

O Aroma dos cogumelos selvagens

MARIA EDUARDA M. DE ARAUJO*, SUSANA M. M. B. P. PINA DOS SANTOS

É do conhecimento de todos que o viajante, ao passear no campo na época húmida, se depara com curiosas estruturas que, emergindo de um dia para o outro, como que vindo do nada, têm por vezes dimensões muito apreciáveis: os cogumelos.

Cientificamente os cogumelos são os corpos frutíferos de alguns fungos superiores. Estes diferem fundamentalmente entre si nas estruturas reprodutivas e na formação de esporos. Taxonomicamente [1] o Reino Fungi (Mycetae) subdivide-se em quatro classes: Ascomycota, Basidiomycota, Chytridiomycota e Zygomycota.

Para além das formas e dimensões muito diversas que são objecto de estudo por parte dos micologistas, do sabor que os torna muito procurados pelos gastrónomos, o seu aroma leva a que sejam motivo de interesse para o químico. De facto, o aroma dos cogumelos, muito diverso de espécie para espécie, é bastante característico e não encontra similar, na maior parte dos casos, no reino vegetal, sendo frequente as descrições de “cheiro a terra”, ou mesmo de “cheiro a cogumelo” o odor por eles emanado.

O estudo do aroma dos cogumelos, longe de ter um interesse puramente académico, encerra enormes potencialidades no que diz respeito à produção de aromas alimentares. Até agora os métodos clássicos de produção de aromas eram a extração a partir de material biológico ou a síntese química. Ambos os métodos têm inconvenientes. O primeiro está dependente da variação sazonal do material vegetal e das condições climáticas e geográficas. O segundo arrasta sempre consigo produtos colaterais indesejáveis que podem ser prejudiciais ao aroma final desejado. Assim, no início da década de noventa começou a explorar-se intensamente a capacidade de síntese de culturas micelares de cogumelos filamentosos, nomeadamente Basidiomycetos, como fonte de potenciais substâncias aromáticas. Diversos investigadores interessaram-se pelos

metabolitos odoríferos produzidos por aquela família de fungos, seja com fins taxonómicos, seja para eventual exploração da sua via biosintética visando a produção de aromas alimentares.

A bibliografia sobre o aroma (odor) dos cogumelos é muito dispersa encontrando-se artigos em revistas cujo nome as colocaria em domínios da ciência bastante diversos, como o *Journal of Food and Agriculture Chemistry*, a *Mycologia*, ou mesmo a *Rivista Italiana de Essence, Profumi, Pianti, Aromi, Saponi, Cosmetici e Aerosol*.

De acordo com a bibliografia disponível, as várias espécies estudadas pertencem apenas à classe Basidiomycota, na qual se inclui a maioria dos cogumelos comestíveis, e ronda somente as quatro dezenas, de entre os 168 géneros descritos. Na Tabela 1 está indicada a posição taxonómica das espécies já estudadas.

Como se pode ver na tabela anterior a informação disponível sobre os vários géneros não é uniforme e qualquer tentativa de comparação da sua composição química para fins taxonómicos torna-se muito difícil e de pouco valor.

COMPONENTES DO AROMA DOS COGUMELOS

Do ponto de vista químico, o aroma dos cogumelos é um problema complexo no qual os compostos voláteis e semi-voláteis entram em jogo. No entanto, parece incontestável que é a fracção volátil que maior contribuição tem para o aroma final, sendo maioritariamente constituída por álcoois, aldeídos e cetonas.

Foi um químico japonês, S. Murahashi, que, em 1936, isolou o primeiro componente a partir do aroma de um cogumelo- o cogumelo japonês *matsutake* (*Tricholoma matsutake*), tendo-lhe dado o nome de álcool *matsutake*. Em 1938 o mesmo investigador elucidou a estrutura deste composto como sendo o oct-1-en-3-ol.

Álcoois

Pode dizer-se que os álcoois com cadeias de oito átomos de carbono se encontram sempre presentes. De entre estes álcoois, os mais frequentemente encontrados são o oct-1-en-3-ol, o oct-1-en-2-ol, o oct-2-en-1-ol, o octan-3-ol e o octan-1-ol. O oct-1-en-3-ol é, sem dúvida, o mais comum, embora haja algumas espécies (*Tricoloma virgatum*, *Amanita rubescens*, *Armillaria mellea*, *Chroogonophus rutilus*, e o *Xerocomus subtomentosus*) onde não foi detectado. No entanto, quando se encontra presente (e foi quantificado), é, com excepção dos *Clitocybe nebularis* e *odora* e do *Clitopilus prunulus*, o composto maioritário.

É também frequente a presença de outros álcoois alifáticos como o 2-metil-propan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol e nonan-1-ol. Os únicos álcoois aromáticos detectados e identificados foram o álcool benzílico e o 1 ou 2- fenil etanol.

Cetonas

As cetonas mais comuns correspondem aos produtos de oxidação dos álcoois mais comuns, ou seja, octan-3-ona e oct-1-en-3-ona. Também foi identificada em algumas espécies a oct-3-en-2-ona e, variando de espécie para espécie algumas cetonas alifáticas na posição 2 como sejam a pentan-2-ona, a hexan-2-ona, a heptan-2-ona e a decan-2-ona. Foram ainda detectadas como componentes minoritários outras cetonas com cadeias ramificadas (*Cantharellus cibarius*, *Xerocomus subtomentosus*) ou cíclicas (*Lactarius trivialis*).

Aldeídos

A contribuição dos aldeídos é também bastante importante para o aroma característico dos cogumelos. O aldeído mais comum é o benzaldeído cuja presença é referida em 15 espécies das listadas na tabela 1 (*Amanita ovoide*, *Amanita rubescens*, *Agaricus bisporus*, *Boletus edulis*, *Clitopilus prunulus*, *Clitocybe nebularis*, *Clit-*

Tabela 1

Ordem	Família	Gênero	Espécie
Agaricales	Agaricaceae	<i>Agaricus</i>	<i>Agaricus bisporus</i> [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10], <i>Agaricus campestris</i> [6, 11]
		<i>Leucocoprinus</i>	<i>Leucocoprinus elaeidis</i> [12]
		<i>Lepiota</i>	<i>Lepiota procera</i> [6]
	Amanitaceae	<i>Amanita</i>	<i>Amanita ovoide</i> [7], <i>Amanita rubescens</i> [13]
	Cortinaceae	<i>Hebeloma</i>	<i>Hebeloma radicosum</i> [7]
	Coprinaceae	<i>Coprinus</i>	<i>Coprinus atramentarius</i> [12]
	Entolomataceae	<i>Clitopilus</i>	<i>Clitopilus prunulus</i> [7]
		<i>Nonaleana</i>	<i>Nonaleana frutofragans</i> [14]
	Tricholomataceae	<i>Armillarea</i>	<i>Armillarea mellea</i> [6, 15]
		<i>Catathelasma</i>	<i>Catathelasma ventricosa</i> [16]
		<i>Clitocybe</i>	<i>Clitocybe nebularis</i> [7, 17], <i>Clitocybe odora</i> [7, 18]
		<i>Lepista</i>	<i>Lepista nuda</i> [17]
		<i>Marasmius</i>	<i>Marasmius oreades</i> [19]
		<i>Tricholoma</i>	<i>Tricholoma matsutake</i> [20], <i>Tricholoma virgatum</i> [16], <i>Tricholoma inamoenum</i> [21], <i>Tricholoma sulfureum</i> [7]
	Strophariaceae	<i>Pholiota</i>	<i>Pholiota apíciea</i> [7]
Boletales	Boletaceae	<i>Boletus</i>	<i>Boletus aereus</i> [22], <i>Boletus edulis</i> [5, 6, 9, 23], <i>Boletus luteus</i> [15], <i>Boletus satanas</i> [7]
		<i>Suillus</i>	<i>Suillus bovinus</i> [22], <i>Suillus collinitus</i> [22], <i>Suillus granulatus</i> [22], <i>Suillus grevillei</i> [14, 22], <i>Suillus luteus</i> [14, 22], <i>Suillus variegatus</i> [22]
		<i>Xerocomus</i>	<i>Xerocomus subtomentosus</i> [14, 22]
	Gonphideaceae	<i>Chroogonphus</i>	<i>Chroogonphus rutilus</i> [22]
		<i>Gomphidius</i>	<i>Gomphidius glutinosus</i> [22]
	Paxillaceae	<i>Hygrophoropsis</i>	<i>Hygrophoropsis aurantiaca</i> [17]
		<i>Paxillus</i>	<i>Paxillus involutus</i> [14, 22]
Russulales	Russulaceae	<i>Lactarius</i>	<i>Lactarius triviallis</i> [5, 9], <i>Lactarius torminosus</i> [5, 9], <i>Lactarius rufus</i> [5, 9]
Cantharellales	Cantharellaceae	<i>Cantharellus</i>	<i>Cantharellus cibarius</i> [5, 6, 9, 12]

tochybe odora, *Coprinus atramentarius*, *Hebeloma radiosum*, *Lactarius triviallis*, *Lactarius torminosus*, *Lactarius rufus*, *Leucocoprinus elaeidis*, *Tricholoma inamoenum*, *Tricholoma matsutake*, *Tricholoma sulfureum*). Outro aldeído aromático, o anisaldeído, é o composto maioritário do *Clitocybe odora*, tendo também sido detectado no *Cantharellus cibarius* e no *Boletus edulis*. Aldeídos alifáticos com cadeias carbonadas com 4, 5, 7, 9 e 11 átomos de carbono são pouco frequentes. Bastante mais frequente é o hexanal que surge em 11 espécies. Aldeídos com cadeias carbonadas lineares de 10 átomos de carbono também são relativamente frequentes. Todos os aldeídos detectados e que têm uma cadeia carbonada entre 8 e 11 átomos

possuem pelo menos uma insaturação, sendo o mais comum duas insaturações como é o caso do deca-2,4-dienal. O feniletanal é outro aldeído que aparece com relativa frequência, não sendo no entanto possível relacioná-lo nas mesmas espécies com o feniletanol.

Fenóis

Os fenóis estão praticamente ausentes da fracção odorífera dos cogumelos. Existe no entanto uma excepção: na espécie *Nonaleana frutofragans*, cogumelo que surge nos bosques de sequóias do norte da Califórnia e que tem um interessante odor descrito como “o aroma das lojas de bombons e rebuçados”. Na sua frac-

ção volátil os únicos componentes encontrados foram o anisol (12%) e o dimetóxi-benzeno (88%).

Terpenos

Contrariamente às fracções voláteis das plantas superiores, nos cogumelos os componentes terpénicos são pouco significativos. Apenas 11 compostos desta classe química foram descritos: limoneno, sabineo, 1,8 cineol, eucaliptol, humuleno, germacreno, canfeno, cadineno, limoneno, terpineno e timol. O mais frequente é o eucaliptol que surge em quatro espécies. A percentagem destes compostos na fracção aromática é sempre pequena, estando muitas vezes presentes apenas como ves-

tígiolos. Foram também encontrados, em duas espécies do género *Suillus*, *Suillus grevillei* e *Suillus luteus*, dois outros compostos de origem terpénica, a geranilacetona e a farnesilacetona, igualmente em pequena percentagem.

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O método de extracção escolhido para a obtenção de fracções voláteis de um determinado material é determinante na composição do óleo obtido. Durante essa fase, e consoante o método escolhido, e o cuidado posto na sua execução, podem surgir artefactos provenientes de oxidações, isomerizações, saponificações e/ou polimerizações. No caso do estudo de aromas de cogumelos, o método de extracção recai normalmente num dos três processos que a seguir se descrevem.

Extracção por meio de um gás [14, 19,]

O material fresco, congelado, ou re-hidratado se previamente seco, é cortado em pequenos pedaços, ou triturado, e sobre ele faz-se passar uma corrente de um gás (azoto ou ar). Os componentes arrastados pelo gás são adsorvidos num material apropriado que é em seguida “lavado” com éter. A fase etérea é depois concentrada a vácuo [19].

Alternativamente [14] a dessorção pode ser feita termicamente por meio de uma interface apropriada e os componentes voláteis injectados directamente no cromatógrafo gasoso.

Extracção por meio da água

A água, no estado de vapor ou líquido é um dos solventes de extracção mais utilizados. Quando é utilizado vapor de água, este pode ser gerado exteriormente, consistindo o processo numa vulgar destilação por arrastamento de vapor [9] ou ser gerado internamente, procedendo-se então a uma hidrodestilação. O equipamento descrito para a hidrodestilação é o aparelho de Likens-Nickerson

[17, 19]. Em qualquer dos casos a fase aquosa é extraída posteriormente com uma mistura de pentano-éter [9, 17] ou apenas pentano [17].

O outro processo descrito [12] consiste em triturar os cogumelos frescos com água gelada. O homogenato resultante é centrifugado, sendo o sobrenadante em seguida extraído com pentano, seguido de éter. As fases orgânicas são concentradas separadamente a vácuo.

Extracção com solvente

Na bibliografia mais recente [7, 13, 14, 22] o processo de extracção utilizado consiste apenas na maceração do material fresco, ou congelado, com diclorometano. Uma única referência bibliográfica [18] refere a utilização do sohxlet. Neste caso o solvente utilizado é ainda o diclorometano.

IMPORTÂNCIA DO PROCESSO UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO AROMA

Uma vez que os cogumelos frescos contêm numerosos compostos reactivos, seria de esperar que diferentes métodos de extracção resultassem em variações significativas da composição da sua fracção volátil. No entanto, parece claro dos estudos efectuados que, mais do que o processo de extracção escolhido, é o modo de processamento do material antes da extracção que maior impacto tem no resultado final.

Alguns autores compararam, para a mesma espécie, a composição dos componentes odoríferos obtidos por diferentes processos experimentais, utilizando cogumelos frescos ou congelados como matéria prima. É o caso dos trabalhos realizados para as espécies *Agaricus bisporus* e *Lepiota procera* [6] e para o *Marasmius oreades* [19]. Comparando os resultados obtidos pela hidrodestilação utilizando um aparelho de Likens-Nickerson, pela extracção com gás e pela extracção utilizando um solvente orgânico

volátil, verifica-se que os resultados são semelhantes apresentando apenas algumas variações. A percentagem dos compostos maioritários, como é o caso do oct-1-eno-3-ol, e também do benzaldeído para o *Agaricus bisporus*, não sofre alterações significativas, verificando-se apenas diferença na composição dos chamados elementos vestigiais.

Uma vez que a secagem é o método de excepção de conservação de cogumelos, alguns autores avaliaram o seu efeito na composição do aroma final.

Sulkowska et. al [8] avaliaram os efeitos de diversos modos de secagem, usando a espécie *Agaricus bisporus*. As técnicas utilizadas foram a secagem ao ar, liofilização, fluidificação, secagem em tambor e secagem por “spray”. Todos os métodos resultaram numa perda de cerca de 90% em oct-1-eno-3-ol. Resultados idênticos foram obtidos para a espécie *Boletus edulis* [4]. No caso deste cogumelo verificou-se ainda que o processo de secagem resulta na perda total de oct-1-eno-3-ona e *trans*-oct-2-eno-1-ol.

Outro autor [22] concluiu ainda que para o *Boletus edulis* o processo de secagem resulta na formação de substâncias em maior estado de oxidação, nomeadamente pirazinas, piróis e lactonas.

Do que atrás ficou exposto pode inferir-se que o estudo dos aromas dos cogumelos tem sido feito de um modo um pouco disperso, sem qualquer metodologia na escolha das espécies estudadas ou métodos experimentais utilizados, ou ainda de sistematização dos resultados obtidos. Esperamos, portanto, que este trabalho, ainda que curto e limitado pela natureza da informação disponível, seja um contributo válido para uma “arrumação” do trabalho realizado, de modo a que a informação disponível possa ser aproveitada pelas várias áreas científicas com ela relacionadas.

* Departamento de Química e Bioquímica, CECUL, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal; e-mail: eduardaraujo@fc.ul.pt

REFERÊNCIAS

1. W. K. Purves, G. H. Orians, H. C. Heller, D. Sadava, "Life the Science of Biology", Sinaires Associates Inc. e W. H. Freeman and Company, fifth edition, 1998, Sunderla, USA.
2. D. A. Cronin and M. K. Ward, *J. Sci. Ff. Agric.*, **22** (1971) 477-479.
3. S. M. Picardi and P. Issenberg, *J. Agri. Food Chem.*, **21** (1973) 959-962.
4. F. Y. Dijkstra and T. O. Wilkén, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **160** (1976) 255-262.
5. H. Pyysalo and M. Suihko, *Lebensm. Wiss. U.-Technol.*, **9** (1976) 371-373.
6. G. Buchbauer, L. Jirovetz, M. Wasicky and A. Nikiforov, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **197** (1993) 429-433.
7. S. Rapior, S. Cavalié, P. Croze, C. Andary, Y. Pélissier and J-M. Bessière, *J. Essent. Oil Res.*, **8** (1996) 63-66.
8. J. Sulkowsika, E. Kamininski, *Acta Aliment.Pol.*, **3** (1977) 409 in Chem. Abstr. 88:150887a.
9. H. Pyysalo *Acta Chem. Scan.*, **B (30)** (1976) 235-244.
10. E. Wasowicz, *Bull. Acad. Pol. Sci., Sci. Biol.*, **22** (1974) 143 in Chem. Abstr. 81:48708m.
11. H. P. Hanssen, *Deutsche Lebens. Rundschau.*, **78** (1982) 435-448.
12. V. George, S. D. Sharma, A. K. Tripathi, S. B. Abraham, *PAFAI J.*, **7** (1985) 27-30.
13. S. Rapior, S. Cavalié, C. Andary, Y. Pelissier, C. Marion, J-M. Bessière, *J. Essent. Oil Res.*, **8**, (1996) 199-201.
14. D. L. Largent, *Mycologia*, **82** (1990) 786-787.
15. E. N. Stepanova, I. E. Tsapalova, *Izv. Vyssh. Uchbn. Zaved., Pishch. Tekhnol.*, **59**, (1982) 154 in Chem. Abstr. 98:33403k.
16. W. Wood, M. Brandes, R. Watson, R. Jones, D. Largent, *Mycologia*, **86** (1994) 561-563.
17. P. Audouin, J. P. Vidal, H. Richard, *Sci. Aliments*, **9** (1989) 185-193.
18. S. Bereret, T. Talou, S. Rapior, J-M. Bessière, *Riv. Ital. EPPOS*, **7** (Spec. Num.), (1996) 448-457.
19. J. P. Vidal, B. Toulemonde, H. Richard, *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, **19**, (1986) 353-359.
20. I. Yajima, T. Yanai, M. Nakamura, H. Sakakibara, K. Hayashi, *Agric. Biol. Chem.*, **45**, (1981) 373-377.
21. R. Watson, D. Largent, *Mycologia*, **78** (1986) 965-966.
22. S. Rapior, Y. Pélissier, C. Marion, L. Ceballos, C. Andary, and J-M. Bessière, *Riv. Ital. EPPOS*, **7** (special number), (1976) 474-476.

<p>Instituto Português da Qualidade <small>Ministério da Indústria e Energia</small></p>	<p><small>PORTUGUESE INSTITUTE FOR QUALITY Rua C e Avenida dos Três Vózes 2628 MONTE DA CAPARICA Portugal Tel. (011 294 81 00 Fax (011 294 81 01</small></p>
<p>CERTIFICADO DE CONFORMIDADE</p>	<p><small>NÚMERO</small></p>
<p>96/CEP.410</p>	
<p>O INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE certifica que o Sistema da Qualidade da</p>	
<p>SOQUÍMICA - SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES DE QUÍMICA, LDA. Rua Coronel Santos Pedroso, 15 1500 LISBOA PORTUGAL</p>	
<p>implantado na comercialização, manutenção e calibração de equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da Norma Portuguesa NP EN ISO 9002 - "Sistemas da Qualidade. Modelo de garantia da qualidade na produção, instalação e assistência após venda".</p>	
<p>O presente certificado é emitido ao abrigo do Decreto-Lei n.º 234/93 de 2 de Julho, e de acordo com a Directiva CNQ 22 - "Certificação de sistemas da qualidade de empresas. Metodologias e regras gerais".</p>	
<p>A presente certificação é válida por um período de três anos, renovável.</p>	
<p>Monte de Caparica, 18 de Junho de 1996</p>	
<p><i>Cândido dos Santos</i></p>	
<p>Cândido dos Santos Presidente</p>	



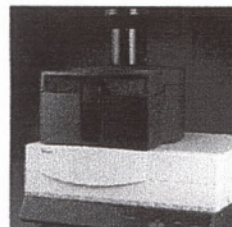
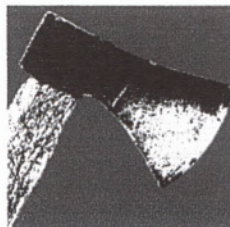
SOQUÍMICA

Sociedade de Representações e Química, Lda.

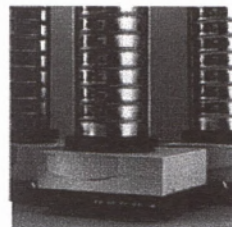
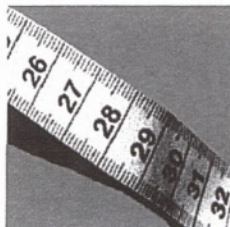
Rua Coronel Santos Pedroso, 15 • 1500 LISBOA • Tel.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69
Sede Social: Av. da Liberdade, 220-2º • 129 LISBOA CODEX
Rua 5 de Outubro, 269 • 4100 PORTO • Tels.: 609 30 69 • Fax: 600 08 34
Email: soquimica@mail.telepac.pt; Internet: www.soquimica.pt



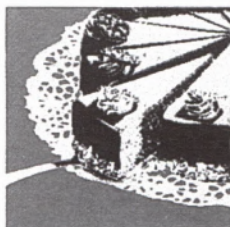
Moinhos



Agitadores de peneiros/peneiros



Divisores de amostras



Análise granulométrica automática CAMSIZER / CRYSTALSIZER



Peça-nos o contacto do agente mais próximo, através dos telefones:

01-352 72 93

02-948 68 68

O Importador Exclusivo

LISBOA

PORTO

Campo Mártires da Pátria, 109

Rua de Real, 1210 – A/B – Moreira

<http://www.en-equipamentos.pt>