apresentou uma alta concentração no estágio mais maduro, amarelo-amarronzado, diferindo estatisticamente dos demais (Figura 4 H). O heptanal apresentou um comportamento semelhante ao  $\beta$ -mircene, visto que também não foi detectado em todos os estádios de maturação, não sendo verificada a sua presença nos estádios verde-amarelado e amarelo (Figura 4 I). Sendo que, este aldeído estava presente em maior quantidade, no estágio verde.

O composto n-nonanal apresentou maior concentração no estágio amarelo diferindo estatisticamente apenas do estágio verde-amarelado (Figura 4 J). De forma que, embora seja considerado um dos compostos principais, conferindo as características de aroma da fruta segundo trabalho desenvolvido por Yilmaztekin (2014), neste estudo não atingiu os limiares de percepção de odor estabelecido pelos mesmos autores de  $4 \mu\text{g L}^{-1}$ , assim não exerce influência na escolha por parte dos consumidores, visto que não pode ser percebido pelo olfato.



Para o  $\beta$ -cyclocitral observou-se uma maior quantidade do composto no estágio amarelo, sendo estatisticamente superior aos demais estádios (Figura 4 K). O composto (E)-2-decenal não foi detectado no estágio de maturação verde, no entanto, aumentou progressivamente até o estágio amarelo onde foram verificados os maiores valores, embora não tenha diferido dos demais estádios.

Então de forma geral, os aldeídos e terpenos tendem a aumentar até o estágio amarelo, apresentando reduções nos estádios verde-amarelado e amarelo-amarronzado, seguindo o mesmo padrão elucidado a partir da análise dos componentes principais (Figura 2 A, B).

Com relação aos álcoois totais, estes não apresentaram diferença significativa em função dos diferentes estádios de maturação (Figura 5 A). Porém, nota-se que apresentam um comportamento com tendência a aumentar ao longo da maturação.

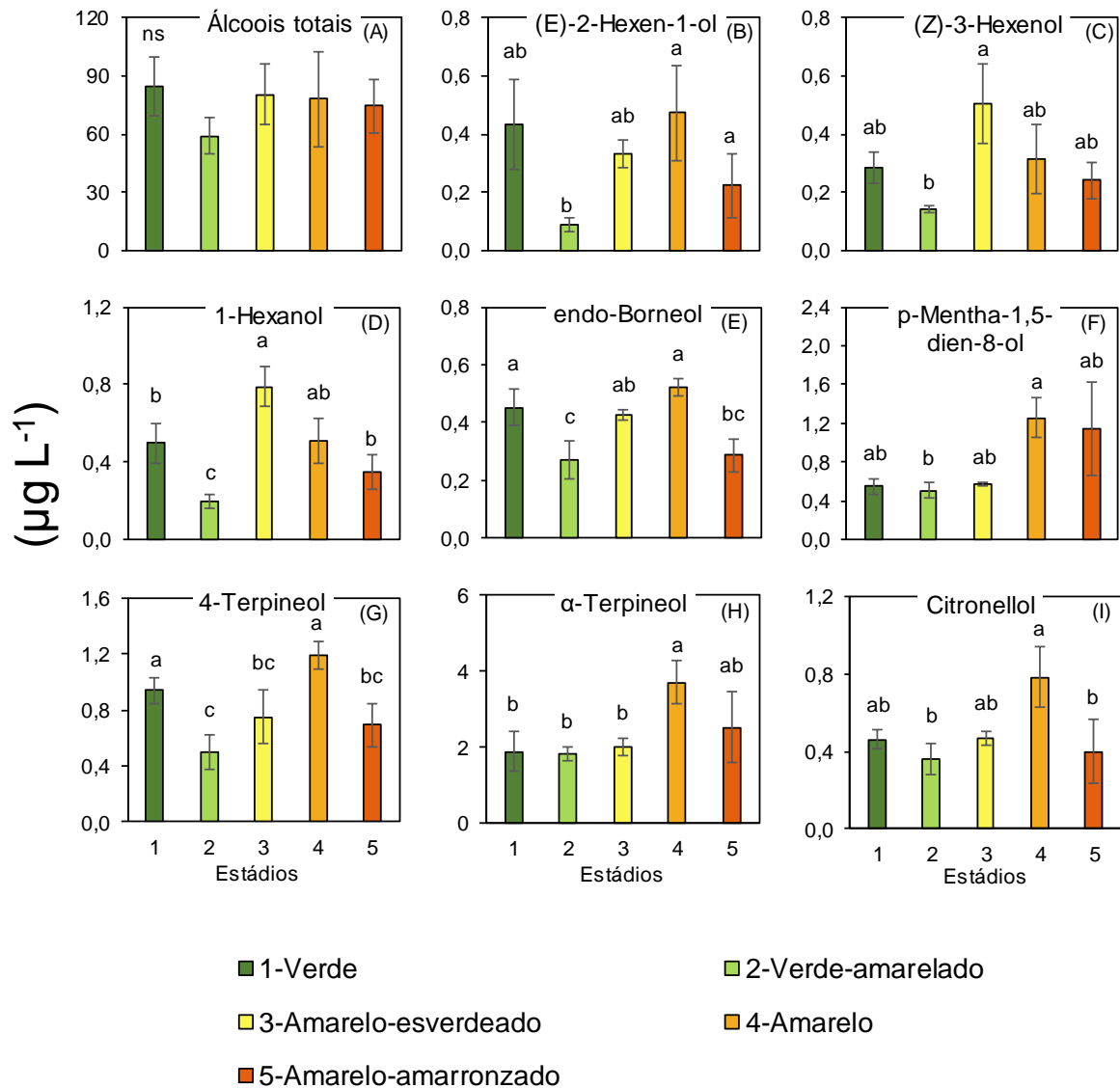


FIGURA 5 - Álcoois detectados em frutos de fisális colhidos em diferentes estádios de maturação.

O composto (E)-hexen-1-ol apresentou maior concentração no estágio amarelo, diferindo estatisticamente apenas do estágio verde-amarelado (Figura 5 B). Comportamento semelhante foi observado para o (Z)-3-hexenol e o 1-hexanol que apresentaram alta concentração nos estágio amarelo-esverdeado e diferindo estatisticamente apenas do estágio verde-amarelado (Figura 5 C e 5 D). Houve um acréscimo significativo no estágio amarelo-esverdeado, com posterior redução ao longo do amadurecimento. O 1-hexanol é um álcool C6 sintetizado pela via lipoxigenase, e exala um odor herbal (FERNANDES, 2017).

O álcool endo-borneol apresentou maior concentração nos estádios amarelo e verde, os quais não diferiram do estádio amarelo-esverdeado (Figura 5 E). Todavia, o p-Mentha-1,5-dien-8-ol apresentou os maiores valores no estádio amarelo, que diferiu apenas do estádio verde-amarelado (Figura 5 F). Para o composto 4-terpineol verificou-se que os estádios verde e amarelo apresentaram as maiores concentrações do composto, sendo superior aos demais (Figura 5 G). De forma semelhante ao p-mentha-1,5-dien-8-ol, o  $\alpha$ -terpineol também apresentou as maiores concentrações nos estádios mais avançados de maturação, amarelo e amarelo-amarronzado (Figura 5 H). O composto  $\alpha$ -terpineol não é proveniente da via mevalonato, pois deriva de carotenoides, e é um álcool característico de frutos em estágios de maturação mais avançados (FERNANDES, 2017).

O componente volátil citronellol esteve presente em maior concentração no estádio amarelo, sem diferir significativamente dos frutos colhidos nos estádios verde, amarelo-esverdeado (Figura 5 I). Estudos realizados por Yilmaztekin (2014) apontam este composto como um dos principais para frutos de fisális, no entanto, neste trabalho, o mesmo não atingiu os limiares de percepção de odor estabelecido de  $11 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Os ésteres totais também não apresentaram diferença estatística significativa em função dos estádios de maturação (Figura 6 A). No entanto, é importante destacar que os ésteres são compostos produzidos em maior abundância em frutos de fisális (YILMAZTEKIN, 2014) assim como em diversas outras frutas e, apresentam como precursores os ácidos graxos (FERNANDES, 2017).

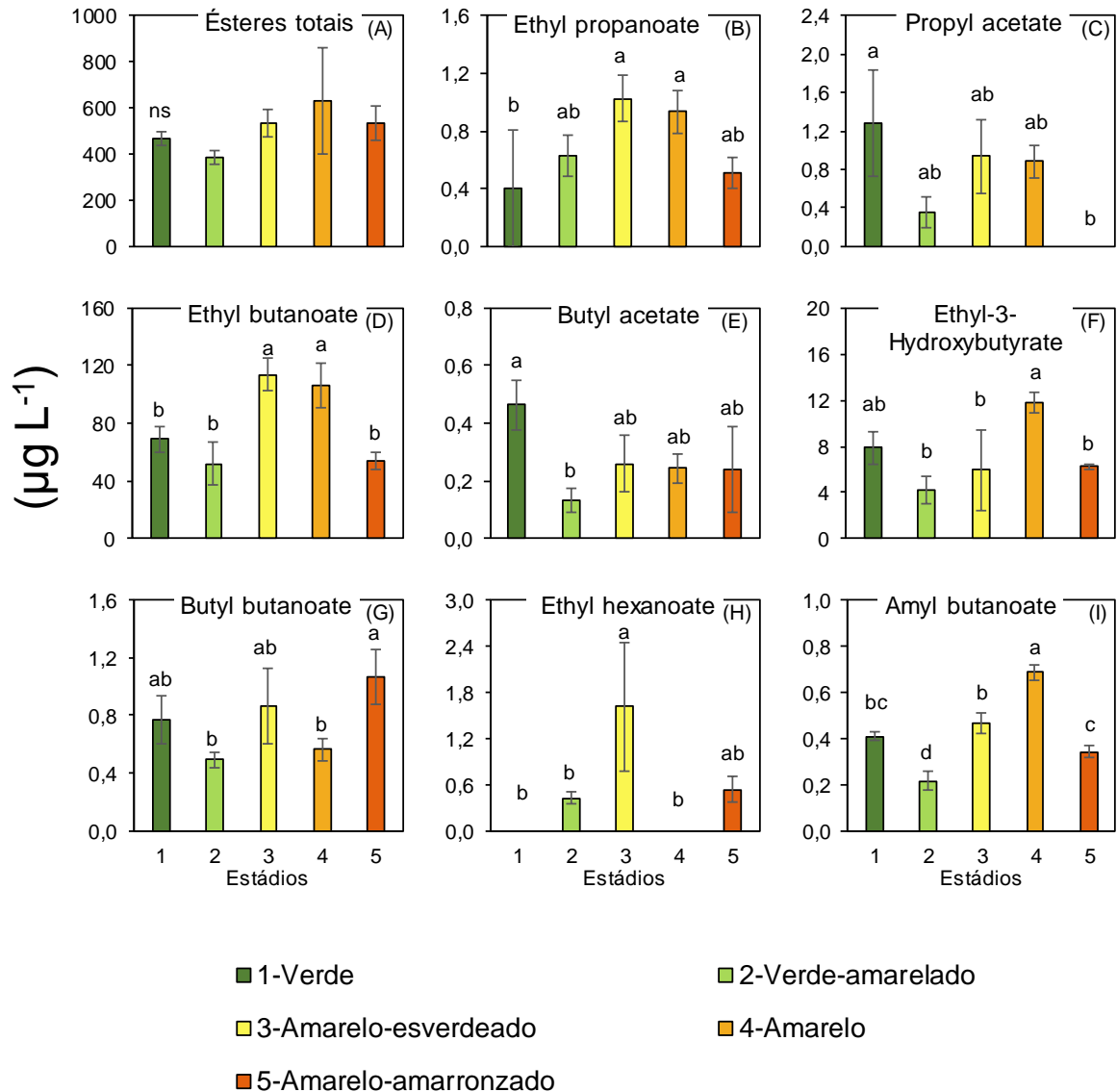


FIGURA 6 - Ésteres detectados em frutos de fisális colhidos em diferentes estádios de maturação.

A partir da ação da enzima álcool desidrogenase (ADHs) os aldeídos provenientes de ácidos graxos são convertidos em álcool, quando o álcool formado se liga a um ácido do grupo AcilCOA, ocorre a formação de um éster. Sendo que nesta última etapa da reação, a transferência do ácido para o álcool para a formação do éster, é realizada pela enzima álcool acil transferase (AAT) (FERNANDES 2017).

O ethyl propanoate apresentou os maiores valores nos estádios amarelo-esverdeado e amarelo, diferindo apenas do estágio de maturação verde (Figura 6 B). Entretanto, o composto propyl acetate obteve as maiores concentrações no estágio

verde, diferindo apenas do estágio amarelo-amarronzado, onde não foi detectado a presença do composto (Figura 6 C).

O composto ethyl butanoate apresentou as maiores concentrações nos estádios amarelo-esverdeado e amarelo, sendo superior aos demais estádios de maturação (Figura 6 D). Este resultado pode estar associado aos precursores de ethyl butanoate que consistem em ethanol que não apresentou diferença entre os estádios de maturação e butanoic acid que aumentou em função dos estádios de maturação e apresentou maior concentração nos estádios mais avançados e, possivelmente, quando foi metabolizado influenciou na concentração de ethyl butanoate gerando um maior acúmulo nos estádios mais maduros. Visto que, a formação de compostos voláteis é dependente da disponibilidade de substratos, ou seja, de precursores (SCHWAB et al., 2008). Além disso, o ethyl butanoate segundo Majcher et al. (2020) é um dos principais compostos da fisális, inclusive expressando o maior valor de atividade de odor, servindo como um marcador de qualidade sensorial e conferindo um aroma frutado aos frutos. Neste estudo pode-se observar que o ethyl butanoate é um dos compostos mais abundantes na formação de aroma da fisális e, desta forma, exerce forte influência do ponto de colheita.

O butyl acetate apresentou uma concentração mais alta no estágio verde, diferindo apenas do estágio verde-amarelado (Figura 6 E). Para ethyl-3-hydroxybutyrate a maior concentração foi verificada no estágio amarelo, sendo superior aos estádios verde-amarelado, amarelo-esverdeado e amarelo-amarronzado (Figura 6 F). E o composto butyl butanoate apresentou a maior concentração no estágio amarelo-amarronzado diferindo estatisticamente dos estádios verde-amarelado e amarelo (Figura 6 G). Os compostos butyl acetate e butyl butanoate tem como precursor em comum o 1-butanol o qual embora tenha aumentado sua concentração em função dos estádios de maturação, não foi significativo. Assim o butyl butanoate pode ter apresentado maior concentração nos estádios finais em função do seu precursor butanoic acid. E o butyl acetate que tende a reduzir ao longo do amadurecimento, pode estar associado a redução da atividade enzimática. Visto que as enzimas possuem preferência por determinados substratos (KAMIYOSHIHARA et al., 2020).

O ethyl hexanoate também não foi detectado em todos os estádios de maturação, e a maior concentração foi verificada no estágio amarelo-esverdeado não diferindo do estágio amarelo-amarronzado, que por sua vez não diferiu dos demais

(Figura 6 H). A atividade enzimática também interfere na formação dos compostos voláteis e sofre alterações ao longo do processo de amadurecimento dos frutos (SCHWAB et al., 2008; DÁVILA-AVIÑA et al., 2011). Estes pressupostos sustentam a hipótese da atividade enzimática ter sido diminuída ou aumentada em determinados estádios de maturação e, em função disso, alguns estádios não apresentaram concentrações do composto. Todavia, um fator de grande importância é que o ethyl hexanoate é um dos principais compostos que infringem aroma característico a fisális, sendo que o estádio de maturação amarelo-esverdeado foi o único a atingir os limiares de percepção estabelecido para o composto de  $1.2 \mu\text{g L}^{-1}$  segundo Majcher et al. (2020).

O tert-amyl butanoate apresentou a maior concentração no estádio amarelo, o qual foi estatisticamente superior aos demais estádios de maturação (Figura 6 I).

O estádio de maturação amarelo expressou maior concentração de methylbenzoate, sendo superior aos demais (Figura 7 A).

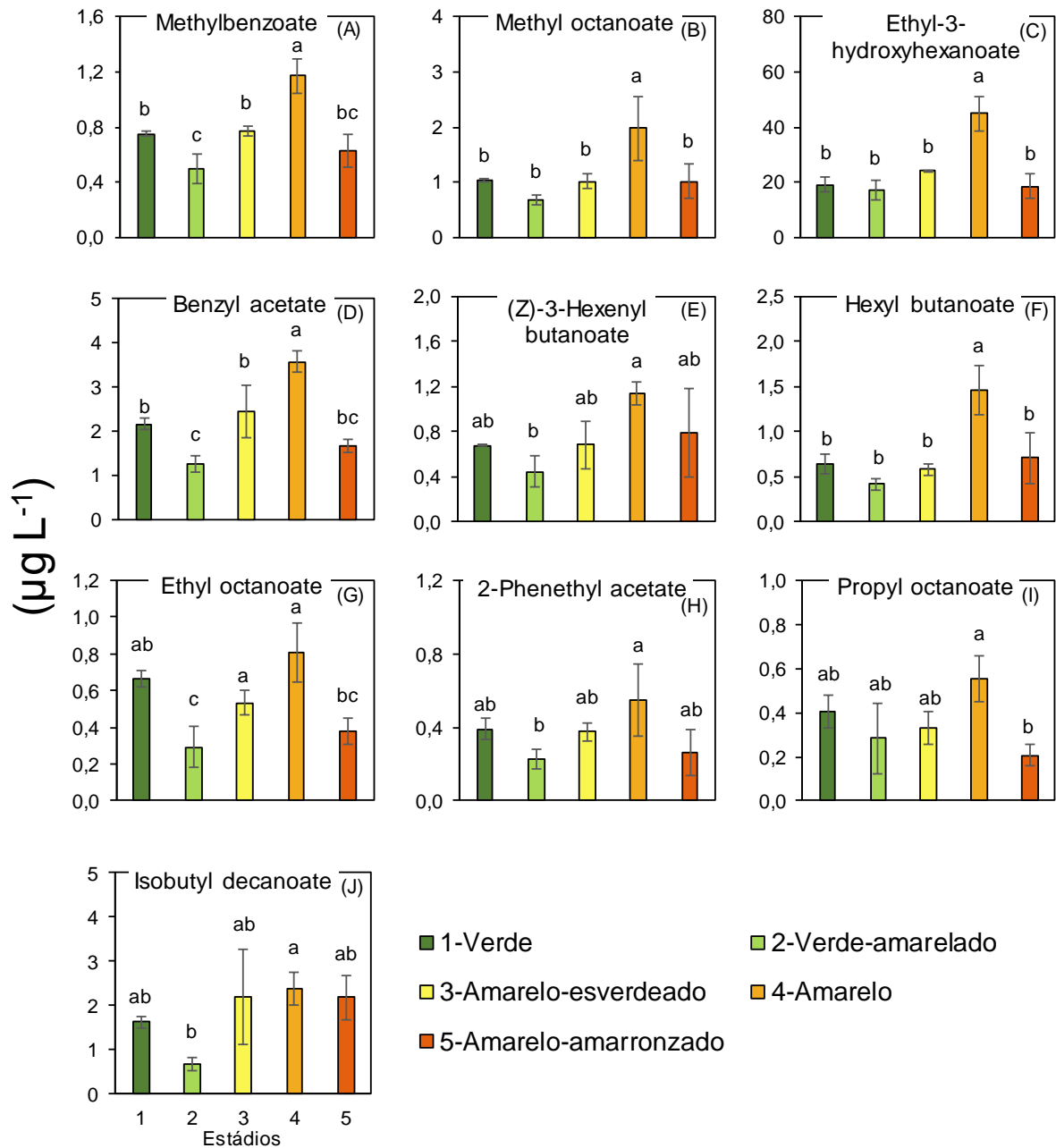


FIGURA 7 - Ésteres detectados em frutos de fisális colhidos em diferentes estádios de maturação.

Da mesma forma o methyl octanoate, ethyl-3-hidroxyhexanoate, benzyl acetate e hexyl butanoate também apresentaram uma maior concentração no estágio de maturação amarelo, diferindo estatisticamente dos demais estádios (Figura 7 B, C, D e F). O composto (Z)-3-hexenyl butanoate apresentou maior concentração no estágio amarelo, diferindo significativamente apenas do estágio verde-amarelado (Figura 7 E). O ethyl-3-hidroxyhexanoate embora seja um dos ésteres que apresentem maior concentração de aproximadamente  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  não a dados na literatura que indiquem

seu limiar de percepção do odor, por tanto, não se sabe se esta concentração verificada é perceptível ao olfato humano, e desta forma se impacta sobre o aroma característico de *fisalis*.

Para o ethyl octanoate verificou-se uma alta concentração do composto nos estádios amarelo-esverdeado, amarelo e verde e a menor concentração no estádio verde-amarelado (Figura 7 G). O ethyl octanoate também é tido como um dos principais compostos da *fisalis*, no entanto, neste estudo suas concentrações ficaram abaixo dos limites de percepção do odor de  $4 \mu\text{g L}^{-1}$  verificado por Majcher et al. (2020).

Os compostos 2-phenetyl acetate e isobutil decanoate apresentaram alta concentração no estádio amarelo, o qual diferiu significativamente apenas do estádio verde-amarelado (Figura 7 H e J). E o propyl octanoate apresentou maior concentração no estádio amarelo, diferindo significativamente apenas do estádio de maturação mais avançado, amarelo-amarronzado (Figura 7 I).

De forma geral, os ésteres (Figura 6 e 7), tendem a aumentar ao longo da maturação, até o estádio amarelo. Este fato pode estar relacionado ao aumento da transcrição de AAT e, consiste, em uma estratégia de tornar a fruta madura mais atraente aos agentes dispersores de sementes, quando estas se encontram prontas fisiologicamente (KAMIYOSHIHARA et al., 2020).



## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Assim pode-se concluir que foram identificados 85 compostos voláteis, e dentre estes o ethyl butanoate, um éster, pode ser considerado o principal componente encontrado nos frutos de fisális, visto que é o composto com maior concentração, chegando a valores de aproximadamente  $120 \mu\text{g L}^{-1}$  nos estádios verde-amarelado e amarelado, e apresentou um comportamento semelhante a maioria dos voláteis e, desta forma, pode ser utilizado como um marcador de qualidade de aroma em frutos de fisális. Os estádios verde-amarelado e amarelo-amarronzado apresentaram uma menor concentração de compostos voláteis. No estádio verde-amarelado este resultado pode estar associado a auxina que proporciona uma regulação negativa dos genes que atuam sobre enzimas das principais vias de síntese de compostos voláteis e no estádio amarelo-amarronzado possivelmente está associado ao hormônio etileno.

Os aldeídos, álcoois e ésteres aumentaram em função do amadurecimento, dessa forma, grande parte dos compostos apresentaram maior concentração nos estádios amarelo-esverdeado e amarelo, sendo este o momento ideal para a colheita, pois apresentam maior qualidade aromática.

## REFERÊNCIAS

- ABUD, H. F.; ARAUJO, E. F.; ARAUJO, R. F.; ARAUJO, A. V.; PINTO, C. M. F. Qualidade fisiológica de sementes das pimentas malagueta e biquinho durante a ontogênese. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 48, n. 12, p. 1546-1554, 2013.
- ADAMS, C. R.; BARICHELLO, E. C.; SANTOS, M. S.; GEMELI, M. S.; BORTOLINI, A.; KLEIN, A. Ponto de colheita de *Physalis* em condições climáticas do extremo oeste de Santa Catarina. **Revista da 15 Jornada de Pós graduação e Pesquisa**, vol. 15, n.15, p.1-10, 2018.
- ALVAREZ-FLOREZ, F.; LOPEZ-CRISTOFFANINI, C.; JAUREGUI, O.; MELGAREJO, L.M.; LOPEZ-CARBONELL, M. Changes in ABA, IAA and JA levels during calyx, fruit and leaves development in cape gooseberry plants (*Physalis peruviana* L.). **Plant Physiology and Biochemistry**, v.115, n.1, p.174-182, 2017.
- ARANTES, C. R. A.; SANTOS, T. S.; CAMILI, E. C.; CORREA, A. R.; COELHO, M. F. B. Physiological maturity of *Solanum sisymbriifolium* seeds. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 13, n. 4. p. 1-6, 2018.
- BAZANA, M. T.; SILVA, S. S.; CODEVILLA, C. F.; de DEUS, C.; LUCAS, B. N.; UGALDE, G. A.; MAZUTTI, M. A.; FLORES, E. M. M.; BARINA, J. S.; SILVA, C. B.; MENEZESA, C. R. Development of nanoemulsions containing *Physalis peruviana* calyx extract: A study on stability and antioxidant capacity. **Food Research International**, v.125, p.108645, 2019.
- BERGER, R.G.; DRAWERT, F.; KOLLMANNNSBERGER, H. The flavor of cape gooseberry (*Physalis peruviana* L.). **Z. Lebensm Unters Forsch**, v.188, n.1, p.122–126, 1989.
- CHEN, G., HACKETT, R., WALKER, D., TAYLOR, A., LIN, Z. AND GRIERSON, D. Identification of a specific isoform of tomato lipoxygenase (TomLoxC) involved in the generation of fatty acid-derived flavor compounds. **Plant Physiol**, v.136, n.1, p. 2641–2651, 2004.
- DÁVILA-AVIÑA, J. J.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A.; AYALA-ZAVALA, J. F.; SEPÚLVEDA, D. R.; OLIVAS, G. I. Volatile compounds responsible of tomato flavor. **Revista Fitotecnia Mexicana**, v.34, n.2, p.133 - 143, 2011.
- DIXON, J. & HEWETT, E.W. Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration: a review. **New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science**, v.28, n.1, p.155–173, 1992.
- EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. 5.ed. Rio de Janeiro: **Embrapa**, 2018. 356p.
- FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, v.35, p.1039-1042, 2011.

- FERNANDES, P. C. **Influência do ácido abscísico, ácido-indol-3-acético, metiljasmonato e etileno na formação de compostos voláteis do aroma em morangos (*Fragaria x ananassa*)**. Dissertação (mestrado) - Universidade de São Paulo Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, 2017.
- FISCHER, G. & MARTÍNEZ, O. Calidad y madurez de la uchuva (*Physalis peruviana* L.) en relación com la coloración del fruto. **Agronomia Colombiana**, v. 16, n. 1, p. 35-39, 1999.
- FISCHER, G. & MELGAREJO, L. M. The ecophysiology of cape gooseberry (*Physalis peruviana* L.) - an Andean fruit crop. **Revista Colombiana de Ciências Hortícolas**, v.14, n.1, p.76–89, 2020.
- GUNDEWADI, G.; REDDY, V. R.; BHIMAPPA, B. Physiological and biochemical basis of fruit development and ripening - a review. **Journal of Hill Agriculture**, v. 9, n.1, p.7-21, 2018.
- KAMIYOSHIHARA, Y.; MIYAJIMA, S.; MIYAGAWAB, Y.; MORIYAMA, K.; MIZUNO, S.; GOULET, C.; KLEE, H.; TATEISHI, A. Functional divergence of principal alcohol o-acyltransferase for biosynthesis of volatile acetate esters among tomato wild species (*Solanum* Sect. *Lycopersicon*). **Plant Science**, v.300, n.1, p.1106-1012, 2020.
- KUINCHTNER, A. & BURIOL, G. A. Clima do Estado do Rio Grande do Sul segundo a classificação climática de Köppen e Thornthwaite. **Disciplinarum Scientia**, v.2, p.182, 2001.
- LIMA, C. S. M.; GALARÇA, P. S.; BETEMPS, D. L.; RUFATO, A. D. Avaliação física, química e fitoquímica de frutos de *Physalis*, ao longo do período de colheita. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 34, n. 4, p. 1004-1012, 2012.
- MAJCHER, M.A.; SCHEIBE, M.; H. JELÉN, H. H. Identification of Odor Active Compounds in *Physalis peruviana* L. **Molecules**, v.25, p.245, 2020.
- MATTOS, M. G.; ASSIS, A. M.; FROLECH, D. B.; OLIVEIRA, B. A. S.; RAMM, A.; MACIEJEWSKI, P. **Revista da 15ª Jornada de Pós graduação e Pesquisa**, v.15, n.15. 2018.
- MEGALE, J. **Influência do estágio de maturação e da condição de armazenagem em parâmetros sensoriais, químicos e microbiológicos de manga, cultivar Palmer, semi-processada**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, 2002.
- MOURA, M.L.; FINGER, F.L.; MIZOBUTSI, G.P.; GALVÃO, H.L. Fisiologia do amadurecimento na planta do tomate 'Santa Clara' e do mutante 'Firme'. **Horticultura Brasileira**, v.23, n.1, p.81-85, 2005.

PEREIRA, F.E.C.B.; TORRES, S.B.; SILVA, M.I.L.; GRANGEIRO, L.C.; BENEDITO, C.P. Qualidade fisiológica de sementes de pimenta em função da idade e do tempo de repouso pós-colheita dos frutos. **Revista Ciência Agronômica**, v.45, n.4, p.737-744, 2014.

PRASANNA, V.; PRABHA, T. N.; THARANATHAN, R. N. Fruit Ripening Phenomena – An Overview. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, p.1-19, 2007.

RAMADAN, M. F. & MORSEL, J. T. 2004. Goldenberry: A novel fruit source of fat soluble bioactives. **Inform**. v.15, n.2, p.130–131, 2004.

RAMADAN, M. F. & MOERSEL, J. T. Impact of enzymatic treatment on chemical composition, physicochemical properties and radical scavenging activity of goldenberry (*Physalis peruviana* L.) juice. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.87, p.452–460, 2007.

RODRIGUES, F.A.; PENONI, E.S.; SOARES, J.D.R.; PASQUAL, M. Caracterização do ponto de colheita de *Physalis peruviana* L. na região de Lavras, MG. **Bioscience Journal**, v.28, n.6, p.862-867, 2012.

SALAZAR, N.A.S.; CORRAL, F.J.M.; AVIÑA, J. E. D.; QUEZADA, A. R. P.; HERNÁNDEZ, L. R.; OROZCO, G. I. O. Influencia del almacenamiento en la síntesis de compuestos volátiles de manzana “Red Delicious”. **Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas**, v.8, n.1, p. 225-233, 2017.

SCHWAB W.; DAVIDOVICH-RIKANATI, R.; LEWINSOHN, E. Biosynthesis of plant-derived flavor compounds. **The Plant Journal**, v.54, n.1, p.712-732, 2008.

SELLI, S.; KELEBEK, H.; AYSELI, M. T.; TOKBA, H. CHARACTERIZATION of the most aroma-active compounds in cherry tomato by application of the aroma extract dilution analysis. **Food Chemistry**, v.165, n.1, p.540–546, 2014.

SOETHE, C.; STEFFENS, C.A.; MATTOS, L.M.; FERREIRA, N.A.; MAYER, D.M. Postharvest quality and functional compounds in ‘dedo-de-moça’ ‘BRS Mari’ pepper fruit at different stages of maturity. **Ciência Rural**, v.46, n.8, p.1322-1328, 2016.

TREVISANI, N.; MELO, R. C.; BERNARDY, J. P. F.; PIERRE, P. M. O.; COIMBRA, J. L. M.; GUIDOLIN, A. F. Mutation induction as a strategy to overcome the restricted genetic base in *Physalis*. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 40, n. 3: (e-029) 2018.

TRONG, V. L.; KHANH, N. N.; HUYEN, L. T.; PHUONG, H. T.; HIEN, V. T. T. Physiological changes during the growth and development of litchi fruit (*Litchi chinensis* Sonn.) grown in Vietnam. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 43, n. 2: (e-658), 2021.

VOGEL, J.T., TIEMAN, D.M., SIMS, C.A., ODABASI, A.Z., CLARK, D.G., KLEE, H.J. Carotenoid content impacts flavor acceptability in tomato (*Solanum lycopersicum*). **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 90, p.2233–2240, 2010.

WU, Q.; TAO, X.; AI, X.; LUO, Z.; MAO, L.; YING, T. Effect of exogenous auxin on aroma volatiles of cherry tomato (*Solanum lycopersicum* L.) fruit during postharvest ripening. **Postharvest Biology and Technology**, v.146, n.1, p.108-116, 2018.

YILMAZTEKIN, M. Characterization of potent aroma compounds of cape gooseberry (*Physalis peruviana* L.) fruits grown in Antalya through the determination of odor activity values. **International Journal of Food Propriedades**, v.17, n.1, p.469–480, 2014.