

MARMELO (*CYDONIA OBLONGA* MILLER): FONTE DE COMPOSTOS BIOLOGICAMENTE ACTIVOS

Andreia Oliveira

Aluna da Licenciatura em Ciências Farmacêuticas
Faculdade de Ciências da Saúde - UFP
12380@ufp.pt

Branca Silva

Professora Auxiliar
Faculdade de Ciências da Saúde - UFP
bsilva@ufp.pt

Resumo

O marmelo é consumido em grande quantidade no nosso País, sobretudo na forma de marmelada e geleia. Na última década, a composição química deste fruto tem sido bastante estudada, tendo-se verificado que se trata de uma excelente fonte de compostos fenólicos e de ácidos orgânicos, compostos bioactivos com reconhecida actividade antioxidante. Pretende-se incentivar o consumo do marmelo e alertar para a possibilidade de utilizar os desperdícios da indústria dos seus derivados para produzir novos fármacos que poderão vir a ser usados na prevenção de diversas doenças crónicas.

Palavras-chave

Cydonia oblonga, marmelo, compostos fenólicos, ácidos orgânicos, actividade antioxidante

Abstract

Quince is highly consumed in our Country, especially as jam and jelly. In the last decade, quince chemical composition has been studied by several authors, who have considered this fruit as an excellent source of phenolics and organic acids, bioactive compounds which are recognized as powerful antioxidants. In this revision, we intend to promote quince consumption and to alert for the possible use of its derivatives industry byproducts to produce new drugs that may have relevance in the prevention of chronic diseases.

Key-words

Cydonia oblonga, quince, phenolic compounds, organic acids, antioxidant activity

1. INTRODUÇÃO

O marmeleiro (*Cydonia oblonga* Miller ou *Cydonia vulgaris* Persoon) é uma planta arbustiva ou subarbórea com ramos penugentos, com folhas ovais e alternas, igualmente penugentas na face inferior. A espécie, originária da região do Cáucaso, difundiu-se progressivamente até à Europa Central e Países Mediterrânicos. Na Antiguidade, o marmeleiro simbolizava a fortuna, a fertilidade e o amor e estava incluído nas plantas medicinais mais estimadas.

Apesar de perdida a sua antiga reputação, o marmeleiro continua a ser cultivado por toda a Europa, sendo os seus frutos utilizados na preparação de doces, compotas, geleias e xaropes e em fitoterapia. O marmelo é conhecido como sendo adstringente, emoliente e antidiarreico, propriedades que são atribuídas à presença de taninos e de mucilagens e pectinas (Proença da Cunha *et al.*, 2003).

Até finais da década de 90, poucos estudos existiam relativamente à espécie *C. oblonga* e referiam-se apenas à sua composição em compostos voláteis, terpénicos não voláteis e polissacarídeos (De Tommasi *et al.*, 1996a,b; Guldner e Winterhalter, 1991; Ishihara *et al.*, 1983 e 1986; Lutz *et al.*, 1991; Lutz e Winterhalter, 1992 e 1993; Schreyen *et al.*, 1979; Tsuneya *et al.*, 1980 e 1983; Umamo *et al.*, 1986; Winterhalter *et al.*, 1990, 1991a,b; Winterhalter e Schreier, 1988a,b). Contudo, a partir de 1998, um grupo de investigadores Portugueses dedicou-se ao estudo exaustivo do marmelo, estabelecendo o perfil em compostos fenólicos, ácidos orgânicos e aminoácidos livres deste fruto e dos seus derivados (Andrade *et al.*, 1998 e 1999; Ferreres *et al.*, 2003; Silva, 1999 e 2005; Silva *et al.*, 2000a,b,c, 2001, 2002a,b, 2003, 2004a,b,c, 2005a,b e 2006).

2. COMPOSTOS VOLÁTEIS

Os marmelos, quando maduros, têm um aroma muito agradável, forte e duradouro. Foi especialmente na década de 80 que algumas equipas de investigadores se dedicaram ao estudo dos compostos voláteis deste fruto (Ishihara *et al.*, 1983 e 1986; Lutz e Winterhalter, 1992; Schreyen *et al.*, 1979; Tsuneya *et al.*, 1980 e 1983; Umamo *et al.*, 1986; Winterhalter *et al.*, 1990; Winterhalter e Schreier, 1988a,b), recorrendo, sobretudo, à Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (GC/MS).

Schreyen *et al.* (1979) estudaram o óleo essencial obtido a partir do marmelo (polpa e casca), tendo identificado setenta e nove componentes, em que os ésteres, álcoois, alcanos, cetonas e terpenos foram os compostos maioritários. O 2-metil-2-butenato de etilo foi reconhecido por estes autores como sendo determinante para o aroma característico do marmelo.

Mais tarde, como a maior parte do óleo essencial de marmelo é obtido a partir da sua casca, Umamo *et al.* (1986) realizaram o estudo dos compostos voláteis existentes no óleo essencial da casca do marmelo, utilizando as mesmas metodologias que Schreyen *et al.* (1979), por forma a fazer uma comparação entre a composição química dos dois óleos essenciais. Concluíram, então, que a constituição da essência da casca é muito diferente da do fruto completo. Assim, no óleo essencial da casca verificou-se a predominância dos ésteres com pontos de ebulição baixos e que são responsáveis pelo odor floral característico deste fruto. Os ésteres mais abundantes foram o acetato e o propionato de etilo e os dois principais álcoois presentes foram o etanol e o 2-metilpropanol. Quando comparado com o óleo

essencial obtido do fruto inteiro, apresentou uma proporção consideravelmente menor de álcoois totais/ésteres totais. Foram também encontradas quantidades vestigiais de ácido acético na essência da casca, o que lhe confere um odor ligeiramente pungente. Este óleo essencial é ainda diferenciado dos restantes, pelo seu baixo teor em terpenos, apresentando apenas o *trans*- α -farneseno e a β -ionona.

Um grupo de investigadores Japoneses isolou, da fracção volátil do fruto, dois estereoisómeros: as lactonas dos ácidos (2*R*,4*S*)-(+)-2,7-dimetil-4-hidroxi-5(*E*),7-octadienóico e (2*R*,4*R*)-(-)-2,7-dimetil-4-hidroxi-5(*E*),7-octadienóico, considerados por estes autores como os principais responsáveis pelo aroma característico do marmelo (Ishihara *et al.*, 1983; Tsuneya *et al.*, 1980). Como foi a primeira vez que estas lactonas foram isoladas de uma fonte natural, e como se tratava de compostos característicos do óleo essencial de marmelo, foram denominadas de marmelo lactonas ((+)-*trans*- e (-)-*cis*-marmelo lactonas, respectivamente).

Esta mesma equipa (Tsuneya *et al.*, 1983) identificou ainda sessenta e dois compostos voláteis do óleo essencial do marmelo (dois hidrocarbonetos, treze ésteres, onze álcoois, onze aldeídos, onze cetonas, cinco lactonas e nove outros compostos), dos quais trinta e cinco deles foram detectados pela primeira vez. Entre estes destacam-se dois novos óxidos que foram encontrados pela primeira vez na natureza, os estereoisómeros do 3-metil-5-[(*E*-3'-metil-1';3'-butadien-1'-il)]tetrahydrofurano. Por esse motivo, estes óxidos foram designados de marmelo óxidos *cis* e *trans*. Dos sessenta e dois compostos, o *trans*- α -farneseno e as (+)-*trans*- e (-)-*cis*-marmelo lactonas revelaram-se os componentes mais abundantes. A presença de *trans*- α -farneseno não é de estranhar, uma vez que este é encontrado frequentemente nas essências de diversos frutos. A ocorrência dos quatro estereoisómeros da megastigma-4,6,8-trien-3-ona e da teaspirona é pouco comum e a presença de diversos derivados de iononas, com vários tipos de grupos funcionais, parece ser única neste fruto (Tsuneya *et al.*, 1983).

Muitos dos compostos responsáveis pelo forte aroma do marmelo resultam da degradação oxidativa dos carotenóides (De Tommasi *et al.*, 1996; Guldner e Winterhalter, 1991; Ishihara *et al.*, 1986; Lutz *et al.*, 2002; Lutz e Winterhalter, 1992 e 1993; Tsuneya *et al.*, 1980 e 1983; Winterhalter e Schreier, 1988a,b; Winterhalter *et al.*, 1990 e 1991a,b), sendo a maioria pertencente à classe dos norisoprenóides com treze átomos de carbono (Lutz *et al.*, 2002).

3. COMPOSTOS TERPÉNICOS NÃO VOLÁTEIS

Em 1991, Lutz *et al.* e Winterhalter *et al.* isolaram os precursores glucosídicos das marmelo lactonas e dos marmelo óxidos do sumo de marmelo, os β -D-glucopiranósidos do ácido 2,7-dimetil-8-hidroxi-4(*E*),6(*E*)-octadienóico e do 2,7-dimetil-8-hidroxi-4(*E*),6(*E*)-octadieno, respectivamente. Segundo estes investigadores, as marmelo lactonas e os marmelo óxidos presentes no óleo essencial são compostos resultantes da degradação destes glucosídicos, por acção de processos tecnológicos, não existindo inicialmente no fruto (Guldner e Winterhalter, 1991; Lutz *et al.*, 1991; Winterhalter *et al.*, 1991b).

No mesmo ano, esta equipa também isolou do marmelo o β -D-genciobiósido [β -D-glucopiranosil(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopiranósido] do 3-hidroxi- β -ionol (Winterhalter *et al.*, 1991a). De acordo com estes investigadores, este composto é o precursor dos principais norisoprenóides com treze átomos de carbono voláteis da essência de marmelo.

4. POLISSACARÍDEOS

O marmelo não é consumido fresco devido à sua acidez e adstringência, sendo usado sobretudo na preparação de marmeladas e geleias. A caracterização das pectinas extraídas a partir deste fruto permitiu outras utilizações, nomeadamente a de aditivo alimentar.

Forni *et al.* (1994) fizeram a caracterização da pectina solúvel em água ácida quente existente no marmelo inteiro. O rendimento em pectina foi de 0,53% do peso fresco, sendo ligeiramente superior ao da maçã. A pectina do marmelo apresentou um elevado conteúdo em ácido galacturónico, aproximadamente 78%, um grau de metoxilação de cerca de 59%, correspondendo a uma pectina de grau de metoxilação médio-elevado, e um grau de acetilação de cerca de 6%. Assim, este fruto pode ser considerado uma interessante fonte comercial de pectina.

As sementes de marmelo secas contêm até 22% de substâncias mucilaginosas, 15% de óleo, uma pequena quantidade de amigdalósido e taninos. Estas sementes são usadas em fitoterapia, sob a forma de infusão ou de decocto, na proporção de uma a três sementes por chávena de água, contra a tosse, gastrites e diarreias. Quando esmagadas servem para preparar pensos refrescantes e mucilaginosos, destinados a feridas, inflamações articulares, gretas nos seios ou nas mãos.

A mucilagem das sementes de marmelo é constituída por uma mistura de celulose e de polissacarídeos solúveis em água (Vignon e Gey, 1998). O principal polissacarídeo hidrossolúvel da mucilagem destas sementes é o 4-O-metil-D-glucurono-D-xilano parcialmente O-acetilado, com uma proporção de resíduo de ácido glucurónico excepcionalmente elevada.

5. COMPOSTOS FENÓLICOS

O perfil fenólico dos derivados de fruta tem sido estudado através da utilização de técnicas de separação por Cromatografia Líquida de Alta Pressão (HPLC). Como certos compostos fenólicos são característicos de determinados frutos, podem ser usados como marcadores químicos dos mesmos. Assim sendo, Andrade *et al.* (1998) desenvolveram uma metodologia de HPLC acoplado a um Detector de Díodos (HPLC/DAD) com o objectivo de determinar o perfil fenólico de purés de marmelo, pêra e maçã e verificaram que a referida determinação é útil na avaliação da autenticidade de purés de marmelo, marmeladas e outros derivados deste fruto.

O perfil fenólico do puré de marmelo revelou-se diferente dos da maçã e da pêra, por vezes utilizados para o falsificar, nas épocas em que há escassez de produção. A maçã é caracterizada pela presença de duas di-hidrochalconas, a 2'-O-xilosilglucosilfloreína e a 2'-O-glucosilfloreína, enquanto que o marcador químico da pêra é a arbutina (Andrade *et al.*, 1998; Silva, 1999; Silva *et al.*, 2000a,b,c). O puré de marmelo foi caracterizado pela presença de ácidos 3-O-, 4-O- e 5-O-cafeoilquínicos, 3-O-galactosilquercetina e rutina. Em termos quantitativos, neste puré o ácido 3-O-cafeoilquínico está presente em quantidade apreciável (cerca de 23%), enquanto que o puré de pêra apenas contém 8% e no de maçã está ausente. Tal como no puré de pêra, o composto fenólico presente em maior quantidade é o ácido 5-O-cafeoilquínico.

Na sequência do estudo de Andrade *et al.* (1998), surgiu uma Tese de Mestrado (Silva, 1999) em que a metodologia desenvolvida por estes autores foi aplicada a diversas amostras de marmeladas e geleias de marmelo, caseiras e comerciais, de forma a determinar o seu perfil fenólico e a verificar a sua genuinidade (Andrade *et al.*, 1999; Silva *et al.*, 2000a,c). Mais tarde, no seguimento destes estudos e no âmbito de uma Tese de Doutoramento (Silva, 2005), foram analisadas diversas amostras de marmelo, provenientes de várias regiões de Portugal, colhidas em três anos consecutivos.

Os compostos fenólicos foram analisados por HPLC/DAD/MS, uma técnica que ainda é pouco praticada em Portugal, tendo-se verificado que o perfil das várias partes do fruto, polpa, casca e semente, é bastante distinto (Figura 1): as polpas apresentam cinco compostos fenólicos: os ácidos 3-*O*-, 4-*O*- e 5-*O*-cafeoilquínicos e 3,5-*O*-dicafeoilquínico e a rutina (Silva *et al.*, 2002a e 2005b); as cascas contêm treze compostos fenólicos: os cinco presentes nas polpas e ainda a 3-*O*-galactosilqueretina, o 3-*O*-glucosilcampferol, o 3-*O*-rutinosilcampferol e cinco compostos parcialmente identificados (um glicósido do campferol, dois glicósidos da queretina acilados com ácido *p*-cumárico e dois glicósidos do campferol também acilados com ácido *p*-cumárico) (Silva *et al.*, 2002a e 2005b); as sementes apresentam um perfil característico, composto pelos mesmos ácidos cafeoilquínicos e por diversas flavonas C-glicosiladas (Ferrerres *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2005a).

Em termos quantitativos, verificou-se uma maior abundância do ácido 5-*O*-cafeoilquínico na polpa e de rutina na casca (Figura 2). Esta última apresentou um conteúdo fenólico bastante superior ao da polpa. Adicionalmente, verificaram-se diferenças muito significativas no teor de todos os compostos fenólicos determinados na polpa e na casca de marmelo (Silva *et al.*, 2005b). Os ácidos fenólicos foram mais abundantes nas polpas e os flavonóides nas cascas (Figura 2). Também foram encontradas diferenças significativas no teor de ácidos 3-*O*- e 5-*O*-cafeoilquínicos e de rutina entre amostras dos três anos. A região geográfica não influenciou significativamente a composição fenólica deste fruto.

Aplicou-se a Análise de Componentes Principais aos resultados obtidos, de forma a avaliar a influência de três factores no perfil fenólico do marmelo: a parte do fruto, a origem geográfica e o ano de colheita. Esta Análise Estatística permitiu uma clara discriminação entre polpas e cascas (Silva, 2005; Silva *et al.*, 2005b).

O potencial anti-radicalar de extractos metanólicos de polpa, casca e semente de marmelo foi avaliado por Silva *et al.* (2004b), recorrendo a um microensaio com o radical 1,1'-difetil-2-picrilhidrazilo (DPPH). Como a actividade anti-radicalar dos extractos metanólicos resulta da acção de diversos compostos antioxidantes, de classes químicas distintas, com sinergismos e antagonismos, esses extractos foram divididos em duas fracções: a fracção fenólica e a fracção de ácidos orgânicos.

A fracção fenólica apresentou sempre uma actividade antioxidante superior à do extracto metanólico total, o que parece indicar que esta fracção é a principal responsável pelo potencial antioxidante do marmelo. De entre os extractos metanólicos totais, o da casca foi o que apresentou uma capacidade antioxidante superior. Relativamente às fracções fenólicas, a das sementes foi a que exibiu uma actividade anti-radicalar mais forte (Silva, 2005; Silva *et al.*, 2004b).

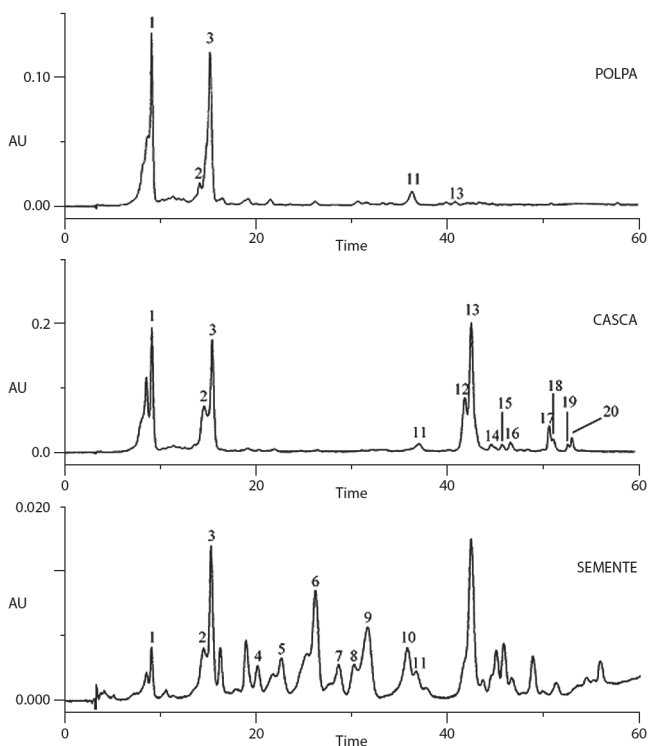


Figura 1 - Perfil cromatográfico da polpa, casca e semente de marmelo (350 nm) (Silva *et al.*, 2004b). (1) ácido 3-*O*-cafeoilquínico, (2) ácido 4-*O*-cafeoilquínico, (3) ácido 5-*O*-cafeoilquínico, (4) lucenina-2, (5) vicenina-2, (6) estelarina-2, (7) isoschaftósido, (8) schaftósido, (9) 6-*C*-pentosil-8-*C*-glucosil crisoeriol, (10) 6-*C*-glucosil-8-*C*-pentosil crisoeriol, (11) ácido 3,5-*O*-dicafeoilquínico, (12) 3-*O*-galactosilquercetina, (13) rutina, (14) glicósido do campferol, (15) 3-*O*-glucosilcampferol, (16) 3-*O*-rutinosilcampferol, (17) e (18) glicósidos da quercetina acilados com ácido *p*-cumárico, (19) e (20) glicósidos do campferol acilados com ácido *p*-cumárico

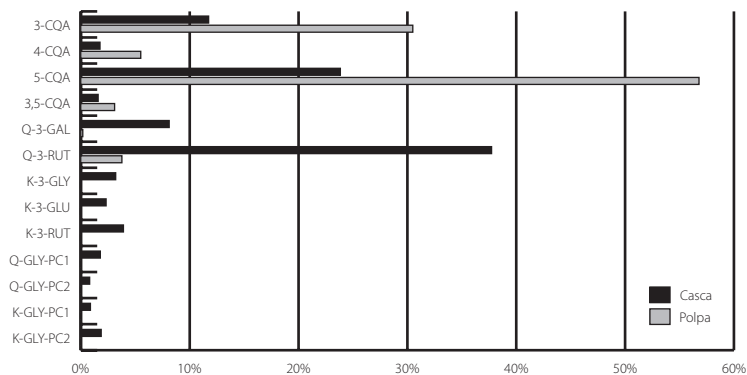


Figura 2 - Perfil fenólico quantitativo da polpa e casca de marmelo (%). 3-CQA - ácido 3-*O*-cafeoilquínico, 4-CQA - ácido 4-*O*-cafeoilquínico, 5-CQA - ácido 5-*O*-cafeoilquínico, 3,5-dCQA - ácido 3,5-*O*-dicafeoilquínico, Q-3-GAL - 3-*O*-galactosilquercetina, Q-3-RUT - rutina, K-3-GLY - glicósido do campferol, K-3-GLU - 3-*O*-glucosilcampferol, K-3-RUT - 3-*O*-rutinosilcampferol, Q-GLY-PC1 e Q-GLY-PC2 - glicósidos da quercetina acilados com ácido *p*-cumárico, K-GLY-PC1 e K-GLY-PC2 - glicósidos do campferol acilados com ácido *p*-cumárico.

Outros autores têm relacionado o perfil fenólico deste fruto não só com as suas propriedades antioxidantes, mas também com as suas actividades antimicrobiana (antibacteriana e antiviral) e anti-ulcerativa (Fattouch *et al.*, 2007; García-Alonso *et al.*, 2004; Hamazu *et al.*, 2005 e 2006; Yildirim, 2006; Wang *et al.*, 2006).

Num estudo recente, efectuado na Faculdade de Ciências da Saúde da Universidade Fernando Pessoa, em colaboração com o Serviço de Farmacognosia da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, no âmbito da disciplina de Monografia da Licenciatura em Ciências Farmacêuticas, realizou-se a determinação do perfil fenólico das folhas de marmeleiro, tendo-se verificado que também se trata de uma óptima fonte de compostos fenólicos (Oliveira *et al.*, 2007).

6. ÁCIDOS ORGÂNICOS

Os ácidos orgânicos foram analisados por HPLC/UV. A polpa e a casca de marmelo apresentaram um perfil idêntico, composto por sete ácidos orgânicos: os ácidos oxálico, cítrico, ascórbico, málico, quínico, shiquímico e fumárico. Nas sementes não se detectou o ácido oxálico.

O marmelo é caracterizado por quantidades elevadas de ácidos málico e quínico, com um valor médio correspondente a 96% de todos os ácidos orgânicos determinados. Os teores de alguns ácidos orgânicos variaram com o ano de colheita; no entanto, a parte do fruto e a região geográfica de origem não influenciaram significativamente a composição do marmelo (Silva, 2005; Silva *et al.*, 2005b).

No que diz respeito à actividade anti-radicalar das fracções de ácidos orgânicos, a da casca foi a que apresentou uma actividade antioxidante mais forte, estando a mesma correlacionada com o conteúdo em ácidos ascórbico e cítrico (Silva, 2005; Silva *et al.*, 2004b).

7. AMINOÁCIDOS LIVRES

Relativamente à determinação dos aminoácidos livres, foi desenvolvida uma metodologia de GC acoplada a um Detector de Ionização em Chama (GC/FID). As três partes do marmelo apresentaram um perfil em aminoácidos livres idêntico, composto por vinte e um aminoácidos. O perfil quantitativo revelou-se similar nas polpas e nas cascas, no entanto, a polpa apresentou teores mais elevados de hidroxiprolina e mais baixos de ácido glutâmico. Os aminoácidos livres mais abundantes deste fruto são a asparagina e o ácido aspártico. O ano de colheita e a origem geográfica influenciaram significativamente o teor em diversos aminoácidos (Silva, 2005; Silva *et al.*, 2005b).

8. CONCLUSÃO

O estudo da composição química do marmelo revela-se de grande importância dado que este fruto, bem como os desperdícios da indústria dos seus derivados (cascas e sementes), pode ser utilizado como uma fonte excelente e barata de compostos biologicamente activos, sobretudo de compostos fenólicos e de ácidos orgânicos. Este conhecimento pode incentivar o seu consumo e a sua utilização em fitoterapia, bem como a extracção dos seus

constituintes/princípios activos para produzir novos medicamentos e cosméticos ou servir de base para semissíntese de novos fármacos.

Os compostos fenólicos e o ácido ascórbico (especialmente em associação com o ácido cítrico) são reconhecidos como poderosos antioxidantes, prevenindo os danos provocados pelos radicais livres e, conseqüentemente, conferindo protecção contra diversas doenças crónicas, incluindo algumas das mais frequentes e mortais no nosso País, tais como diversos tipos de cancro e as doenças cardio- e cerebrovasculares.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, P.B., Carvalho, A.R.F., Seabra, R.M. e Ferreira, M.A. (1998). A previous study of phenolic profiles of quince, pear, and apple purees by HPLC diode array detection for the evaluation of quince puree genuineness. In: *J. Agric. Food Chem.*, 46, pp. 968-972.
- ANDRADE, P.B., Silva, B.M., Carvalho, A.R.F., Seabra, R.M. e Ferreira, M.A. (1999). Development of an HPLC/diode-array detector method for simultaneous determination of sodium benzoate and phenolic compounds in quince jam. In: *J. Liq. Chromatogr. & Relat. Technol.*, 22, pp. 1069-1075.
- DE TOMMASI, N., De Simone, F., Pizza, C. e Mahmood, N. (1996a). New tetracyclic sesterterpenes from *Cydonia vulgaris*. In: *J. Nat. Prod.*, 59, pp. 267-270.
- DE TOMMASI, N., Piacente, S., De Simone, F. e Pizza, C. (1996b). Constituents of *Cydonia vulgaris*: isolation and structure elucidation of four new flavonol glycosides and nine new α -ionol-derived glycosides. In: *J. Agric. Food Chem.*, 44, pp. 1676-1681.
- FATTOUCH, S., Caboni, P., Coroneo, V., Tuberoso, C.I.G., Angioni, A., Dessi, S., Marzouki, N. e Cabras, P. (2007). Antimicrobial activity of tunisian quince (*Cydonia oblonga* Miller) pulp and peel polyphenolic extracts. In: *J. Agric. Food Chem.*, 55, pp. 963-969.
- FERRERES, F., Silva, B.M., Andrade, P.B., Seabra, R.M. e Ferreira, M.A. (2003). Approach to the study of C-glycosyl flavones by Ion Trap HPLC-PAD-ESI/MS/MS: application to seeds of quince (*Cydonia oblonga*). In: *Phytochem. Anal.*, 14, pp. 352-359.
- FORNI, E., Penci, M. e Polesello, A. (1994). A preliminary characterization of some pectins from quince fruit (*Cydonia oblonga* Mill.) and prickly pear (*Opuntia ficus indica*) peel. In: *Carbohydrate polymers*, 23, pp. 231-234.
- GARCÍA-ALONSO, M., Pascual-Teresa, S., Santos-Buelga, C. e Rivas-Gonzalo, J.C. (2004). Evaluation of the antioxidant properties of fruits. In: *Food Chem.*, 84, pp. 13-18.
- GULDNER, A. e Winterhalter, P. (1991). Structures of two ionone glycosides from quince fruit (*Cydonia oblonga* Mill.). In: *J. Agric. Food Chem.*, 39, pp. 2142-2146.
- HAMAUZU, Y., Hisako, Y., Takaroni, I., Kume, C. e Omanyuda, M. (2005). Phenolic profile, antioxidant property, and anti-influenza viral activity of Chinese quince (*Pseudocydonia sinensis* Schneid.), quince (*Cydonia oblonga* Mill.) fruits. In: *J. Agric. Food Chem.*, 53, pp. 928-934.
- HAMAUZU, Y., Takaroni, I., Kume, C., Irie, M. e Hiramatsu, K. (2006). Antioxidant and anti-ulcerative properties of phenolics from Chinese quince, quince, and apple fruits. In: *J. Agric. Food Chem.*, 54, pp. 765-772.
- ISHIHARA, M., Tsuneya, T., Shiota, H. e Shiga, M. (1986). Identification of new constituents of quince fruit flavour (*Cydonia oblonga* Mill. = *C. vulgaris* Pers.). In: *J. Org. Chem.*, 51, pp. 491-495.
- ISHIHARA, M., Tsuneya, T., Shiota, H., Shiga, M. e Yokoyama, Y. (1983). The absolute configurations of marmelo lactones. In: *Agric. Biol. Chem.*, 47, pp. 2121-2122.

- LUTZ, A., Schneider, M. e Winterhalter, P. (2002). Isolation of two new ionone glucosides from quince (*Cydonia oblonga* Mill.) leaves. In: *Nat. Prod. Lett.*, 16, pp. 119-122.
- LUTZ, A. e Winterhalter, P. (1992). Isolation of additional carotenoid metabolites from quince fruit (*Cydonia oblonga* Mill.). In: *J. Agric. Food Chem.*, 40, pp. 1116-1120.
- LUTZ, A. e Winterhalter, P. (1993). Abscisic alcohol glucoside in quince. In: *Phytochem.*, 32, pp. 56-60.
- LUTZ, A., Winterhalter, P. e Schreier, P. (1991). Isolation of a glucosidic precursor of isomeric marmelo oxides from quince fruit. In: *Tetrahedron Lett.*, 32, pp. 5943-5944.
- OLIVEIRA, A.P., Pereira, J.A, Andrade, P.B., Valentão, P., Seabra, R.M. e Silva, B.M. (2007). Phenolic profile of *Cydonia oblonga* Miller leaves. *J. Agric. Food Chem.* (in press).
- PROENÇA DA CUNHA, A., Silva, A. e Roque, O. (2003). *O Marmeleiro*. In: *Plantas e produtos vegetais em fitoterapia*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.
- SCHREYEN, L., Dirinck, P., Sandra, P. e Schamp, N. (1979). Flavor analysis of quince. In: *J. Agric. Food Chem.*, 27, pp. 872-876.
- SILVA, B.M. (1999). *Avaliação da autenticidade de derivados de marmelo através do perfil fenólico*. Tese de Mestrado. Porto, Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto.
- SILVA, B.M. (2005). *Marmelo (Cydonia oblonga Miller) e marmelada: perfil em compostos fenólicos, ácidos orgânicos e aminoácidos livres e avaliação do potencial antioxidante*. Tese de Doutoramento. Porto, Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto.
- SILVA, B.M., Andrade, P.B., Ferreres, F., Domingues, A.L., Seabra, R.M. e Ferreira, M.A. (2002a). Phenolic profile of quince fruit (*Cydonia oblonga* Miller) (pulp and peel). In: *J. Agric. Food Chem.*, 50, pp. 4615-4618.
- SILVA, B.M., Andrade, P.B., Ferreres, F., Seabra, R.M., Oliveira, M.B.P.P. e Ferreira, M.A. (2005a). Composition of quince (*Cydonia oblonga* Miller) seeds: phenolics, organic acids and free amino acids. *Nat. Prod. Res.*, 19, pp. 275-281.
- SILVA, B.M., Andrade, P.B., Gonçalves, A.C., Seabra, R.M., Oliveira, M.B. e Ferreira, M.A. (2004a). Influence of jam processing upon the contents of phenolics, organic acids and free amino acids in quince fruit (*Cydonia oblonga* Miller). In: *Eur. Food Res. Technol.*, 218, pp. 385-389.
- SILVA, B.M., Andrade, P.B., Martins, R.C., Seabra, R.M. e Ferreira, M.A. (2006). Principal Component Analysis as tool of characterization of quince (*Cydonia oblonga* Miller) jam. In: *Food Chem.*, 94, pp. 504-512.
- SILVA, B.M., Andrade, P.B., Martins, R.C., Valentão, P., Ferreres, F., Seabra, R.M. e Ferreira, M.A. (2005b). Quince (*Cydonia oblonga* Miller) fruit characterization using Principal Component Analysis. In: *J. Agric. Food Chem.*, 53, pp. 111-122.
- SILVA, B.M., Andrade, P.B., Mendes, G.C., Seabra, R.M. e Ferreira, M.A. (2002b). Study of the organic acids composition of quince (*Cydonia oblonga* Miller) fruit and jam. In: *J. Agric. Food Chem.*, 50, pp. 2313-2317.
- SILVA, B.M., Andrade, P.B., Mendes, G.C., Valentão, P., Seabra, R.M. e Ferreira, M.A. (2000a). Analysis of phenolic compounds in the evaluation of commercial quince jam authenticity. In: *J. Agric. Food Chem.*, 48, pp. 2853-2857.
- SILVA, B.M., Andrade, P.B., Seabra, R.M. e Ferreira, M.A. (2001). Determination of selected phenolic compounds in quince jams by solid-phase extraction and HPLC. In: *J. Liq. Chromatogr. & Relat. Technol.*, 24, pp. 2861-2872.
- SILVA, B.M., Andrade, P.B., Seabra, R.M., Oliveira, M.B. e Ferreira, M.A. (2000b). Marcadores químicos de genuinidade de derivados de frutos: perfil de compostos fenólicos. In: *Revista Portuguesa de Farmácia*, XLX, pp. 25-35.

- SILVA, B.M., Andrade, P.B., Valentão, P., Ferreres, F., Seabra, R.M. e Ferreira, M.A. (2004b). Quince (*Cydonia oblonga* Miller) fruit (pulp, peel, and seed) and jam: antioxidant activity. In: *J. Agric. Food Chem.*, 52, pp. 4705-4712.
- SILVA, B.M., Andrade, P.B., Valentão, P., Mendes, G.C., Seabra, R.M. e Ferreira, M.A. (2000c). Phenolic profile in the evaluation of commercial quince jellies authenticity. In: *Food Chem.*, 71, pp. 281-285.
- SILVA, B.M., Casal, S., Andrade, P.B., Seabra, R.M., Oliveira, M.B. e Ferreira, M.A. (2003). Development and evaluation of a GC/FID method for the analysis of free amino acids in quince fruit and jam. In: *Analyt. Sci.*, 19, pp. 1285-1290.
- SILVA, B.M., Casal, S., Andrade, P.B., Seabra, R.M., Oliveira, M.B. e Ferreira, M.A. (2004c). Free amino acid composition of quince (*Cydonia oblonga* Miller) fruit (pulp and peel) and jam. *J. Agric. Food Chem.*, 52, pp. 1201-1206.
- TSUNEYA, T., Ishihara, M., Shiota, H. e Shiga, M. (1980). Isolation and identification of novel terpene lactones from quince fruit (*Cydonia oblonga* Mill., Marmelo). In: *Agric. Biol. Chem.*, 44, pp. 957-958.
- TSUNEYA, T., Ishihara, M., Shiota, H. e Shiga, M. (1983). Volatile components of quince fruit (*Cydonia oblonga* Mill.). In: *Agric. Biol. Chem.*, 47, pp. 2495-2502.
- UMANO, K., Shoji, A., Hagi Y. e Shibamoto, T. (1986). Volatile constituents of peel of quince fruit, *Cydonia oblonga* Miller. In: *J. Agric. Food Chem.*, 34, pp. 593-596.
- VIGNON, M.R. e Gey, C. (1998). Isolation, ¹H and ¹³C NMR studies of (4-O-methyl-D-glucurono)-D-xylans from luffa fruit fibres, jute bast fibres and mucilage of quince tree seeds. In: *Carbohydrate Res.*, 307, pp. 107-111.
- YILDIRIM, H.T. (2006). Evaluation of colour parameters and antioxidant activities of fruit wines. In: *Int. J. Food Sci. Nut.*, 57, pp. 47-63.
- WANG, X., Jia, W., Zhao, A. e Wang, X. (2006). Anti-influenza agents from plants and traditional Chinese medicine. In: *Phytother. Res.*, 20, pp. 335-341.
- WINTERHALTER, P., Harmsen, S. e Trani, F. (1991a). A C₁₃-norisoprenoid gentiobiose from quince fruit. In: *Phytochem.*, 30, pp. 3021-3025.
- WINTERHALTER, P., Herderich, M. e Schreier, P. (1990). 4-hydroxy-7,8-dihydro-β-ionone and isomeric megastigma-6,8-dien-4-ones: new C₁₃ norisoprenoids in quince (*Cydonia oblonga*, Mill.) fruit. In: *J. Agric. Food Chem.*, 38, pp. 796-799.
- WINTERHALTER, P., Lutz, A. e Schreier, P. (1991b). Isolation of a glucosidic precursor of isomeric marmelo lactones from quince fruit. In: *Tetrahedron Lett.*, 30, pp. 3669-3670.
- WINTERHALTER, P. e Schreier, P. (1988a). 4-hydroxy-7,8-dihydro-β-ionol: natural precursor of theaspiranes in quince fruit (*Cydonia oblonga*, Mill.). In: *J. Agric. Food Chem.*, 36, pp. 560-562.
- WINTERHALTER, P. e Schreier, P. (1988b). Free and bound C₁₃ norisoprenoids in quince (*Cydonia oblonga*, Mill.) fruit. In: *J. Agric. Food Chem.*, 36, pp. 1251-1256.