

Sabor

- Adriana Zerlotti Mercadante

Objetivos

O objetivo deste capítulo é apresentar o conceito de sabor, mecanismos e exemplos de compostos responsáveis pelos gostos básicos e respostas quineséticas, além da formação de aromas tanto desejáveis como indesejáveis. Essas informações são úteis para o entendimento de como preservar estes atributos de qualidade em operações bem-sucedidas de manipulação de alimentos *in natura*, conservação, processamento e formulação de novos produtos alimentícios.

Introdução

A percepção do sabor resulta do estímulo simultâneo dos sentidos do gosto (gustação), do olfato (olfatação) e do nervo trigêmeo (quinesese). Portanto, o uso da palavra sabor é inadequado para expressar gosto, pois sabor é a soma de diferentes sensações, quais sejam:^{1,2}

- gostos básicos: doce, salgado, amargo, ácido e umami, todos produzidos pelo estímulo dos receptores de gosto pelas moléculas solúveis não voláteis liberadas na boca durante a mastigação;
- milhares de diferentes sensações de aroma, como floral, frutado, assado, podre etc., causadas por compostos voláteis minoritários que são liberados da matriz alimentícia durante a mastigação; e
- as percepções de adstringência, pungência, frescor, temperatura etc., que resultam do estímulo do nervo trigêmeo presente na boca e nariz humano. A percepção sensorial conhecida como resposta trigeminal é atualmente denominada quinesese, pois está associada tanto ao nervo trigêmeo (cavidade oral anterior, língua, cavidade nasal, face, e partes do couro cabeludo) como ao nervo glossofaríngeo (língua posterior e faringe oral) e ao vago (faringe nasal e oral).

Portanto, sabor é a resposta integrada de gosto, aroma e percepções quineséticas, como mostra a Figura 9.1. Quando um alimento é escolhido, a cor, a forma, o tamanho e a textura são avaliados de modo consciente ou inconsciente. Essas informações são processadas no cérebro, ativando a memória de longo termo, identificando o alimento e a afeição/experiência passada com o intuito de enviar um comando para comer ou rejeitar aquele alimento específico. Quando o alimento é mordido, imediatamente as glândulas salivares produzem enzimas para a digestão e água para a solubilização e detecção dos

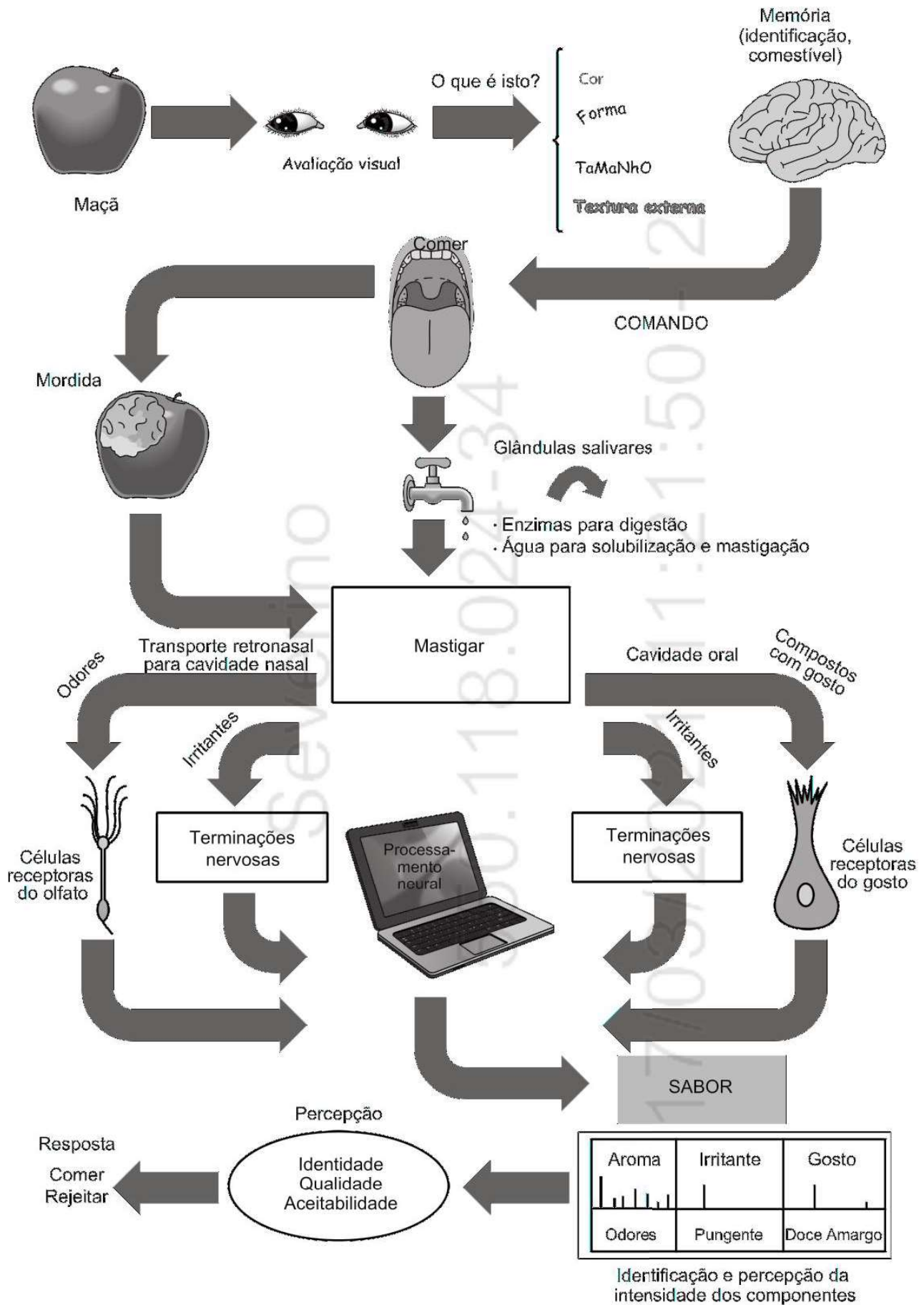


Figura 9.1 Visão geral da resposta integrada de gosto, aroma e percepções quinestéticas.

compostos de gosto/aroma e para auxiliar a mastigação. Quando as células dos alimentos são rompidas ocorre liberação simultânea de compostos de aroma e de gosto. Os compostos voláteis responsáveis pelo aroma são transportados via retronal para a cavidade nasal onde são detectados pelas células neurais olfatórias de aroma. Ao mesmo tempo, compostos de gosto não voláteis ligam-se aos receptores de gosto, conhecidos como células do gosto que estão localizadas nos botões gustativos. Outros compostos, como os responsáveis pela pungência, são percebidos por nervos quimicamente sensíveis. Todas essas interações produzem impulsos elétricos que são transmitidos por uma cadeia de neurônios, que formam o sistema nervoso, até o cérebro. Este, por sua vez, interpreta esse conjunto de dados, resultando na identidade e intensidade percebida de diversos compostos de odor, gosto e percepção quinestésica. A percepção desse conjunto complexo de informações, denominado perfil de sabor, torna possível identificar o alimento bem como a sua qualidade e aceitabilidade, emitindo uma resposta para continuar ou parar de comê-lo.

No início do século XX, ainda era muito difundido o “mapa da língua”, apregoando que cada gosto é melhor detectado em uma região específica da língua humana (Figura 9.2). Nos dias de hoje, sabe-se que todos os gostos básicos podem ser sentidos em todas as regiões da língua, pois os botões gustativos estão localizados por toda a cavidade oral, na língua, palato, faringe e laringe.³ Porém, a maioria dos botões gustativos está localizada nas papilas da língua, agrupados em número de 20 a 250, dependendo da papila. A papila mais abundante, a filiforme, não tem botões gustativos, mas está envolvida na sensação ao tato, enquanto as outras três, que contêm os botões gustativos, são as papilas fungiformes, foliadas e circunvaladas. A estrutura do botão gustativo lembra a de uma cebola, e cada botão gustativo contém de 50 a 150 células de gosto que são os receptores sensíveis aos cinco gostos básicos.

Com a sequenciação do genoma humano completo e a descoberta recente dos genes envolvidos em alguns gostos, estudos sobre a arquitetura molecular de receptores de gosto, o impacto da variabilidade genética nas diferenças de percepção na população e seu impacto sobre o comportamento alimentar humano vêm sendo realizados por pesquisadores das mais diferentes áreas. Além disso, com o conhecimento dos detalhes sobre a comunicação entre os botões gustativos e os receptores de gosto com o sistema nervoso, bem como a codificação e processamento da informação gustativa, pode-se explicar algumas preferências alimentares individuais. Já se sabe que os indivíduos diferem em sua capacidade de perceber vários aromas e estudos estão revelando que algumas dessas diferenças são de origem genética. Entretanto, ainda há uma grande lacuna em nossa compreensão de como os mecanismos gustativos estão ligados ao humor, apetite, obesidade e saciedade. Juntos, esses conhecimentos irão indicar o impacto do gosto e do aroma sobre a nutrição e a saúde.



Figura 9.2 Mapa da língua. Adaptado de Smith & Margolskee.³

Gosto

A história mostra que é possível traçar um paralelo entre os avanços nas teorias sobre gosto e as teorias químicas.⁴ A teoria sobre a formação das formas iônicas proposta por Faraday e Arrhenius levou à primeira tentativa de relacionar a estrutura química à percepção do gosto por Cohn em 1914, em um livro intitulado *Die Organischen Geschmacksstoffe* (O gosto de compostos orgânicos). Cohn associou os gostos ácidos e salgados a substâncias que ionizam em solução, os gostos doces e amargos a compostos que não ionizam; também propôs que para que uma substância apresentasse gosto doce era necessária a presença de pares de grupos químicos funcionais, que foram denominados glucógenos.

Com base na teoria de cor, cinco anos mais tarde, Oertly e Myers propuseram a presença de grupos químicos que fossem complementares, denominados glucógeno e glucóforo. Em 1920, Kodama reconheceu que era necessária a presença de um “próton vibratório” para que a substância fosse doce e, desse modo, o glucógeno funcionaria como doador de prótons e o glucóforo como receptor de prótons. Porém, naquela época Kodama não tinha ciência da teoria das ligações de hidrogênio que se tornou conhecida somente na metade do século passado. A teoria de ressonância estava sendo desenvolvida por Linus Pauling e, em 1954, Tsuzuki observou que compostos com maior doçura apresentavam maior energia de ressonância. Paralelamente, em 1960, Ferguson e Childers utilizaram essa teoria para explicar a potência de doçura e amargor de algumas substâncias em uma série de publicações.

Em humanos, a ordem da sensibilidade para gosto decresce do amargo para o ácido, seguido do salgado e a menor sensibilidade é em relação ao gosto doce de açúcares. A Tabela 9.1 apresen-

Tabela 9.1 Valores de *threshold* de vários compostos que apresentam gosto.

Qualidade do gosto principal	Composto	Threshold (mol/L)	Referência
doce	sacarose	$3,4 - 6,8 \times 10^{-3}$	5, 6, 7
	frutose	$5,1 \times 10^{-3}$	7
	sacarina de sódio	$8,6 - 10,1 \times 10^{-6}$	7
	aspartame	$1,8 - 2,1 \times 10^{-5}$	7
	sorbitol	$2,2 - 3,7 \times 10^{-2}$	7
ácido	ácido acético	$1,1 \times 10^{-4}$	7
	ácido cítrico	$0,3 - 2,0 \times 10^{-4}$	5, 6, 7
	ácido málico	$7,2 \times 10^{-5}$	7
	ácido tartárico	$4,8 \times 10^{-5}$	7
	ácido clorídrico	$1,6 \times 10^{-4}$	7
salgado	NaCl	$1,0 - 2,9 \times 10^{-3}$	5, 6, 7
	KCl	$6,3 \times 10^{-3}$	7
	CaCl ₂	$8,0 \times 10^{-6}$	8
	MgCl ₂	$3,0 \times 10^{-4}$	7
	NH ₄ Cl	$8,4 - 9,6 \times 10^{-4}$	7
	CaPO ₄	2×10^{-5}	8
amargo	cafeína	$1,3 - 12,0 \times 10^{-4}$	5, 6, 7
	quinino.HCl	$1,4 \times 10^{-6}$	7
umami	monoglutamato de sódio	$5,0 - 11,0 \times 10^{-4}$	5

ta os valores de *threshold*, definido como limiar de percepção ou detecção, de várias substâncias que apresentam gosto.

Gosto doce

Considerando a teoria das ligações de hidrogênio e os conhecimentos já divulgados sobre as características dos compostos que apresentam gosto doce, em 1967, Shallenberger e Acree descreveram a teoria molecular do gosto doce que considera necessária a presença de pelo menos um grupo doador (AH) e outro receptor (B) de hidrogênio.⁹ Nesta teoria, conhecida como teoria AH-B, estes grupos localizados a uma distância entre 0,25 e 0,4 nm interagem por meio de ligações de hidrogênio com os seus pares complementares do receptor, criando dois pontos de interação (Figura 9.3A). Dois anos mais tarde, Shallenberger e colaboradores¹⁰ refinaram esse modelo adicionando uma “barreira estérica” que explica a observação de que muitos D-aminoácidos são doces, enquanto os L-aminoácidos correspondentes não apresentam essa característica. Em 1972, Kier¹¹ associou todas essas descobertas sobre relação entre estrutura química e gosto, reconhecendo outro grupo glucóforo como lipofílico (X), localizado estereoquimicamente, de modo a formar um triângulo esquelético, que interage com o receptor de gosto por meio de interações de Van der Waals, criando três pontos de interação (Figura 9.3B). Essa teoria ficou conhecida como teoria AH-B-X. Como o grupo X pode ter um efeito como sítio de dispersão, ou como grupo apolar ou lipofílico ou rico em elétrons, em 1977 Shallenberger e Lindley¹² denominaram este grupo γ , criando a teoria conhecida como AH-B- γ .

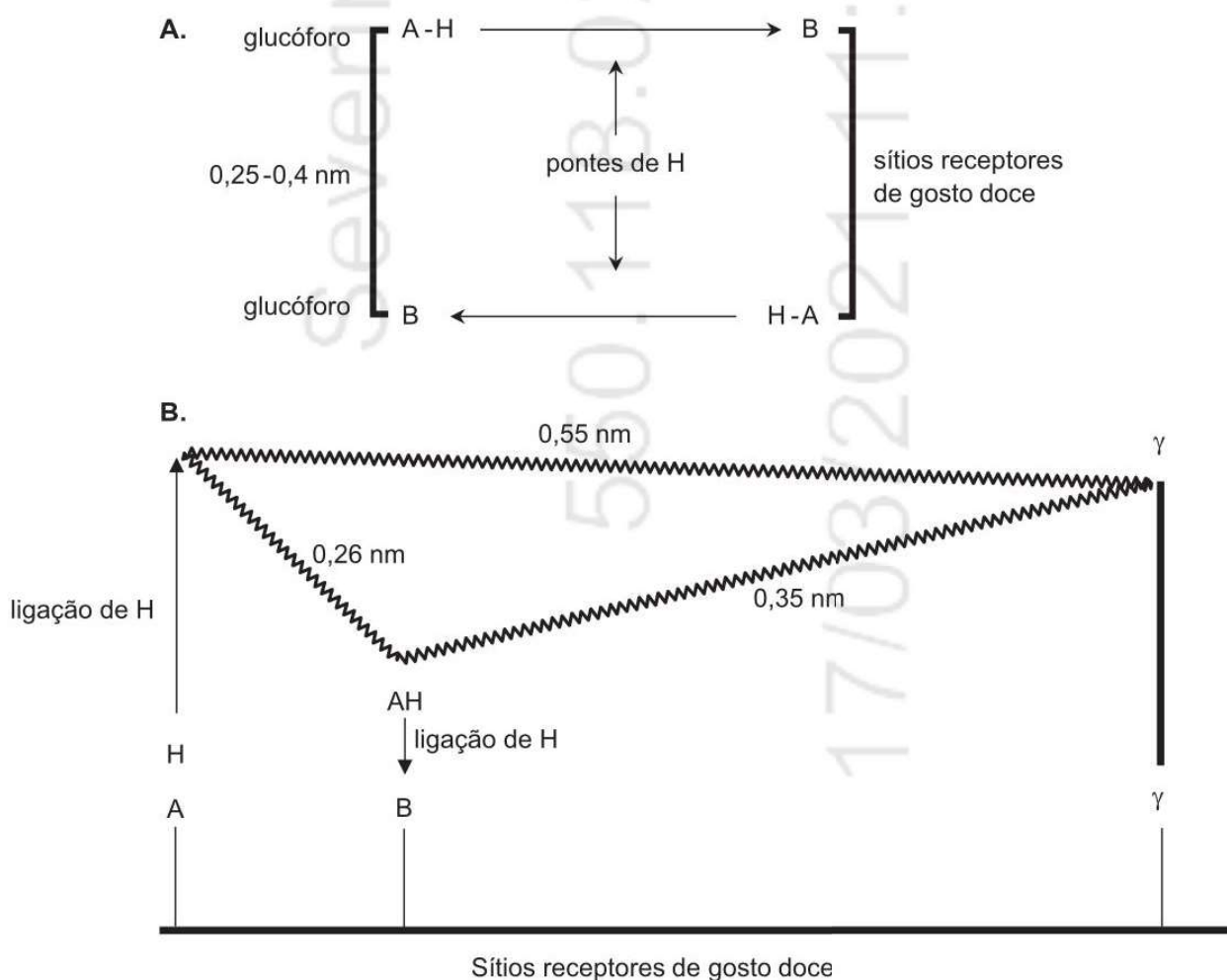


Figura 9.3 Pontos de interação entre glucóforo e receptor gosto doce, segundo a teoria AH-B (A) e AH-B-X ou AH-B- γ (B).

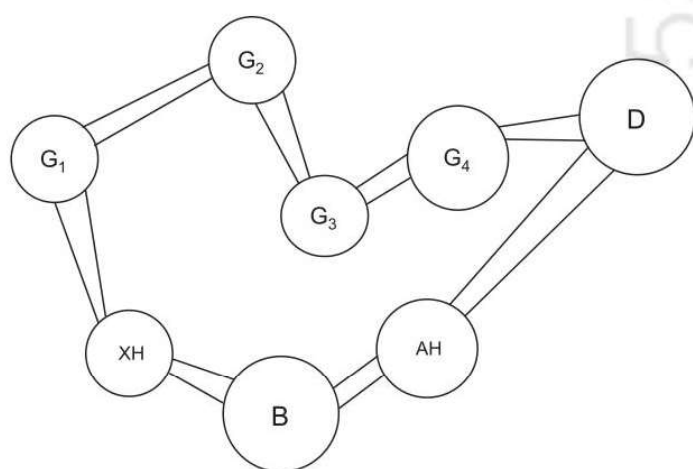
Tabela 9.2 Gosto das formas isoméricas L- e D- de aminoácidos.

Aminoácido	Gosto do isômero D	Threshold (M)	Gosto do isômero L	Threshold (M)
alanina	doce	$1,12 \times 10^{-2}$	doce, <i>after taste</i> amargo	$1,62 \times 10^{-2}$
asparagina	doce	$9,77 \times 10^{-3}$	insípido a fracamente amargo	$1,62 \times 10^{-3}$
fenilalanina	doce, <i>after taste</i> amargo	$1,55 \times 10^{-3}$	amargo	$6,61 \times 10^{-3}$
isoleucina	insípido, fracamente amargo	$1,25 \times 10^{-3}$	insípido a fracamente amargo	$7,41 \times 10^{-3}$
leucina	moderadamente doce	$5,01 \times 10^{-3}$	insípido a fracamente amargo	$6,45 \times 10^{-3}$
metionina	alcalino, velho, amargo, azedo, levemente doce	$5,01 \times 10^{-3}$	insípido para amargo, levemente sulfuroso e doce	$3,72 \times 10^{-2}$
triptofano	doce	$0,48 \times 10^{-3}$	insípido a fracamente amargo	$2,29 \times 10^{-3}$
valina	moderadamente doce	$2,95 \times 10^{-3}$	amargo, fracamente doce	$4,16 \times 10^{-3}$

Fonte: Schiffman et al.¹³

As teorias com três pontos de interação também podem explicar o gosto doce dos aminoácidos da série D quando a cadeia lateral não é uma barreira estérica que impede a interação com os receptores de gosto (Tabela 9.2). Porém, há aminoácidos cujas formas isoméricas são praticamente insípidas, como isoleucina e lisina, enquanto as duas formas enantioméricas dos aminoácidos sulfurados têm gosto desagradável.¹³

Partindo da teoria AH-B- γ , em 1996 Nofre e colaboradores¹⁴ propuseram um modelo muito mais complexo, conhecido como teoria de interação multiponto (*multipoint attachment theory*), composto por oito sítios fundamentais de interação (B, AH, XH, G1, G2, G3, G4 e D). Como cada sítio se desdobra em dois pontos de interação com o receptor, com exceção do sítio D, esse modelo apresenta um máximo de 15 pontos de interação (Figura 9.4). Os sítios interagem com o receptor por meio de ligações de H, iônica, apolar e/ou estérica, pois o sítio B pode ser um grupo



sítios	pontos	interações
B	B1	iônica e/ou
	B2	ligação de H
AH	AH1	iônica e/ou
	AH2	ligação de H
XH	XH1	iônica e/ou
	XH2	ligação de H
G1	G1	estérica
	E1	ligação de H
G2	G2	estérica
	E2	ligação de H
G3	G3	estérica
	E3	ligação de H
G4	G4	estérica
	E4	ligação de H
D	D	ligação de H

Figura 9.4 Arranjo espacial dos sítios de interação de compostos com gosto doce, pontos de interação e respectivas interações químicas, segundo a teoria de interação multiponto. Adaptado de Nofre & Tinti.¹⁴

aniônico ou receptor de H, os sítios AH e XH são doadores de H, enquanto G1, G2, G3 e G4 são sítios com propriedades estéricas, enquanto o sítio D (grupo ciano) é receptor de H. Esse modelo considera também que a presença de sítios com alta afinidade, capazes de formar ligações de H (CO_2^- , CN, amônia ou guanidínio), ou de grupos rígidos (geralmente cíclico), é muito importante para aumentar a intensidade do gosto doce. O grupo de Nofre sintetizou e obteve patentes de diversos compostos com gosto doce, sendo lugduname (Figura 9.5) um dos mais potentes edulcorantes conhecidos.

A Figura 9.5 mostra a localização dos glucóforos em diversos compostos que apresentam gosto doce, considerando as teorias apresentadas anteriormente.

Em resumo, todas as teorias sobre a relação entre estrutura química e gosto doce têm como pontos em comum: (a) sítios de interação AH-B e (b) a intensidade de doçura fortemente correlacionada com a modulação dos efeitos hidrofílicos, hidrofóbicos, eletrostáticos e indutivos na

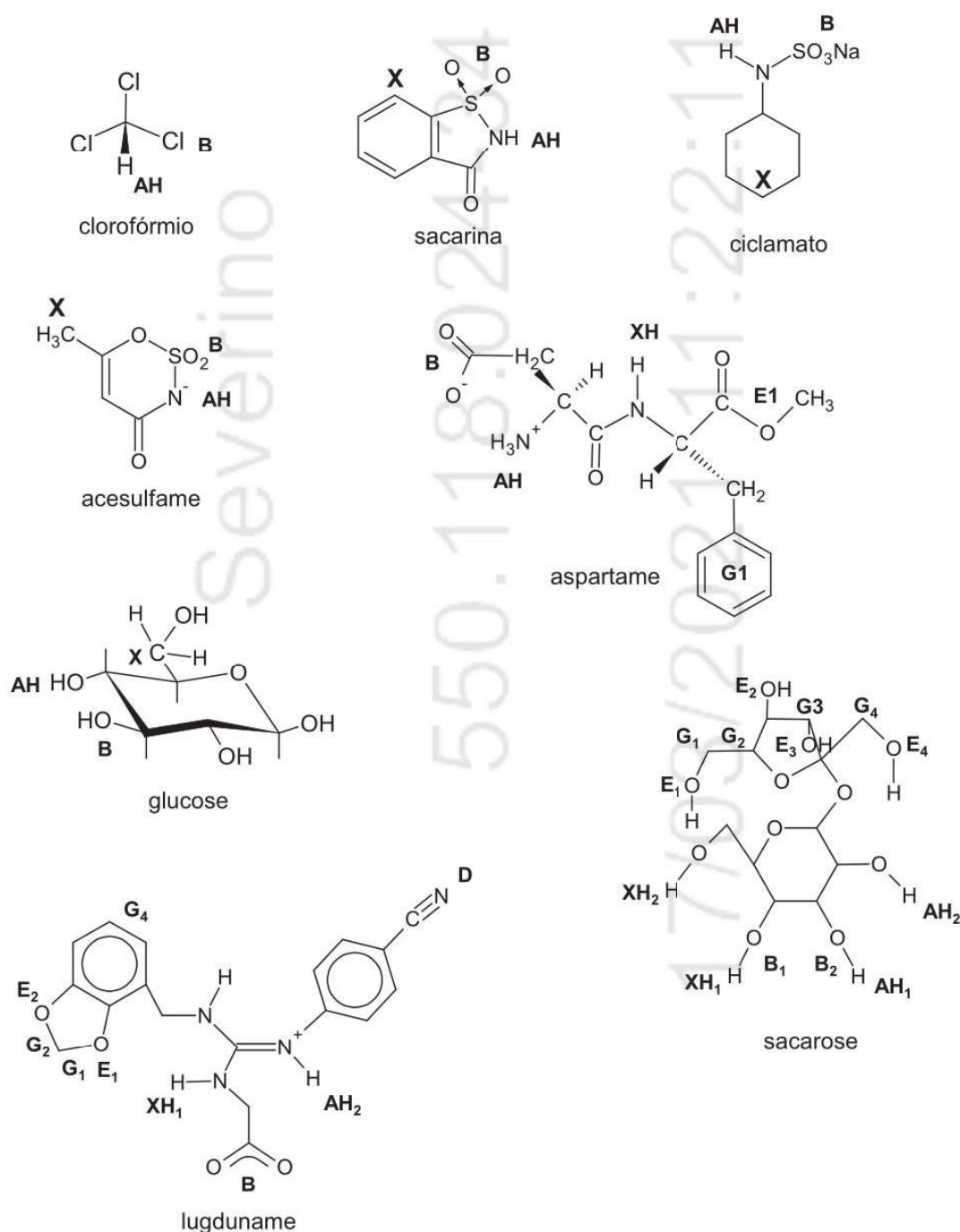


Figura 9.5 Localização dos glucóforos em diversos compostos com gosto doce.

substância e suas consequentes interações com as células de gosto. O gosto doce e umami são percebidos por nucleotídeos da família T1R conectados às proteínas-G dos receptores de gosto.¹⁵ Outra característica interessante é que os mais de 10.000 compostos doces conhecidos pertencem às mais diversas classes químicas, porém são capazes de se ligar ao mesmo tipo de receptor.

Gosto amargo

A maioria dos consumidores apreciam o gosto doce, mas não o amargo, embora nem todos os gostos descritos como amargo sejam desagradáveis. Em alguns alimentos, certo grau de amargor é esperado e desejado, sobretudo quando não é a sensação dominante, como em chá, café, chocolate, sucos de frutas e outras bebidas. Assim como as substâncias que proporcionam gosto doce, os principais compostos presentes em alimentos que apresentam gosto amargo também apresentam estruturas químicas bem diferentes, como aminoácidos, peptídeos, ésteres, lactonas, polifenóis, flavonoides, metil xantinas e alguns sais. Porém, devido a essa diversidade de compostos com diferentes características estruturais, não há uma clara definição sobre as propriedades da molécula responsáveis pelo gosto amargo.¹⁶ Acredita-se que é necessária a presença de um grupo polar, que pode ser eletrofílico ou hidrofílico, e outro hidrofóbico para que compostos apresentem gosto amargo.¹⁷ Os estímulos amargos são detectados por nucleotídeos da família T2R conectados às proteínas-G dos receptores de gosto.¹⁸

Além disso, a percepção do gosto amargo varia muito entre indivíduos, indicando uma variação genética em humanos na percepção de algumas moléculas específicas devido a formas alternativas dos genes (alelos) dos receptores de gosto.¹⁶ Um dos exemplos mais conhecidos é a sacarina que, dependendo do provador, é descrita tanto como somente doce ou como doce com leve amargo, ou ainda como doce com um amargo forte. A presença de alelos do gene receptor TAS2R38 é responsável pela diferença entre indivíduos na percepção do gosto da feniltiocarbamida, conhecida como PTC, pois 60% dos americanos sentem gosto amargo ao provarem esta substância, enquanto 40% não o percebem.

A geometria da molécula, com possibilidade de orientação na interação com o receptor, parece ser importante, como no caso dos aminoácidos da série L que apresentam gosto amargo (Tabela 9.2). Na maioria das vezes, aminoácidos com cadeia lateral ramificada são mais amargos que os aminoácidos com o mesmo número de carbonos, porém com cadeia linear. Cadeia lateral aromática também aumenta a intensidade do gosto amargo, por exemplo L-fenilalanina e L-triptofano estão dentre os aminoácidos mais amargos.¹⁷ Em resumo, o gosto amargo de aminoácidos está relacionado com a disposição espacial de um grupo polar amônia (eletrofílico) e outro grupo hidrofóbico (cadeia lateral).

O quinino (Figura 9.6) é geralmente utilizado como padrão para o gosto amargo, com *threshold* de 10 ppm e intensidade relativa de 100. Esse composto é adicionado em refrigerantes porque contribui para o atributo amargo-doce, e estimula a sensação refrescante. A cafeína (Figura 9.6) encontrada em café, chá, chocolate está geralmente presente em baixas concentrações (mmol/L), nas quais não é o composto amargo majoritário. Por exemplo, a cafeína contribui para o amargo de café mais suave; porém, o gosto amargo de café aumenta com o grau de torra e está associado à presença de ácidos fenólicos. Por outro lado, a cafeína tem um perfil temporal amargo diferente do quinino, com percepção mais rápida, porém com um *after taste* muito mais prolongado. Devido a essas qualidades, a cafeína é adicionada a refrigerantes do tipo cola, sendo moderadamente amarga em concentrações entre 150 e 200 ppm.¹⁹ A teobromina presente em cacau tem gosto muito semelhante ao da cafeína.

O lúpulo (*Humulus lupulus* L.) tem importância especial no processamento de cerveja, pois é uma das principais fontes do amargor característico dessa bebida. Os ácidos amargos são formados por homólogos da série de humulones (Figura 9.6) e de lupulones, além dos humulinones e hulupones.¹⁷ Durante a fabricação da cerveja, os humulones e lupulones são convertidos a isohumulones (*cis* e *trans*), que são mais solúveis e mais amargos, e a hulupones e luputrones, menos amargos.

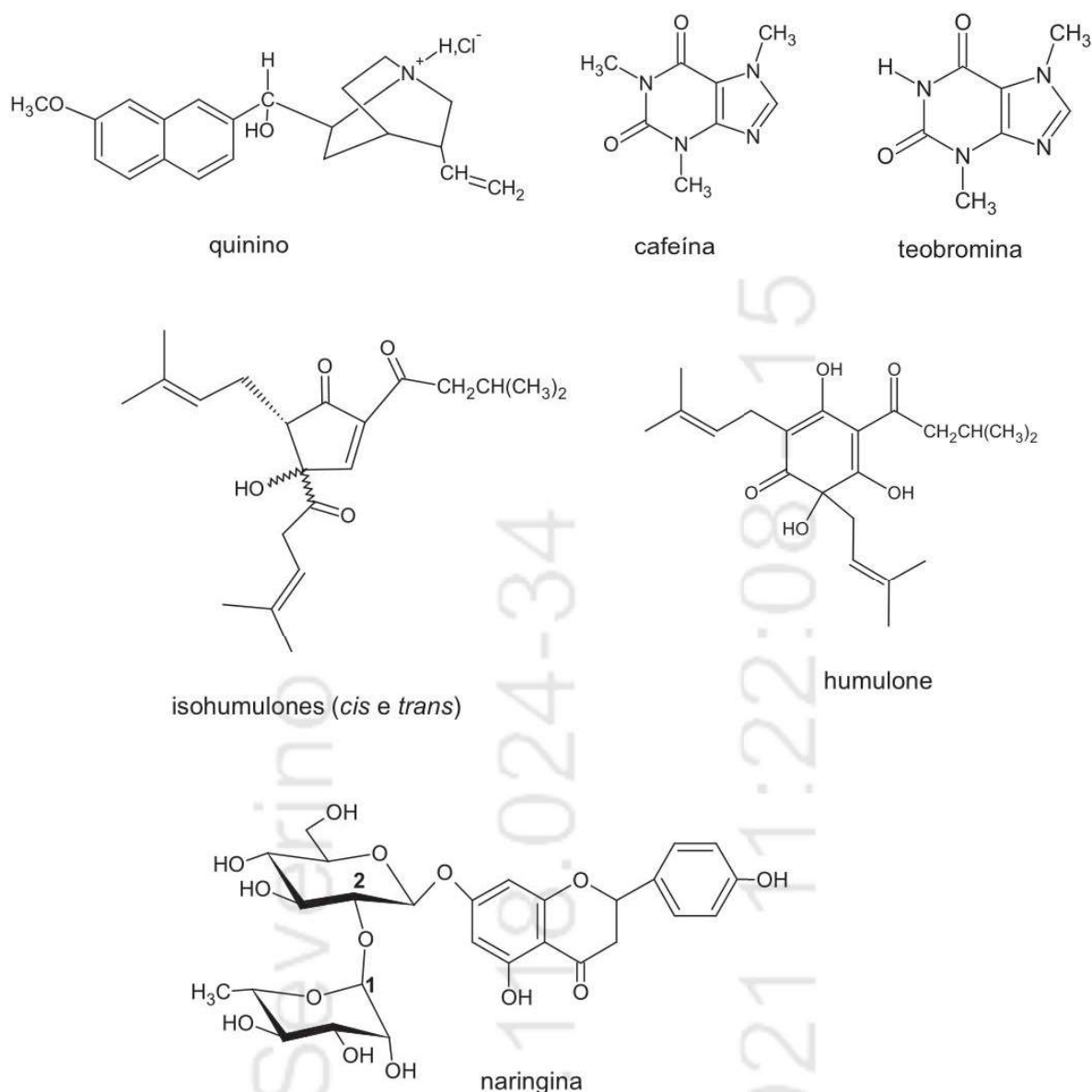


Figura 9.6 Estruturas químicas de diversos compostos com gosto amargo.

Por outro lado, o gosto amargo é um problema na indústria de *citrus*, pois a ruptura física dos tricomas (sacos) das frutas inicia a transformação bioquímica dos precursores insípidos limonoides não glicosilados (p. ex., limonoato anel-A lactona) em limonina não glicosilada que é amarga.²⁰ A reação de fechamento do anel-A ocorre em pH abaixo de 6,5 e é acelerada pela enzima limonina anel-D lactona hidrolase, tanto durante o processamento como por injúrias no fruto (Figura 9.7). Um teor acima de 6 ppm de limonina já causa um nível de amargor preocupante para a laranja e seus produtos processados. O gosto amargo da limonina está relacionado com a presença do anel fechado D, do epóxido na posição C14-C15, do grupo cetônico no C-7 e do grupo éster acetílico no C-1 em um anel de sete membros.²⁰ Enzimas, como a limonina glicosil transferase, catalisam a glucosilação dos precursores produzindo compostos insípidos e, portanto, são responsáveis pela retirada natural do gosto amargo de *citrus* (Figura 9.7). A indústria faz uso de adsorventes poliméricos para a remoção da limonina.

Outra classe de compostos amargos encontrados em *citrus* são as flavanonas glicosiladas na posição 7 com os açúcares neohesperidose ou rutinose. Naringina (Figura 9.6), poncirina e neohesperidina formadas por neohesperidosídeos são responsáveis pelo gosto amargo de *grapefruit* (*Citrus paradisi* Macfad), pomelo (*C. maxima* Burm. Merr.) e laranja azeda

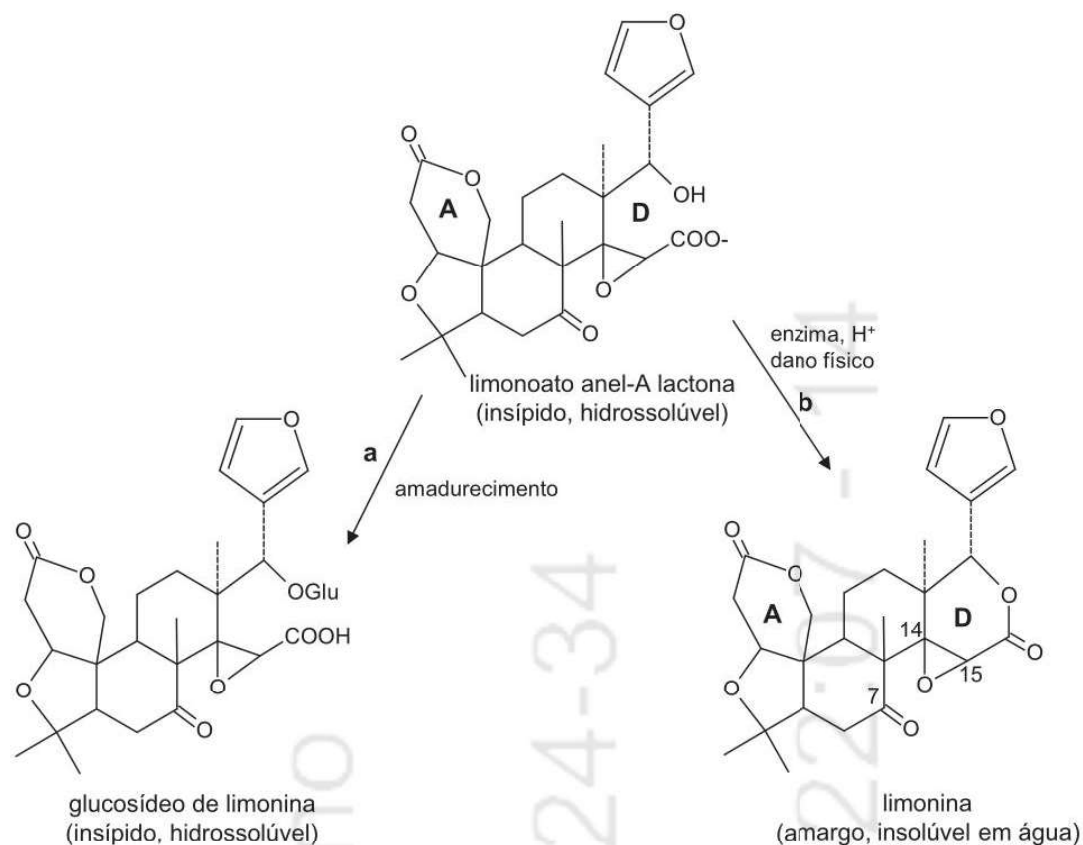


Figura 9.7 Transformações bioquímicas dos limonoides: (a) retirada natural do amargo pela enzima limonina glicosil transferase, e (b) limonina anel-D lactona hidrolase em pH ácido.

(*C. aurantium* L. ssp. *aurantium*). O gosto amargo desses compostos está relacionado com a ligação glucosídica 1,2 entre a γ -L-ramnose e D-glucose presente na neohesperidose. Narin-gina e poncirina têm amargor relativo de 20, enquanto o valor para neohesperidina é 2. Por outro lado, laranja (*C. sinensis* L. Pers.), limão (*C. limon* L. Burm. f.) e tangerina (*C. reticulata* Blanco) contêm as flavanonas glicosiladas com rutinose que não são amargas.¹⁷

Pequenas mudanças na estrutura química podem converter compostos amargos em intensamente doces, e vice-versa. A flavanona neohesperidina amarga, abundante em espécies de *citrus* não comestíveis, é o substrato para a produção comercial de neohesperidina di-hidrochalcona, que tem doçura cerca de 1.500 vezes maior que a da sacarose.

Gosto ácido

O gosto ácido está restrito somente a uma classe de compostos, os ácidos. Porém, há diferentes descritores para esse gosto (Tabela 9.3), como a acidez de vinagre (ácido acético), do leite azedo (ácido láctico), do limão (ácido cítrico), da maçã (ácido málico) e do vinho (ácido tartárico).^{21,22}

É evidente que há uma relação entre intensidade do gosto ácido e concentração de íons de hidrogênio, e como todos os ácidos se dissociam em água, parcial ou totalmente, em ânions e prótons (H⁺), é esperada uma relação direta entre gosto ácido e pH. Soluções de ácidos fortes com a mesma molaridade por litro são sempre mais ácidas e com valores de pH mais baixos que as de ácidos fracos. Porém, ácidos orgânicos, como os ácidos acético e cítrico, apresentam gosto ácido mais intenso que o ácido clorídrico em um mesmo pH, indicando que os ânions tanto protonados como dissociados também têm importante papel na intensidade do gosto ácido.^{21,23,24} A acidez titulável (acidez total) é uma medida de íons de hidrogênio ligados ou livres presentes em solução, e estudos mostram que a intensidade do gosto ácido aumenta com o aumento da acidez total em um mesmo pH.²⁵ Entretanto, soluções de ácidos cítrico, málico, tartárico, láctico

Tabela 9.3 Propriedades de alguns ácidos em solução equimolares.

Ácido ^a	Potência do gosto ácido ^b	Concentração (g/L)	pH	Constante de ionização	Descritor do gosto
clorídrico	+ 1,43	1,85	1,70	-	-
tartárico	0	3,75	2,45	$1,04 \times 10^{-3}$	forte
málico	- 0,43	3,35	2,65	$3,9 \times 10^{-4}$	verde
fosfórico	- 1,14	1,65	2,25	$7,52 \times 10^{-3}$	intenso
acético	- 1,14	3,00	2,95	$1,75 \times 10^{-5}$	vinagre
lático	- 1,14	4,50	2,60	$1,26 \times 10^{-4}$	azedo, acre
cítrico	- 1,28	3,50	2,60	$8,4 \times 10^{-4}$	fresco
propiónico	- 1,85	3,70	2,89	$1,34 \times 10^{-5}$	azedo, queijo

^aSolução com 0,05 mol/l.

^bÁcido tartárico foi considerado como referência.

Fonte: Reineccius.²²

e acético com valores de pH e acidez total equivalentes têm intensidades de gosto ácido significativamente diferentes.^{21,26} A hipótese mais recente relaciona diretamente a intensidade do gosto ácido com a concentração molar total de todas as espécies orgânicas ácidas com um ou mais grupos carboxílicos protonados em conjunto com a concentração de todos os íons hidrogênios.²⁷

Os ácidos também apresentam adstringência. Mantendo a mesma concentração de ácido, as intensidades tanto do gosto ácido como da adstringência aumentam com a diminuição do pH. Além disso, a acidez aumenta com o acréscimo da concentração do ácido, porém a adstringência não se altera.²⁸

A percepção do gosto ácido envolve a interação dos prótons que agem nos receptores do gosto por meio de três vias: pela entrada direta no canal iônico PKD2L1, pelo bloqueio dos canais de íons potássio e pela ligação e abertura do canal, que permite que outros íons positivos entrem na célula.²⁹

Gosto salgado

Os sais apresentam gostos complexos, consistindo de uma mistura de percepções de salgado, doce, amargo e ácido. Por exemplo, uma solução 1 mM de CaCl_2 é classificada como 35% amarga, 32% ácida, 29% doce e 4% salgada, enquanto em concentrações mais altas o componente doce diminui e o salgado aumenta; a 100 mM a solução de CaCl_2 é 44% amarga, 20% ácida, 1% doce e 35% salgada.⁸

Acredita-se que os cátions sejam responsáveis pelo gosto salgado e que os ânions modificam esse gosto. Porém, somente o sódio (Na^+) e o lítio (Li^+) produzem apenas gosto salgado, o potássio (K^+) apresenta gosto salgado e levemente amargo e os metais alcalinos terrosos produzem gosto salgado e amargo (Tabela 9.4). O ânion cloreto (Cl^-) é o que menos inibe o gosto salgado, enquanto os ânions citrato e fosfato diminuem a percepção do gosto salgado do Na^+ e influem

Tabela 9.4 Percepção do gosto de diversos sais.

Sais	Gosto
LiCl , LiBr , LiI , NaNO_3 , NaCl , NaBr	salgado
KCl , KBr , NH_4I , CaCl_2	salgado e amargo
CsCl , CsBr , KI , Mg_2SO_4	amargo

no sabor do alimento, como em requeijão. Um outro exemplo bem conhecido de como os ânions modificam o gosto salgado do cátion é o gosto de sabão de sais sódicos de ácidos graxos de cadeia longa, detergentes e sulfatos de cadeia longa.³⁰

A sensação do gosto salgado envolve a passagem de Na^+ por meio de um canal iônico na membrana das células receptoras de gosto. O canal é específico e Li^+ , que também passa facilmente pelo canal, apresenta gosto salgado; enquanto outros cátions (p. ex., K^+) que não cabem perfeitamente no canal não são estritamente salgados. Essa especificidade explica a dificuldade em se encontrar um substituto para o NaCl ³¹ e a intensidade do gosto salgado depende da concentração de sódio. O “sal light”, disponível no mercado brasileiro, é composto de 50% NaCl e 50% KCl , o que é vantajoso para os hipertensos e para as pessoas que retêm líquidos. No entanto, não é recomendado para pessoas com doença renal.

Gosto umami

A palavra umami vem do idioma japonês e significa delicioso, ou seja, a habilidade de melhorar ou aumentar o sabor de alimentos. Este gosto foi descrito há cerca de 100 anos, e embora tenha sido reconhecido como qualitativamente diferente dos gostos doce, amargo, ácido e salgado, além de não poder ser reproduzido pela mistura de compostos com diferentes gostos, ainda há alguma resistência em reconhecer umami como o quinto gosto básico.¹⁶

L-glutamato monossódico (MSG) combinado com ribonucleotídeos, como 5'-inosina monofosfato (IMP), Figura 9.8, apresentam sinergismo. Estes são os únicos compostos utilizados comercialmente, e em concentrações acima do *threshold* apresentam gosto umami, enquanto em níveis abaixo do *threshold* são utilizados como realçadores do sabor. O D-glutamato monossódico e os 2'- ou 3'-ribonucleotídeos não apresentam gosto umami.

Além do gosto umami, o glutamato tem ação como estimulador do ato de comer. O glutamato exógeno age nos receptores de gosto, enquanto o glutamato endógeno tem efeito de excitação nos neurônios do cérebro como um gatilho para facilitar a alimentação.³²

O gosto umami é percebido pela ligação do glutamato aos nucleotídeos da família T1R conectados às proteínas-G dos receptores de gosto, que são compartilhados com receptores do gosto doce.^{15,16}

Percepções quines-téticas

As respostas quines-téticas resultam da irritação química e/ou física do sistema nervoso que detecta as sensações de calor, frio e dor. Do ponto de vista de sabor, as respostas quines-téticas são mais pronunciadas nos lábios, língua e região olfatória quando o estimulante é volátil. Em geral, a percepção de adstringência, pungência ou frescor cresce vagarosamente após ingestão e persiste por um tempo maior que as percepções de gosto.

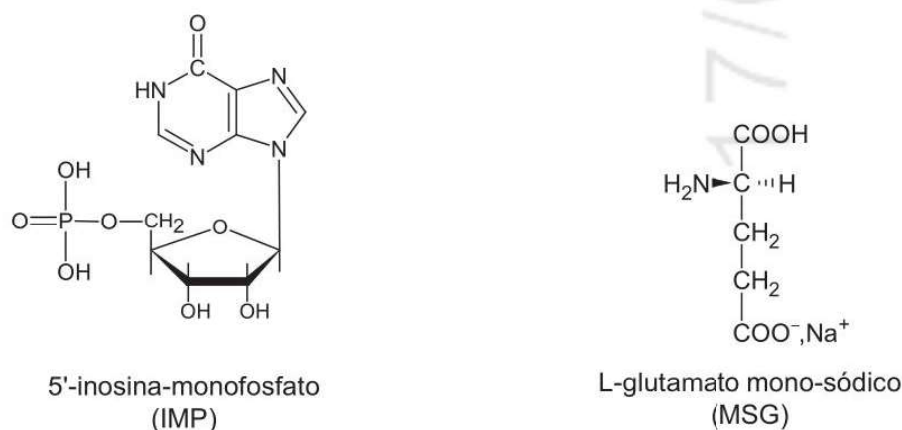


Figura 9.8 Estruturas químicas de compostos com gosto umami.

Tabela 9.5 Alimentos e seus compostos responsáveis pela percepção de pungência.

Alimento	Composto ativo	Percepção
pimentas vermelhas (<i>Capsicum sp</i>)	capsaicina, di-hidrocapsaicina, homocapsaicina	intensamente pungente, quente, picante
pimenta preta (<i>Piper nigrum</i>)	piperina, piperanina, piperilina	pungente, quente, picante
gingibre (<i>Zingiber officinale</i>)	zingibereno	aromático, pungente, picante
mostarda (<i>Brassica hirta</i>)	isotiocianato alílico, sinigrin, sinalbin	pungente, levemente acre
cebola (<i>Allium cepa</i>)	dissulfeto propílico tiofeno	pungente, amargo
alho (<i>Allium sativum</i>)	dissulfeto dialílico	pungente, sulfuroso

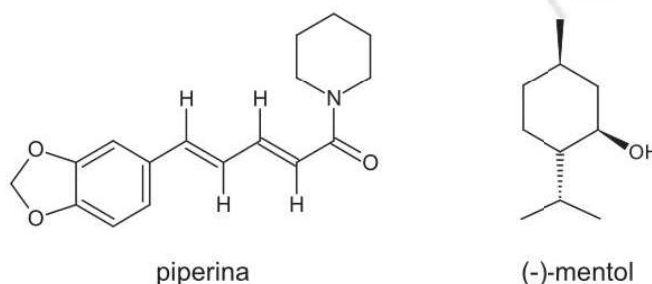
Fonte: Reineccius.²²

Um número limitado de componentes de alimentos apresenta pungência (Tabela 9.5), que é a sensação de quente e picante. Os compostos presentes na pimenta vermelha, pimenta do reino e gengibre são pouco voláteis, causando irritação do nervo trigêmeo da região oral, enquanto os compostos relativamente voláteis presentes em mostarda, cebola, alho, cravo-da-Índia e raiz-forte ativam os nervos da região oral e da nasal.

No caso da piperina (Figura 9.9), geralmente utilizada como referência para pungência, essa sensação está relacionada com a isomeria *trans* das ligações duplas, pois a isomerização para a forma *cis*, que ocorre quando há exposição à luz e durante o armazenamento, leva à perda de pungência.

A adstringência é sensorialmente descrita como uma sensação áspera, que “amarra na boca”, ou de “boca seca”. Essa sensação é causada por taninos ou outros compostos fenólicos que se associam com proteínas ricas em prolina da saliva, formando complexos tanto insolúveis (polifenóis de alto peso molecular) como solúveis (compostos com peso molecular < 500 daltons).³³ O hábito europeu de adicionar leite ao chá causa diminuição da adstringência pela ligação dos polifenóis presentes no chá (Capítulo 8) com proteínas do leite, removendo a interação destes compostos com as proteínas da saliva. Outro exemplo de interação é o decréscimo da adstringência do ácido tânico e do vinho tinto na presença de sacarose, possivelmente pela interferência da ligação dos taninos com as proteínas salivares.

Muitos taninos e polifenóis causam sensação de adstringência e amargo, causando confusão na descrição dessa sensação ou gosto, respectivamente. Em geral, a adstringência aumenta e o amargor diminui com o aumento do grau de polimerização. Além disso, pequenas diferenças nas estruturas de flavonoides podem produzir significativas diferenças nas propriedades sensoriais. A (-)-epicatequina é mais amarga e adstringente que o seu epímero (+)-catequina.^{35,35} A literatura sugere que tanto o estímulo químico como o mecânico contribuem para a sensação de adstringência de diferentes compostos.

**Figura 9.9** Estruturas químicas de compostos que causam percepção de pungência e frescor.

Os efeitos da sensação de frescor estão comumente associados ao consumo de menta e hortelã, que apresentam 1*R*,3*R*,4*S*-mentol, ou simplesmente (-)-mentol (Figura 9.9), como o composto responsável por essa sensação. Como esse composto é volátil, o efeito de frescor é menor quando a boca está fechada, porém a respiração pela boca aumenta a evaporação, aumentando, assim, a sensação de frescor. O efeito de frescor do (-)-mentol é dependente da concentração.²²

Aroma

Os compostos voláteis alcançam o epitélio olfatório por meio de dois caminhos: via ortonasal, quando inspiramos o ar externo pelo nariz, ou via retronasal, ou seja, pela cavidade bucal, quando os voláteis liberados da matriz alimentícia são transportados pela faringe até o nariz. O aroma é considerado uma percepção muito complexa, pois mais de 7.500 compostos que potencialmente contribuem para a percepção do aroma já foram identificados em alimentos.

Características dos compostos voláteis do aroma

Em geral, os compostos voláteis encontrados em alimentos apresentam as seguintes características:

- São encontrados em número muito grande nos diferentes alimentos; este número é maior ainda nos alimentos processados. Por exemplo, mais de 500 compostos diferentes já foram detectados em café, cerveja, vinho branco, vinho tinto, chá e cacau.
- Apresentam baixo peso molecular e variam largamente quanto à natureza química, pois pertencem a diferentes classes químicas, como álcool, éster, ácido, cetona, hidrocarboneto, pirazina e outros. Por exemplo, de 85 compostos voláteis com descrição de frutado, 41% são ésteres, 24% cetonas, 9% aldeídos, 7% lactonas, e o restante de outras naturezas químicas. Além disso, certos compostos sulfurados, mesmo em baixas concentrações, são importantes constituintes do aroma de alimentos e bebidas, como frutas, carne, pão, alho, batata, cerveja e café.
- Estão presentes em concentrações muito baixas (ppm, ppb, ppt).
- Alguns compostos, mesmo isoladamente, são capazes de evocar o aroma característico de um determinado alimento, como os exemplos apresentados na Tabela 9.6. Esses compostos são conhecidos como *character impact compounds*, aqui referidos como compostos com caráter de impacto.
- Apresentam grande diferença nos valores de *threshold*, definido como a menor concentração de um composto que é suficiente para detectar o seu aroma. O ser humano é extremamente sensível a alguns voláteis, como, por exemplo, 2-isobutil-3-metoxipirazina, que apresenta *threshold* em água de 0,002 ppb e de 0,015 ppb em vinho, enquanto é menos sensível a muitos outros compostos, como etanol com *threshold* de odor de 100.000 ppb e *threshold* de gosto de 52.000 ppb, ambos em água.²²

Tabela 9.6 Compostos com caráter de impacto e seu aroma característico.

Composto	Descrição do aroma	Fonte
(<i>R</i>)-limoneno	cítrico	suco de laranja
2- <i>trans</i> ,4- <i>cis</i> -decadienoato de etila	pera	pera
neral e geranial (mistura conhecida como citral)	limão	limão
(<i>R</i>)-(-)-1-octen-3-ol	champignon	champignon, queijo camembert
2- <i>trans</i> ,6- <i>cis</i> -nonadienal	abóbora	abóbora
geosmin	terra/terroso	beterraba
4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2 <i>H</i>)-furanona	caramelo	biscoito, café, cerveja
4-acetil-1-pirrolina	assado	crosta de pão branco

O valor de *threshold* depende da estrutura química da substância, da pressão de vapor ou coeficiente de partição, que por sua vez são influenciados pela temperatura, composição da matriz ou, ainda, pela presença de outro composto com aroma, como o etanol (Tabela 9.7). Os alimentos são geralmente matrizes multifásicas e a partição dos compostos depende da sua afinidade pelas diferentes fases líquida, sólida ou gasosa e a sua liberação final para a fase gasosa.

- f) Tanto a percepção como a descrição do aroma e *threshold* são muito influenciados pela natureza da estrutura química.³⁶⁻³⁸ A Tabela 9.8 mostra exemplos de pares de compostos com estruturas químicas similares que apresentam diferentes descritores de aroma e de valores de *threshold*.

O contrário também ocorre, ou seja, diferentes estruturas que apresentam aromas similares. O aroma de cânfora é dado pela cetona bicíclica conhecida como cânfora (Figura 9.10), que é obtida naturalmente do óleo de madeira de cânfora ou sinteticamente a partir de pineno. Entretanto, o odor característico de cânfora não é restrito a um determinado composto ou classe química, pois, como mostra a Figura 9.10, as diferentes estruturas químicas apresentam tamanho e forma molecular como as únicas características em comum.³⁹

Tabela 9.7 Influência da matriz nos valores de *threshold* (ppb) de diversos compostos voláteis.

Compostos	Água	Cerveja	10% etanol em água (v/v)
n-butanol	0,5	200	-
3-metil butanol	0,25	70	-
sulfeto dimetílico	0,00033	0,05	-
<i>trans</i> -2-nonenal	0,00008	0,00011	-
acetaldeído	10	-	500
ácido acético	22000	-	200000
<i>trans</i> - β -damascenona	0,001	-	0,05
linalool	1,5	-	15
geraniol	7,5	-	30

Fonte: Belitz et al.⁴⁰

Tabela 9.8 Influência da isomeria na percepção e *threshold* de compostos de aroma.

Compostos	Descrição do aroma	<i>Threshold</i>
2- <i>trans</i> -octenal	fruta seca (nozes)	7 ppb ^a
5- <i>trans</i> -octenal	pepino	0,15 ppb ^a
2- <i>trans</i> -heptenal	amêndoa amarga	14 ppb ^a
2- <i>cis</i> -heptenal	verde, melão	-
(+)-nootcatona	<i>grapefruit</i> (forte)	0,6-1,0 ppm ^b
(-)-nootcatona	muito fraco, madeira	400-800 ^b
(<i>R</i>)-1-octen-3-ol	frutal, verde, cogumelo forte	1 ppm
(<i>S</i>)-1-octen-3-ol	erva, musgo, cogumelo fraco	10.000 ppm

^aEm óleo de parafina.³⁸

^bEm água.³⁶

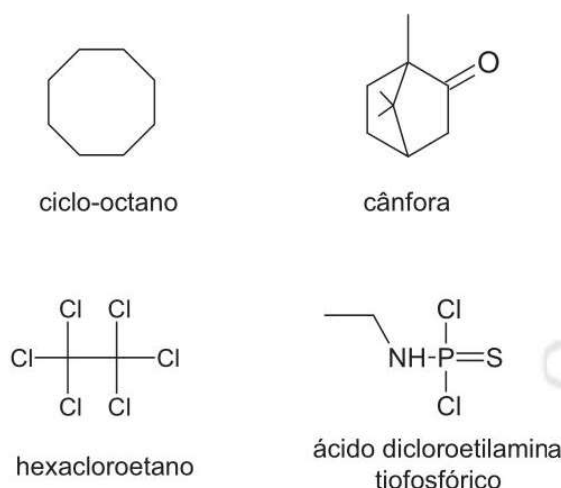


Figura 9.10 Estruturas químicas de compostos com aroma de cânfora.

Tabela 9.9 Relação entre concentração e percepção do aroma do 2-*trans*-nonenal em café solúvel e em água.

Concentração (µg/L)	Descrição do aroma	
	em café solúvel (60-71 °C)	em água (25 °C)
0,2	não detectado	plástico
0,4 a 2	madeira	madeira
8	madeira	óleo
16	sebo	óleo
40	queimado, rancificado	óleo desagradável
1.000	não descrito	pepino

Fonte: Parliment et al.⁴¹

- g) A percepção do aroma depende da concentração do composto, e um dos exemplos clássicos são os tióis, que quando em altas concentrações exibem um odor sulfuroso desagradável, enquanto em concentrações muito baixas têm um aroma agradável frutado com notas de *grapefruit*, abacaxi ou maracujá. Outro exemplo é o 2-*trans*-nonenal, cujo aroma depende da concentração (Tabela 9.9).⁴¹

Formação de voláteis em frutas e verduras

O processo que leva à biossíntese de aroma em frutas é muito diferente do responsável pela formação de aroma em vegetais, apesar de terem em comum que a maioria dos compostos de aroma resulta de reações de degradação. Enquanto em frutas os compostos de aroma são produzidos durante o amadurecimento e a senescência, nos vegetais, o aroma é desenvolvido devido à ruptura celular.

Biogênese de compostos voláteis de aroma em frutas

Como detalhado no Capítulo 12, durante o período de crescimento dos frutos, ocorre síntese de compostos de alto peso molecular, como polissacarídeos, proteínas e lipídeos, que são os substratos para as posteriores reações de catabolismo que ocorrem durante o amadurecimento, produzindo vários compostos de aroma.

Por meio de experimentos com isótopos,⁴² foram propostas as principais rotas pelas quais os compostos voláteis são formados em frutas (Figura 9.11). Algumas vias metabólicas estão conectadas entre si, os terpenos, por exemplo, são derivados do metabolismo de carboidratos e lipídeos, uma vez que poucos compostos de aroma são somente derivados do metabolismo de carboidratos.

Uma das vias mais importantes é a produção de compostos voláteis a partir de lipídeos que ocorre por diferentes rotas: α - e β -oxidação de ácidos graxos de cadeia longa e oxidação de ácidos graxos insaturados por enzimas lipoxigenases. Dessas rotas, a oxidação dos ácidos graxos

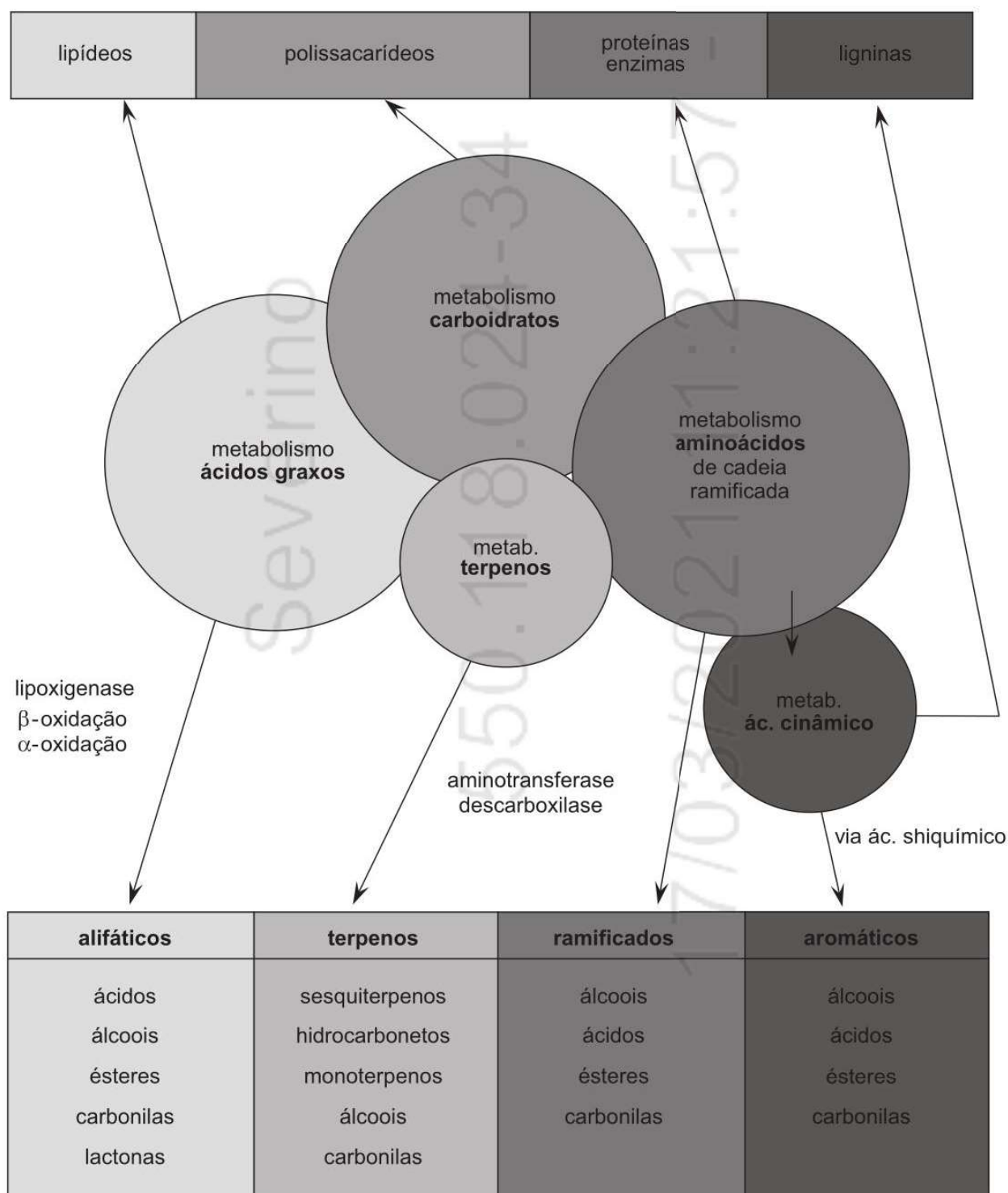


Figura 9.11 Esquema geral das vias metabólicas responsáveis pela biogênese de voláteis em frutas.

linoleico e linolênico pela ação das lipoxigenases é a responsável pela formação da gama mais ampla de compostos voláteis alifáticos, como ésteres, alcoóis, ácidos e cetonas. Na presença de oxigênio e lipoxigenase, ocorre formação de 9- e 13-hidroperóxidos derivados desses ácidos graxos, que são clivados pelas hidroperóxido liases, dando origem a aldeídos, principalmente com seis (C6) e nove (C9) átomos de carbono (Figura 9.12). Pela ação das enzimas álcool desidrogenase e *cis-trans* isomerases os aldeídos são, respectivamente, convertidos aos correspondentes alcoóis e isômeros *trans*.⁴³ Em geral, os compostos C6 apresentam aroma de planta verde, como grama recém-cortada, enquanto os compostos C9 têm aromas que lembram pepino e melão.

A formação de compostos voláteis com 6 a 12 carbonos ocorre via β -oxidação do derivado CoA de ácidos graxos de cadeia longa pela diminuição de 2 carbonos da cadeia, cada vez, com a subsequente formação de ésteres e hidróxi-alcoóis. Alguns desses ésteres são compostos com caráter de impacto, como o etil deca-2-*trans*,4-*cis*-dienoato, que é responsável pelo aroma característico de pera. Os hidróxi-alcoóis (C8-C12) sofrem ciclização, formando γ - e δ -lactonas, responsáveis pelo aroma de coco e pêssego.³⁰

Durante o amadurecimento de muitas frutas, aminoácidos com cadeia ramificada, como leucina e valina, são transformados em aldeídos, alcoóis, ácidos e ésteres ramificados, com cadeias 3-metilbutila e 2-metilpropila, respectivamente. Como pode ser visto na Figura 9.13, a etapa inicial é a desaminação, seguida da descarboxilação e várias reduções e esterificações. Todos esses compostos contribuem para o aroma de frutas maduras, porém os ésteres formados constituem os compostos com caráter de impacto de muitas frutas, como banana e maçã.^{22,30,42}

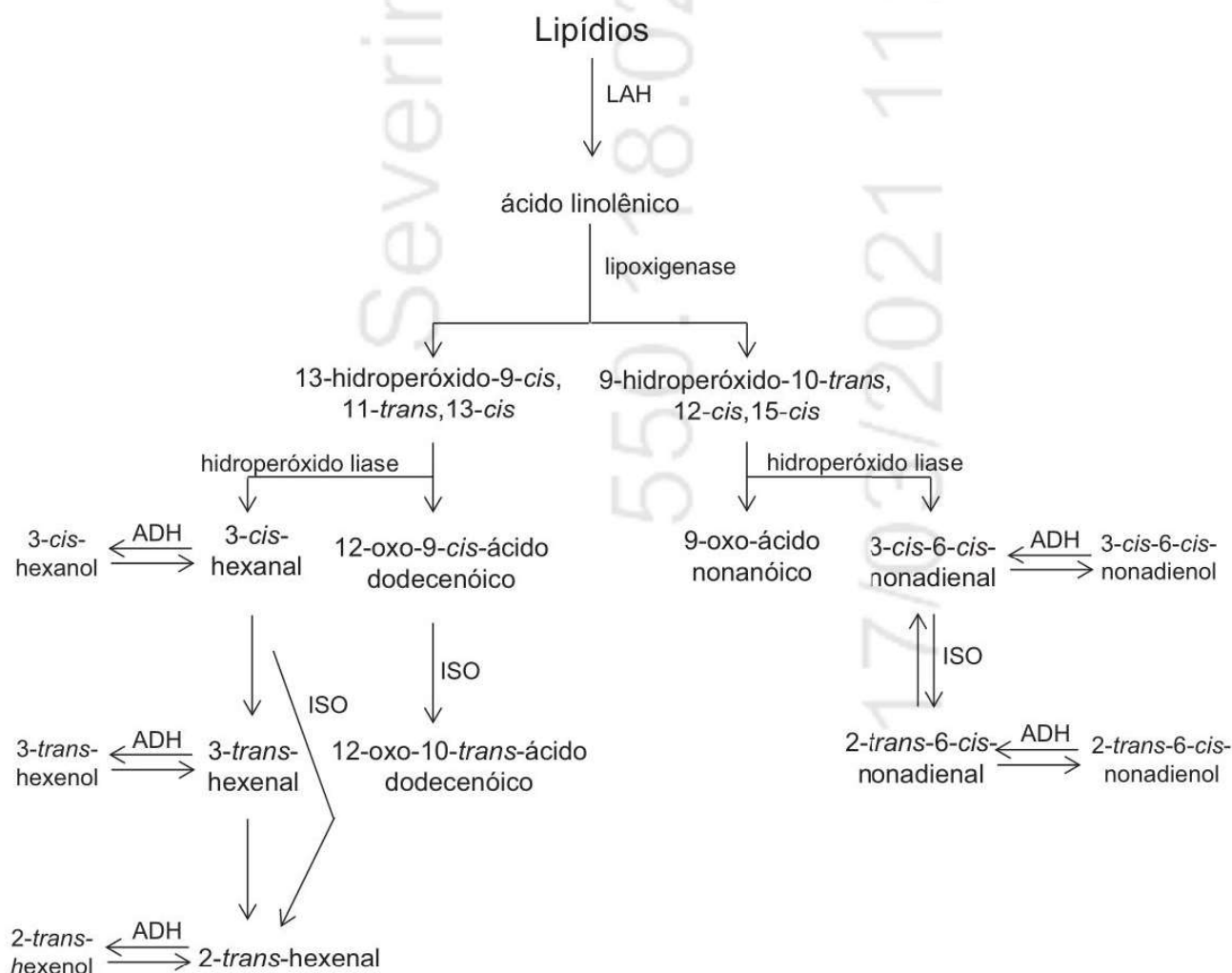


Figura 9.12 Rota biossintética da formação de compostos de aroma a partir de ácidos graxos com 18 carbonos. LAH: acil hidrolase lipolítica; ADH: álcool desidrogenase; ISO: *cis-trans* isomerases.

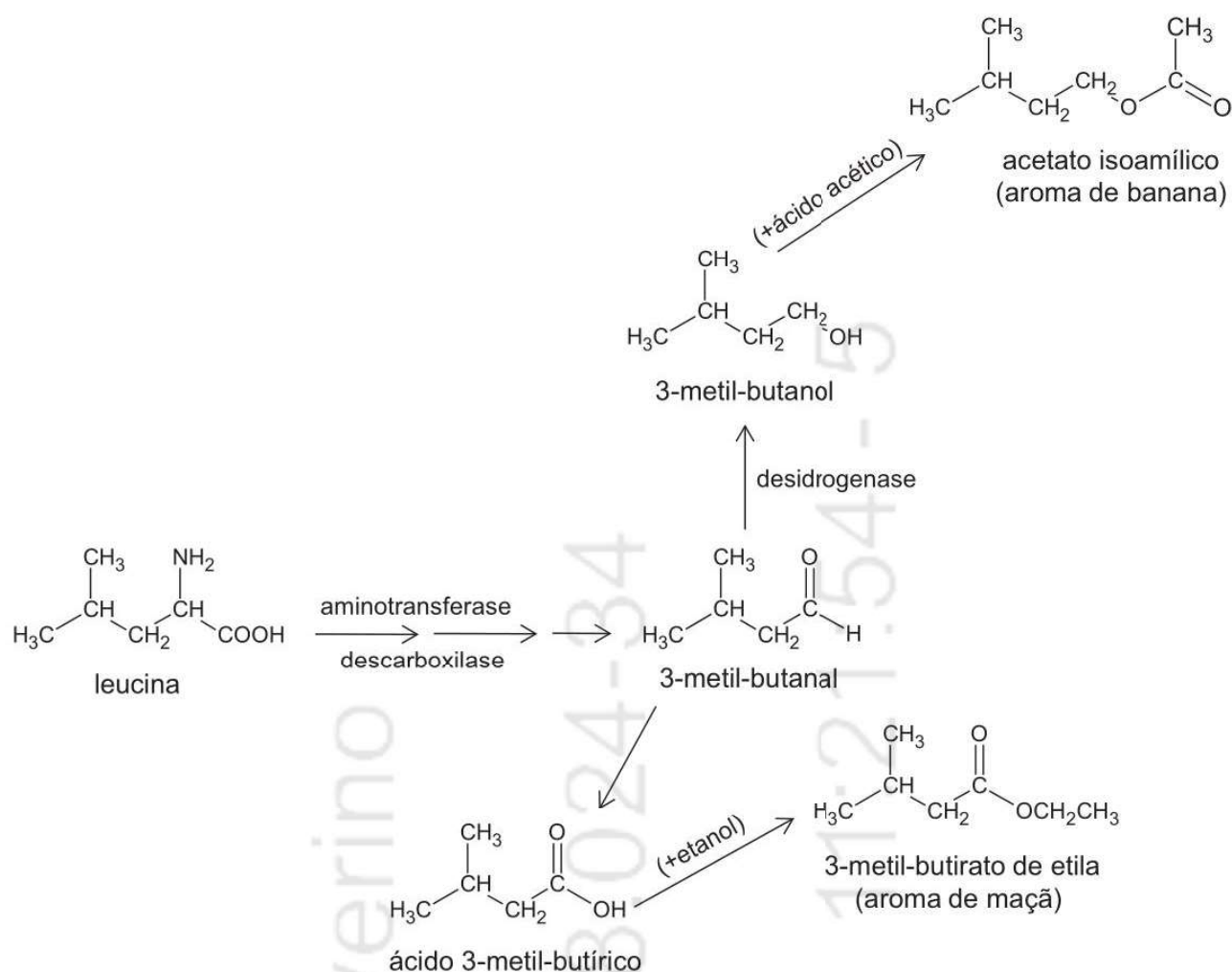


Figura 9.13 Conversão enzimática de leucina em compostos de aroma que ocorre durante amadurecimento de frutas.

Os aminoácidos com cadeia lateral aromática, como tirosina e fenilalanina, são precursores de alcoóis, ácidos, ésteres e outros compostos carbonílicos aromáticos. Além desses compostos de aroma, a via do ácido shiquímico é responsável pela formação de aromas com características de fenol e picante, associados a óleos essenciais, tendo os ácidos cinâmicos como intermediários na formação de seus derivados, como eugenol e vanilina. A remoção do grupo acetato dos ácidos cinâmicos produz ácidos benzoicos que podem ser transformados em fenóis, como p-cresol e p-vinil guaiacol. O esqueleto fenil propanoide das ligninas é também formado por meio dessa via.^{22,30}

Os terpenos, importantes nas indústrias de óleos essenciais e de perfumes, são responsáveis pelo aroma de diversas frutas cítricas, ervas e vinhos. Estes compostos são classificados de acordo com o número de unidades isoprenoides em: monoterpenos (C10), sesquiterpenos (C15) e diterpenos (C20). Destes grupos, os diterpenos não são voláteis devido ao maior peso molecular e, portanto, não contribuem diretamente para o aroma. Os monoterpenos oxigenados são geralmente responsáveis pelo aroma característico de frutas cítricas, apesar de estarem presentes em quantidades menores que 5% no óleo essencial. Por outro lado, o limoneno (C10), que apresenta menor contribuição para o aroma, perfaz até 95% em alguns óleos essenciais.

Os carboidratos também são precursores de furanonas em plantas, como o 2,5-dimetil-4-hidroxi-2H-furan-3-ona, formado a partir da 6-deoxi-D-frutose, e que é um aroma importante em morango.²²

Formação de compostos voláteis de aroma em vegetais

Diferentemente das frutas, os vegetais não têm período de amadurecimento, e durante o seu crescimento desenvolvem sabor (grande parte dos compostos de gosto, porém número limitado dos responsáveis pelo aroma); entretanto, o sabor final (sobretudo aroma) desenvolve-se durante a ruptura celular devido ao contato entre enzimas e substratos. As exceções são aipo (contém ftalidos e selinos), aspargo (contém ácido 1,2-ditiolano-4-carboxílico) e pimentão (contém 2-metil-3-isobutilpirazina), cujos aromas são formados durante o crescimento.

A Figura 9.14 apresenta uma visão geral das vias de degradação responsáveis pela formação de compostos voláteis de aroma em vegetais. Assim como ocorre na biogênese de voláteis em frutas, os lipídeos, carboidratos e aminoácidos também são precursores do aroma de vegetais, porém os voláteis contendo enxofre são muito mais importantes para o aroma de vegetais do que para o de frutas. Essa característica é devido à presença de precursores contendo enxofre em vegetais *in natura*, como tioglucosinolatos e sulfóxidos de cisteína, além de S-metilmetionina ser um precursor importante em alguns vegetais cozidos, como, por exemplo, em milho.

A cebola intacta não apresenta nenhum odor até que ocorra ruptura celular (corte, agitação, mastigação etc.) e, segundos após o dano celular, aparece o aroma característico de cebola. Essa rápida formação de aroma é característica do gênero *Allium*, no qual os precursores predominan-

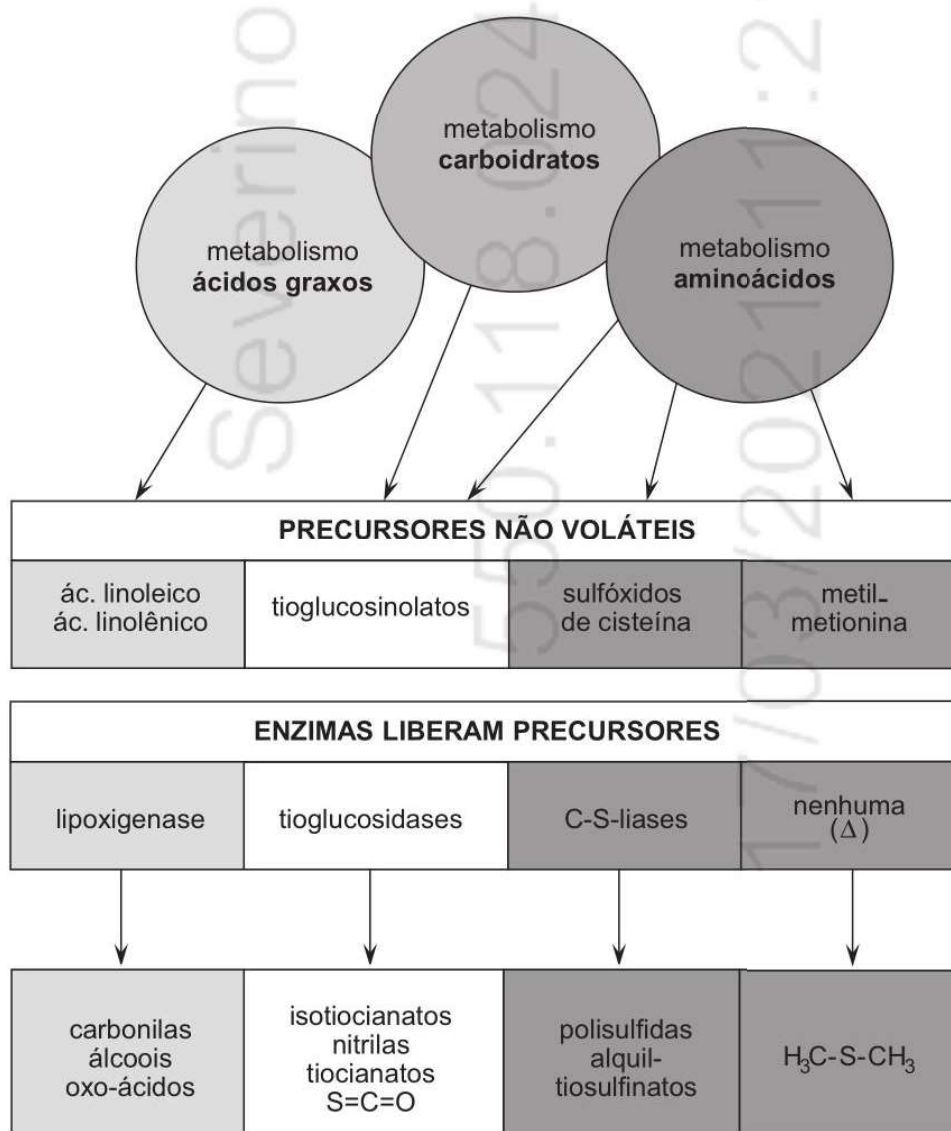


Figura 9.14 Esquema geral das vias de degradação responsáveis pela formação de compostos voláteis em vegetais.

tes são os sulfóxidos de L-cisteína: S-1-propenil- em cebola, S-2-propenil- em alho, e S-metil- em alho-porró, cebolinha, couve-de-bruxelas, brócolis, repolho e couve-flor. A rota para a formação do precursor inicia-se com a desaminação da valina seguida pela descarboxilação, produzindo metacrilato, que, por sua vez, reage com L-cisteína, seguido de descarboxilação formando sulfóxido de 1-propenil-L-cisteína. Em cebola, a rápida hidrólise do sulfóxido de 1-propenil-L-cisteína pela enzima allinase forma um intermediário instável extremamente reativo, ácido sulfênico, além de piruvato e amônia (Figura 9.15). O ácido sulfênico sofre diversos rearranjos químicos, formando tiopropanal-S-óxido, que é o composto responsável pelas lágrimas e também associado ao aroma de cebola fresca.³⁰ Com o aquecimento, tanto o ácido sulfênico como o tiopropanal-S-óxido se transformam em compostos sulfurados acíclicos e cíclicos com valores de *threshold* na faixa de 1,3 ppb a 5 ppm, descritos como aroma de cebola cozida (Figura 9.15).

A formação do aroma em alho ocorre por mecanismo semelhante, porém o precursor é diferente – há formação de alicina (aroma de alho), compostos voláteis sulfurados como sulfeto de hidrogênio (H₂S), mas não há formação do composto que causa lágrimas.

Os glucosinolatos, que são precursores não voláteis de vários vegetais da família *Cruciferae*, são hidrolisados enzimaticamente pela glucosinolase formando compostos voláteis de aroma quando ocorre ruptura celular (Figura 9.16). O composto formado é extremamente instável e rapidamente se rearranja em isotiocianatos, nitrilas e HSO₄⁻, que podem resultar em tióis, sulfetos, dissulfetos e trissulfetos. Os isotiocianatos são importantes para o aroma e pungência, como, por exemplo, o alilisotiocianato em repolho e o 4-metil-tio-3-*t*-butenil-isotiocinato em rabanete.³⁰

Muitos vegetais *in natura* apresentam um aroma potente e penetrante descrito como verde terroso que está relacionado com a presença de metoxi alquilpirazinas, formadas a partir de aminoácidos com cadeia ramificada. O aroma de batata e ervilha cruas está associado à presença de 2-metóxi-3-isopropil-pirazina, *threshold* de 0,002 ppb, e o de beterraba crua, a 2-metóxi-3-*sec*-butil-pirazina.³⁰

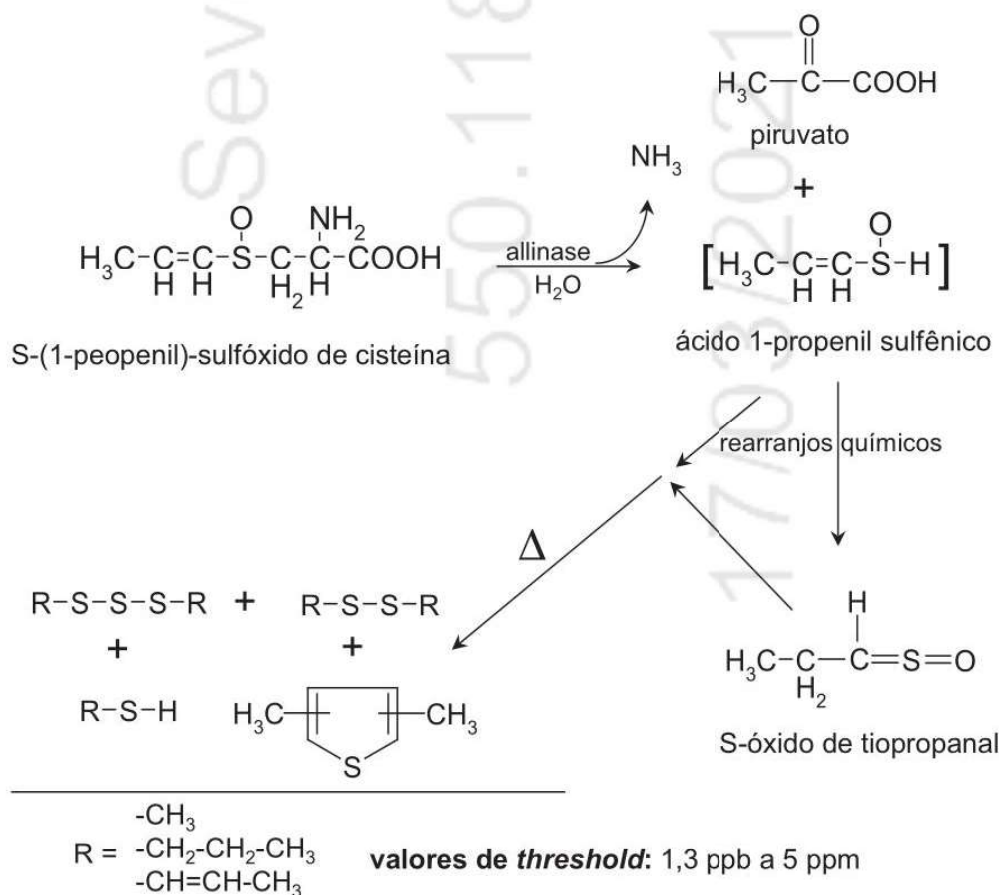


Figura 9.15 Reações que envolvem a formação de aroma em cebola.

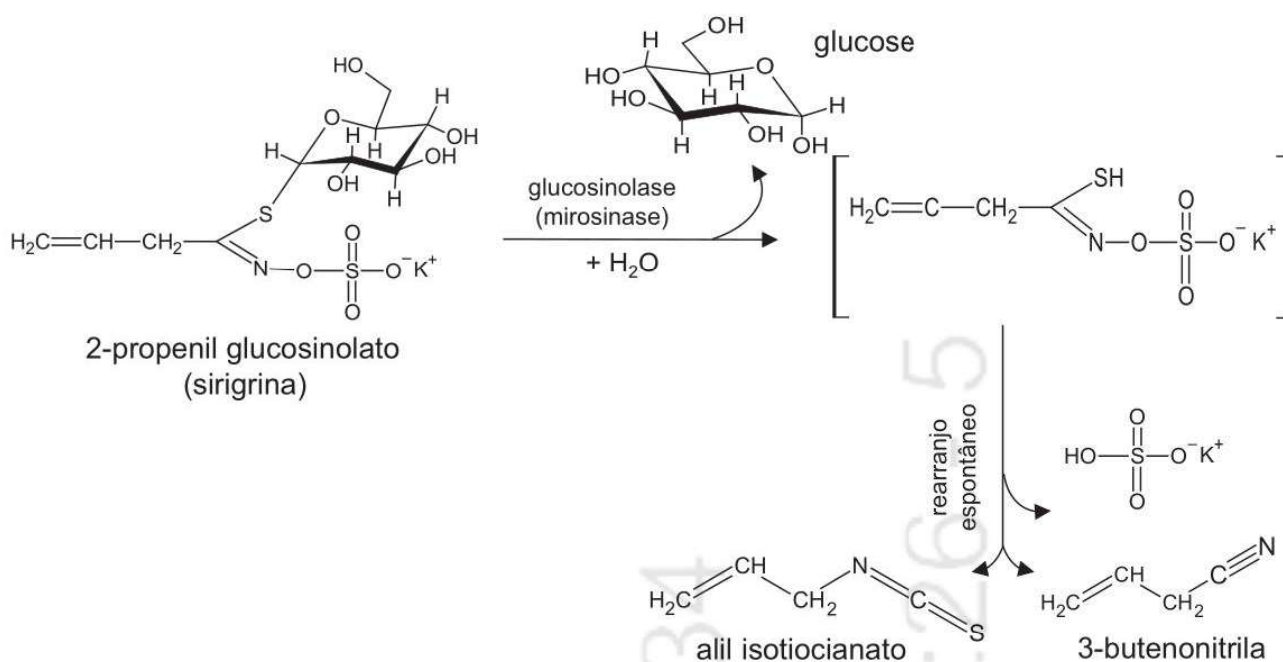


Figura 9.16 Reações de formação de aroma em *Cruciferae*.

Em resumo, o desenvolvimento do aroma tanto em frutas como em vegetais ocorre por meio de diversas vias enzimáticas similares formando alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos, e dentre essas rotas a oxidação de lipídeos catalisada por enzimas é particularmente importante. Entretanto, há também várias diferenças no desenvolvimento do aroma em frutas e em vegetais. O aroma das frutas se desenvolve durante o curto período de amadurecimento, enquanto o aroma de vegetais desenvolve-se sobretudo durante a ruptura celular. Outra diferença está relacionada com a natureza química dos compostos aromáticos; os ésteres são muito importantes nas frutas enquanto nos vegetais os compostos sulfurados apresentam maior importância.

Aroma proveniente do processamento

Reação de Maillard

Das reações responsáveis pelo escurecimento não enzimático (caramelização, reação de Maillard e escurecimento do ácido ascórbico), a reação de Maillard é responsável por alguns dos aromas mais agradáveis apreciados pelo homem.

Como apresentado no Capítulo 2, a reação de Maillard envolve carbonilas e aminas, respectivamente, açúcares redutores e aminoácidos ou proteínas. Na indústria, compostos mais simples são empregados, como diacetil e amônia, para a produção de aromas.

Os compostos majoritários dessa reação são as melanoidinas e outros compostos não voláteis; porém, mais de 3.500 compostos voláteis são formados, e inúmeros apresentam valores de *threshold* muito baixos. Portanto, apesar destes voláteis estarem presentes em concentrações muito mais baixas do que a dos outros produtos coloridos formados na reação de Maillard, eles são os responsáveis pelo aroma de alimentos processados.

A Figura 9.17 apresenta uma visão geral da formação de compostos de aroma via reação de Maillard. Os compostos voláteis formados mais abundantes são os aldeídos, cetonas, dicetonas alifáticas e ácidos graxos, todos de baixo peso molecular. Entretanto, compostos heterocíclicos contendo oxigênio, nitrogênio, enxofre ou suas combinações são em maior número e mais significativos para o aroma de alimentos processados termicamente. A rota principal que leva à formação de compostos carbonílicos é a degradação de Strecker, que tem como produtos finais CO₂, aldeído com um carbono a menos que o aminoácido correspondente e α -aminocetona (Capítulo 2). Os aldeídos sempre foram considerados importantes para o aroma de produtos aquecidos,

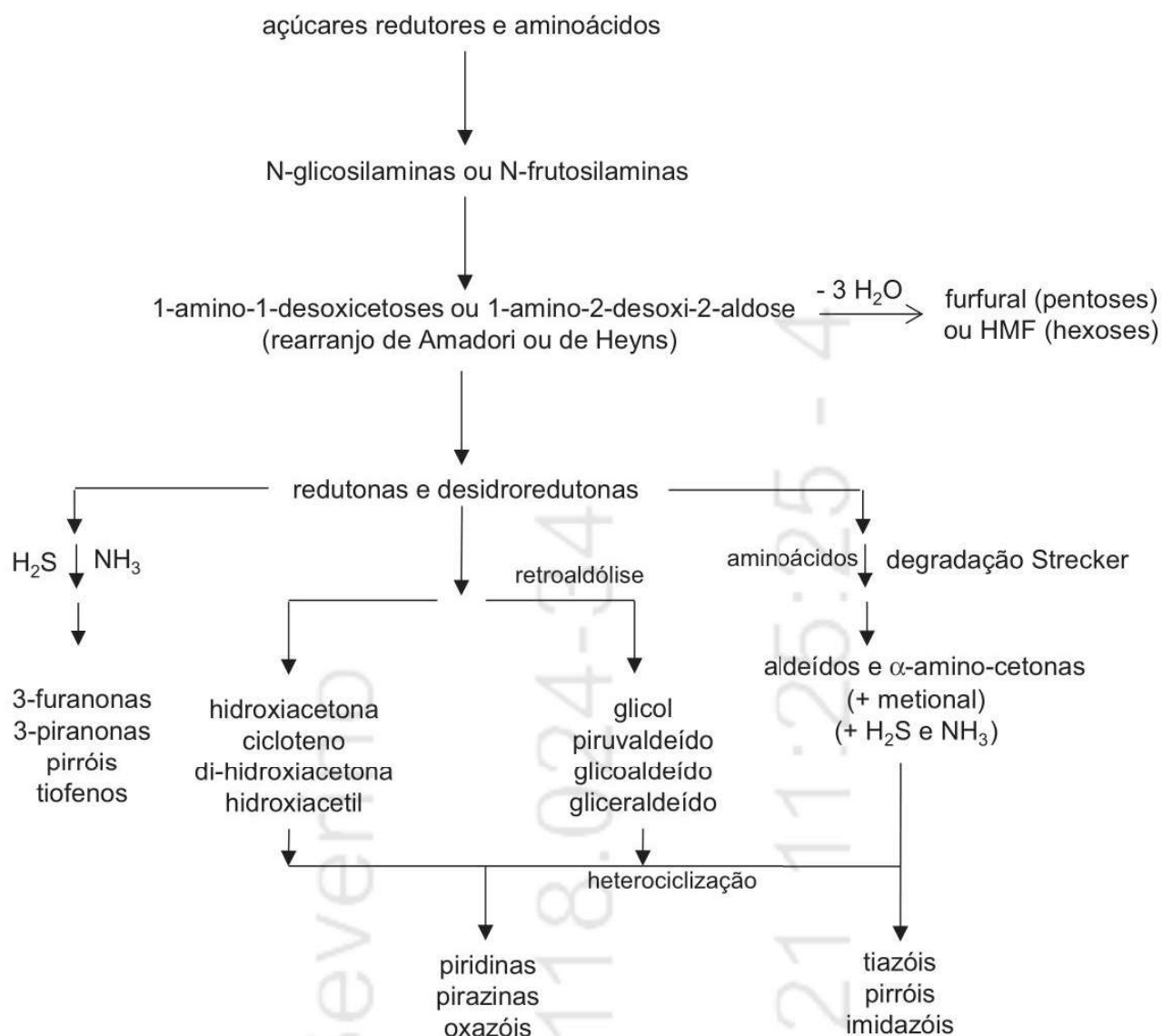


Figura 9.17 Formação de compostos de aroma via reação de Maillard e degradação de Strecker. HMF: hidroximetil-5-furfural.

porém, hoje, a α -aminocetona é considerada um importante intermediário na formação dos compostos heterocíclicos (pirazinas, oxazóis e tiazóis) responsáveis pelo aroma de assado.

A temperatura é um dos fatores mais importantes que influem na formação de compostos de aroma via reação de Maillard. Por exemplo, o aroma característico da carne assada é diferente da cozida. Nesse caso, o produto cozido apresenta atividade de água próxima a 1 e a temperatura nunca excede os 100 °C, enquanto na carne assada a atividade de água na superfície é menor que 1 e a temperatura pode exceder os 100 °C. Não obstante a presença dos mesmos reagentes, somente estas últimas condições favorecem a produção de compostos voláteis com notas de assado.

Mais de 100 diferentes pirazinas já foram identificadas em vários produtos alimentícios, e os grupos substituintes na estrutura química desses compostos apresentam grande influência nos descritores de aroma (caráter de queimado, assado, grelhado e/ou animal). Na maioria das vezes, as pirazinas têm notas de assado e nozes, enquanto as metoxipirazinas apresentam notas de terra e vegetal (Figura 9.18). Os pirróis (Figura 9.18) apresentam notas diferentes, como odor de milho verde do 2-formilpirrol, aroma de caramelo do 2-acetilpirrol e de pimenta picante das lactonas pirróis. Assim como as demais classes de compostos voláteis heterocíclicos contendo nitrogênio, as piridinas (Figura 9.18) também apresentam grande diversidade sensorial de odores, embora as notas verdes predominem. A contribuição das piridinas para o aroma proveniente

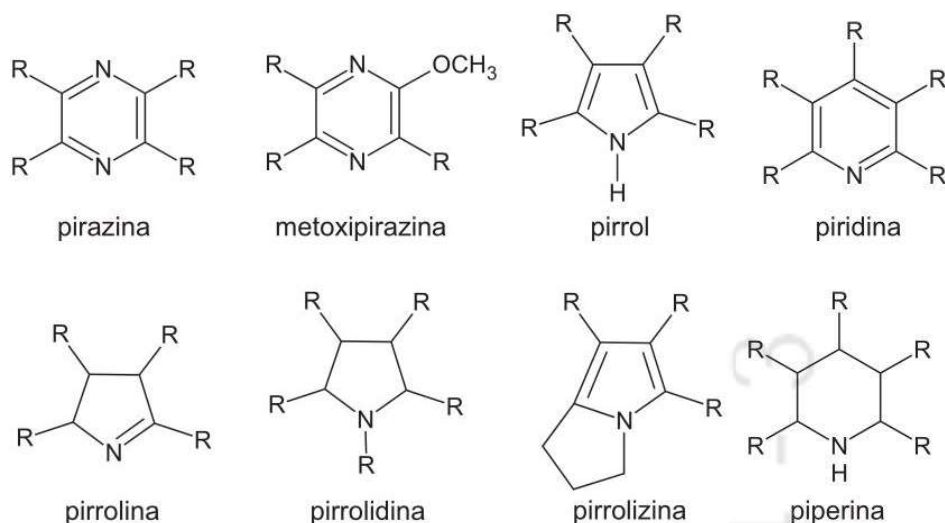


Figura 9.18 Exemplos de algumas classes de compostos voláteis heterocíclicos contendo nitrogênio, formados via reação de Maillard.

do aquecimento também depende da concentração no alimento, pois em baixas concentrações as piridinas tipicamente contribuem com notas muito agradáveis. Entretanto, esses compostos geralmente se tornam desagradáveis e ofensivos quando em altas concentrações.²²

Acredita-se que os pirróis sejam formados pela reação entre prolina ou hidróxi-prolina e α -dicarbonilas via degradação de Strecker. Esses compostos englobam as classes pirrolinas, pirrolidinas, pirrolizinas e piperidinas (Figura 9.18) com aromas de cereal ou assado.

As classes dos compostos de aroma das furanonas e piranonas são associadas às reações de caramelização e Maillard, e geralmente descritas como caramelo, doce, frutado, *butterscotch*, nozes ou queimado. O furaneol (4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona, Figura 9.19) é amplamente utilizado na indústria, assim como o maltol (Figura 9.19) e etil-maltol, para intensificar o gosto e aroma doce de alimentos. O cicloteno[®] (Figura 9.19) tem aroma com caráter de impacto de *maple* e é utilizado na indústria como aromatizante de caramelo, xarope de *maple* e outros.

Numerosos compostos heterocíclicos com enxofre são produzidos a partir de aminoácidos sulfurados via reação de Maillard, sendo os tiazóis e tiofenos majoritários (Figura 9.19). Os tiazóis

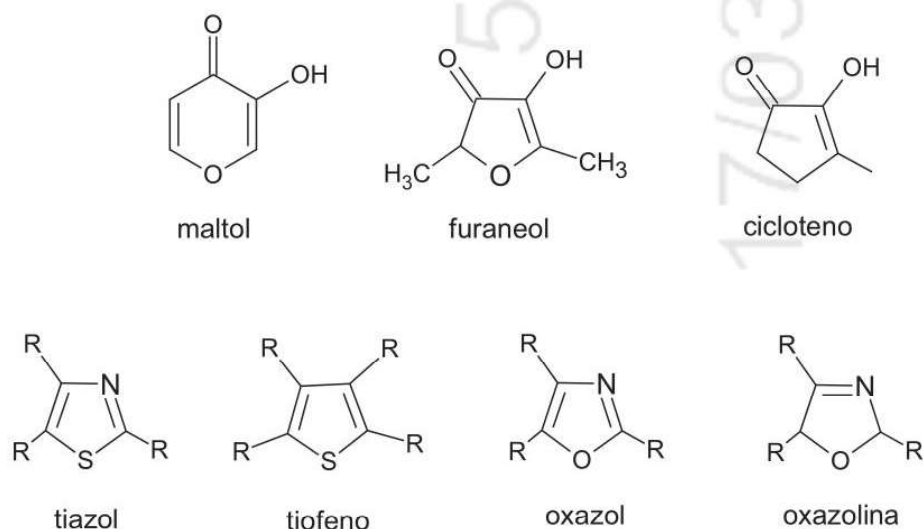


Figura 9.19 Exemplos de algumas classes de compostos voláteis heterocíclicos contendo oxigênio e enxofre, formados via reação de Maillard.

têm propriedades sensoriais similares às das pirazinas. Os tiofenos apresentam caráter pungente, e o 2,4-dimetiltiofeno é muito importante para o aroma de cebola frita.

Os oxazóis e oxazolininas (Figura 9.19) são encontrados somente em sistemas alimentícios que sofreram reação de Maillard. Os oxazóis têm aroma verde, doce, floral ou de vegetal, e as oxazolininas apresentam grande variedade de odores, como a 2-isopropil-4,5,5-trimetil-3-oxazolinina com nota aromática de rum e a 2-isopropil-4,5-dietil-3-oxazolinina com aroma de cacau.

A importância da fermentação e subsequente reação de Maillard para o aroma de um produto processado pode ser exemplificado pelo chocolate. As sementes cruas de cacau têm quantidades substanciais de vários nutrientes (lipídeos, carboidratos, proteínas), gosto amargo e de vinagre devido à presença de ácidos e alcaloides estimulantes, como teobromina. Os frutos de cacau são fermentados durante dois a cinco dias, ocorrendo redução significativa do amargor, oxidação dos compostos fenólicos adstringentes e formação dos precursores de cor e aroma mediante hidrólise enzimática da sacarose, pela ação da invertase, formando glucose e frutose, além de liberação de aminoácidos por ação da proteinase e carboxipeptidase.⁴⁴ A seguir, na secagem dos frutos até 6-8% de umidade, as polifenoloxidasas oxidam os polifenóis, produzindo novos componentes de aroma. Nessa etapa também ocorre perda da integridade da membrana e formação da cor. A torrefação, realizada por 5 a 120 min em temperaturas variando de 120 a 150 °C, é essencial para o desenvolvimento do aroma de chocolate a partir dos precursores formados durante a fermentação e secagem. Na etapa de torrefação, a umidade é reduzida para cerca de 3%, os voláteis indesejáveis, como ácido acético, são removidos e novos compostos de aroma são formados via reação de Maillard, com destaque para as pirazinas e aldeídos. O consumo de aminoácidos e somente de açúcares redutores e a manutenção dos teores de sacarose⁴⁵ confirmam que a formação de aroma em chocolate ocorre preferencialmente via reação de Maillard, e não por caramelização e pirólise (Tabela 9.10). O estágio final na fabricação do chocolate é a conchagem, realizada durante 10 a 24 h a 49-60 °C para chocolate ao leite, considerada essencial para o desenvolvimento do sabor final e textura apropriada. Nessa etapa, ocorre a remoção de umidade, aldeídos, ácidos e fenóis voláteis residuais, os cristais de açúcares angulares e a viscosidade são modificados e a cor é alterada devido à emulsificação e oxidação de taninos.⁴⁴

Oxidação térmica de lipídeos

Os alimentos fritos, como batata frita, são muito apreciados pelos consumidores não somente pelas propriedades físicas (suculência e textura) mas sobretudo pelo sabor característico e único de fritura. Este sabor é proveniente das mudanças induzidas termicamente, desenvolvidas pela reação de Maillard e principalmente pela oxidação térmica de lipídeos. Como já apresentado no Ca-

Tabela 9.10 Comportamento dos precursores de aroma em semente de cacau fermentada submetida à torrefação.

Precusores	mmol/kg ^a		% diminuição
	antes torrefação	após torrefação	
aminoácidos livres	717	364	49
peptídeos	1.868	1.789	4
glucose	167	0	100
frutose	557	14	98
sacarose	32	30	6
ácido cítrico	378	367	3

^aSementes fermentadas e secas.

Fonte: Adaptado de Rohan.⁴⁵

pítulo 4, à temperatura ambiente ou moderada, a auto-oxidação que ocorre por meio de reações em cadeia de radicais livres é relativamente lenta, os hidroperóxidos são os principais produtos formados e a sua concentração aumenta até estágios avançados de oxidação. Entretanto, a oxidação a altas temperaturas que ocorre nos processos de fritura de alimentos é muito mais complexa, pois envolve reações simultâneas oxidativas e térmicas. Nesse caso, a formação de novos compostos é muito rápida, a pressão de oxigênio é reduzida e os hidroperóxidos se decompõem rapidamente e estão praticamente ausentes acima de 150 °C, indicando que a decomposição de hidroperóxidos é mais rápida do que a sua formação. Como resultado, já na fase inicial de fritura ocorre formação de dímeros e oligômeros de triacilgliceróis e de maior variedade de compostos de aroma, inclusive com caráter de impacto de fritura (2-*trans*,4-*cis*-nonadienal, 2-*trans*,4-*trans*-decadienal), devido à combinação de temperatura alta e baixa tensão de oxigênio.^{46,47}

Fermentação

Uma variedade de aromas desejáveis em vários alimentos é formada via fermentação, como em molho de soja, queijo, iogurte, pão, cerveja e vinho. Os aromas resultam do metabolismo primário de micro-organismos, como em bebida alcoólica, ou da atividade enzimática residual após lise da célula microbiana, como no desenvolvimento do aroma de queijo maturado (Tabela 9.11).

Os micro-organismos associados à formação de ácido láctico são classificados em homofermentativos, como *Lactobacillus bulgaricus*, que produzem somente ácido láctico (86%), acetaldeído e etanol (< 1 ppm) ou heterofermentativos, como *Leuconostoc* sp., que produzem uma combinação de ácidos láctico e acético, etanol, acetil e diacetil. Em leite e seus derivados, o diacetil (aroma de manteiga) é o composto com caráter de impacto proveniente da fermentação mista com bactérias lácticas, enquanto o ácido láctico, por não ser volátil, contribui somente para a acidez em produtos lácteos fermentados. Além de diacetil, ácido butanoico (aroma de queijo) e δ -decalactona (aroma de pêssego) são importantes para o aroma de creme de leite azedo (*sour-cream*), enquanto o acetaldeído é o composto com caráter de impacto de iogurte.⁴⁸

A fermentação por leveduras para produção de cerveja, vinho e pão não produz voláteis com caráter de impacto. Porém, devido à alta concentração de etanol em bebidas alcoólicas, este composto pode apresentar caráter de impacto, pois as leveduras produzem sobretudo etanol como produto final de seu metabolismo.

Off-flavor em alimentos

Uma das razões mais comuns para o consumidor rejeitar um alimento é a presença de um aroma indesejável, termo mais conhecido como *off-flavor*. Ele também pode significar que o alimento não apresenta a percepção esperada pelo consumidor devido à perda de um aroma de impacto ou modificações na concentração de algum aroma. Este problema pode começar pela formação de *off-flavor* no produto ou, ainda, pela escolha incorreta de um aroma para ser adicionado ao produto processado.

Tabela 9.11 Precusores e compostos de aroma formados por fermentação.

Precusores	Micro-organismos	Produtos
Lactose	<i>Lactobacillus bulgaricus</i> , <i>Leuconostoc</i> sp., <i>L. acidophilus</i>	Ácidos láctico, propiônico e acético, diacetil, acetaldeído, etanol
Citrato	<i>Leuconostoc citrovorum</i> , <i>L. creamoris</i> , <i>L. dextranicum</i> , <i>Streptococcus lactis</i> subspecies <i>diacetylactis</i> , <i>S. thermophilus</i>	Ácido acético, diacetil, acetaldeído, etanol
Proteínas	<i>Lactococcus lactis</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , <i>Saccharomyces carlsbergensis</i>	Peptídeos, aminoácidos, aminas, compostos sulfurados

A presença de *off-flavor* em alimentos pode ser devido a inúmeros fatores, como contaminação ambiental pelo ar, água, pesticidas, herbicidas e desinfetantes, migração de compostos da embalagem, ou ser ainda de origem desconhecida.

Contaminação ambiental

Cloroanisóis e clorofenóis, *off-flavors* quase sempre encontrados em alimentos, são responsáveis, respectivamente, pelo odor de bolor/mofo e remédio/desinfetante/sabão. Os clorofenóis são provenientes da contaminação direta por desinfetantes e sanitizantes e são formados pela reação entre fenol e cloro presente na água. Os cloroanisóis resultam da metilação microbiana dos correspondentes clorofenóis. Essas duas classes de compostos (Figura 9.20) apresentam valores baixíssimos de *threshold* de gosto em água.⁴⁹

Os defeitos de sabor podem facilmente ser incorporados em produtos de origem animal pela via respiratória dos animais, contaminando leite, ovos e carnes. Por exemplo, é amplamente reconhecido que o odor de leite descrito como de estábulo ou de vaca é proveniente de vacas criadas em currais pouco ventilados. Hoje em dia, esse problema não tem sido mais detectado devido ao melhor manejo dos animais. Outro defeito no leite está relacionado com a alimentação do gado com ração com cheiro ruim (ensilagem, grama ou ração oxidadas) 4 a 5 horas antes da ordenha.

A contaminação de produtos processados pelo ar está na maioria das vezes restrita a produtos assados, com textura macia, que são resfriados em ambientes abertos e/ou expostos em embalagens com baixa barreira ao ar. Nestes casos, é muito difícil identificar a fonte de contaminação, pois esta ocorre aleatoriamente, dependendo da direção e velocidade do vento, da programação da produção do alimento e da fonte de contaminação. Na maioria das vezes, compostos com valores de *threshold* muito baixos são os responsáveis pelo odor desagradável e mofado de medicamento nesses alimentos. Um exemplo dessa dificuldade é o tempo de 11 anos que se levou para identificar que a fonte causadora de odor desagradável de desinfetante, antisséptico e sabão em biscoito era uma fábrica de herbicida localizada a 8 km de distância da padaria.⁵⁰ Nesse caso, o *off-flavor* foi causado pelo cloro-*o*-cresol com *threshold* de 0,05 ppb.

Grandes quantidades de água são normalmente empregadas no processamento de alimentos, e podem conter contaminantes com potencial para serem transferidos ao produto processado. O problema geralmente não ocorre, exceto quando a água se torna um constituinte significativo do

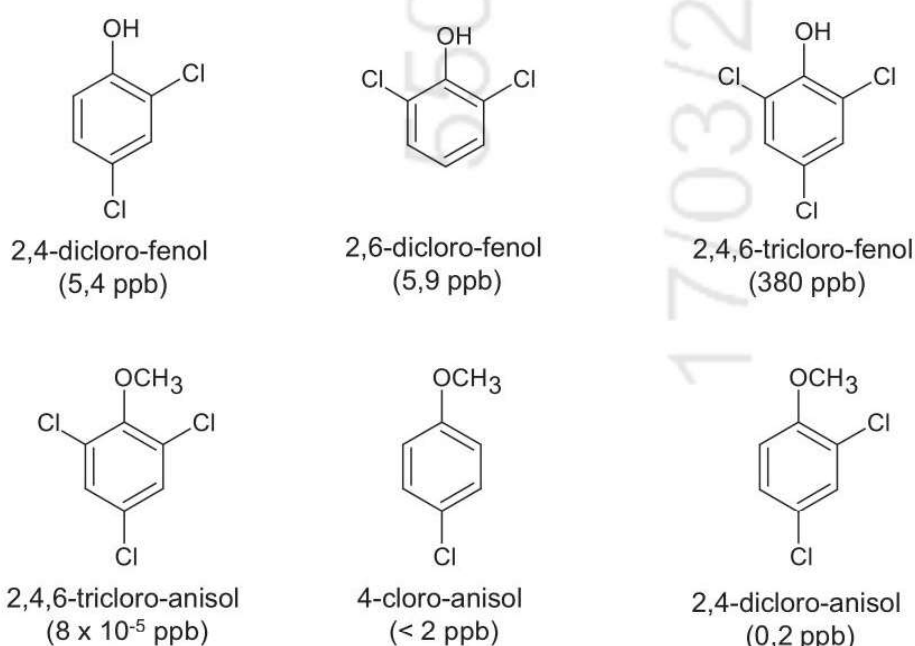


Figura 9.20 Clorofenóis e cloroanisóis, causadores de *off-flavor* em alimentos, e seus respectivos valores de *threshold* de odor em água.

alimento e/ou o contaminante está em grande quantidade. A absorção de contaminantes de água poluída por peixes e moluscos produz um aroma de querosene nesses animais, devido aos altos níveis de hidrocarbonetos.

Contaminação pela embalagem

A contaminação do alimento raramente é proveniente do componente majoritário da embalagem. Na maioria dos casos, a causa de *off-flavor* é devido à presença de quantidades traços de solventes residuais, de monômeros da polimerização (como estireno) ou contaminantes do material da embalagem (p. ex., etil benzeno em plásticos e tinta residual em papel reciclado) e degradação de algum componente da embalagem.

A contaminação pode ter início na embalagem cartonada fabricada com papel reciclado contendo altos níveis de clorofenóis que são convertidos a cloroanisóis durante o transporte por navio. Os cloroanisóis atravessam a embalagem e contaminam as frutas, por exemplo. Embalagens de papel não reciclado armazenadas em uma área limpa com desinfetantes contendo altos teores de cloro também apresentam esse problema, pois o cloro reage com lignina degradada da embalagem cartonada, produzindo cloroanisóis.²² Os laminados utilizam adesivos para juntar as camadas de diferentes materiais, e os adesivos podem conter solventes residuais que causam *off-flavor*.

O processo para obtenção de plástico sempre tem início com a polimerização de materiais monoméricos. Quantidades muito pequenas de unidades monoméricas restam no polímero, e, portanto, há poucas chances de contaminar o alimento, com exceção de monômeros que apresentam *threshold* muito baixo como o estireno (37 ppb em água). O estireno, que também pode resultar da degradação térmica, é facilmente reconhecido pelo sabor de plástico no alimento. Dos polímeros utilizados em bebidas, cloreto de polivinil (PVC) e polietileno tereftalato (PET), são os que causam a menor incidência de *off-flavor* em água mineral. Por exemplo, os monômeros ácido tereftálico ou dimetil tereftalato que formam o PET praticamente não apresentam odor, e portanto não causam *off-flavor*.

Contaminação decorrente de alterações químicas

A reação de oxidação lipídica é a fonte mais comum de *off-flavor* em alimentos armazenados, apresentando odores desagradáveis descritos como papelão (suave), seboso ou gorduroso (moderado), metálico, de tinta, peixe (severo), feijão, sabão, além de verde, oleoso, amargo, frutado, rancificado, gorduroso ou oxidado.⁵¹ Os compostos responsáveis pelo *off-flavor* são formados a partir dos hidroperóxidos, produtos secundários da oxidação de lipídeos que são muito instáveis e continuam a degradar-se formando compostos voláteis de baixo peso molecular, como aldeídos, cetonas, ácidos, alcoóis, hidrocarbonetos, lactonas e ésteres (Capítulo 4). Dentre esses compostos voláteis, os aldeídos e cetonas insaturados apresentam os valores mais baixos de *threshold* e, portanto, são frequentemente citados como responsáveis pelo *off-flavor* (Tabela 9.12).^{37,38,52} Por exemplo, a rápida deterioração de alimentos contendo ácido linolênico não é causada somente pela oxidação preferencial deste ácido graxo, mas também devido aos baixos valores de *threshold* dos compostos voláteis derivados desse ácido graxo.

Outro exemplo de reação de oxidação é a formação de *off-flavor* conhecida como terpênico, proveniente da autooxidação do limoneno (aroma de *citrus*), que apresenta ligações duplas e é o componente majoritário em óleo essencial de laranja. Ocorre formação de hidroperóxidos muito instáveis, dando origem a uma mistura de compostos oxigenados, como carvona (aroma de cúmel, hortelã), que alteram o aroma de sucos de laranja processado ou “velhos” (fresco guardado na geladeira por algumas horas). Esse *off-flavor* terpênico, semelhante a rançoso, também pode ser proveniente do rearranjo do linalool com formação do α -terpineol em meio ácido.⁵³ Portanto, na indústria, o óleo essencial passa pelo processo de desterpenação com os objetivos de concentrar o aroma e aumentar a estabilidade, tornando-o menos susceptível à oxidação.

Tabela 9.12 Compostos voláteis formados durante a oxidação de ácidos graxos insaturados, respectivos descritores de aroma e valores de *threshold* de odor ($\mu\text{g}/\text{kg}$).

Aldeído	Ácido graxo precursor	Descritor do aroma	Threshold em óleo		Threshold em água
			nasal	retronasal	nasal
hexanal	linoleico	folha verde, seboso, gorduroso	320	75	12
3- <i>cis</i> -hexenal	linolênico	verde, folha	14	3	0,25
2- <i>trans</i> -heptenal	linoleico	amêndoa amarga, gorduroso	14.000	400	51
2- <i>trans</i> ,4- <i>cis</i> -heptadienal	linolênico	fritura, seboso, gorduroso	4.000	50	-
octanal	oleico, linoleico	sabão, oleoso, gorduroso	320	50	0,8
1-octen-3-ona	linoleico	cogumelo, peixe	10	0,3	1
1,5- <i>cis</i> -octadien-3-ona	linolênico	gerânio, metálico	0,45	0,03	$1,2 \times 10^{-3}$
nonanal	oleico	seboso, gorduroso, sabão, frutado	13.500	260	5
2- <i>trans</i> ,6- <i>cis</i> -nonadienal	linolênico	abóbora	4	1,5	-
2- <i>trans</i> ,4- <i>trans</i> -decadienal	linoleico	fritura	180	40	0,2

Fonte: Meijboom;^{37,38} Morales.⁵²

Em alimentos contendo carotenoides também pode ocorrer formação de *off-flavor* devido à oxidação desses pigmentos, produzindo compostos altamente insaturados e/ou cíclicos. A formação de *off-flavor* com caráter floral em cenoura desidratada é um dos exemplos antigos mais conhecidos.⁵⁴ Nesse caso, foram identificados α -ionona, β -ionona e 5,6-epóxi- β -ionona, provenientes de β -caroteno e α -caroteno que são os carotenoides majoritários em cenoura (Capítulo 7). Em cerveja, β -damascenona, produto de foto-oxidação de carotenoides, é responsável pelo *off-flavor* de velho com nota de uva-passa em concentração na faixa de ppb.³⁰

A reação de Maillard é muito importante para a produção de aromas desejáveis, porém também pode ser uma fonte de aromas indesejáveis em alimentos processados submetidos ao aquecimento. Alimentos enlatados não têm sabor igual ao respectivo produto *in natura* devido, entre outros fatores, à formação de benzotiazol e O-aminoacetofenona via reação de Maillard, que são responsáveis pelo *off-flavor* descrito como *stale* (velho, não fresco) em leite em pó.⁵⁵

A exposição à luz induz várias reações de oxidação, responsáveis pela formação de diversos compostos de *off-flavor*, sobretudo em cerveja e em leite e seus derivados.

Em leite e seus derivados, a luz induz a oxidação de proteínas e de lipídeos, formando *off-flavor* com notas de “pena queimada” e de oxidado, respectivamente. Presente em quantidades apreciáveis em todos os produtos lácteos, a riboflavina (Rf) age como fotossensibilizador ao absorver luz e passar do seu estado singlete fundamental (^1Rf) para o estado singlete excitado ($^1\text{Rf}^*$), que é convertido ao estado triplete excitado ($^3\text{Rf}^*$), através de cruzamento entre sistemas, o qual pode seguir dois mecanismos de reação, Tipo I ou Tipo II (Figura 9.21). No mecanismo Tipo I, $^3\text{Rf}^*$ reage com proteínas ou lipídeos formando espécies reativas de oxigênio, ditirosina e hidroperóxidos de lipídeos.^{56,57} No mecanismo Tipo II, a $^3\text{Rf}^*$ transfere energia para o oxigênio molecular triplete, O_2 ($^3\Sigma_g^-$), gerando oxigênio singlete (O_2 ($^1\Delta_g$)). O O_2 ($^1\Delta_g$) é responsável pela oxidação da metionina em metional, que a seguir é convertido em mercaptanas, sulfetos e dissul-

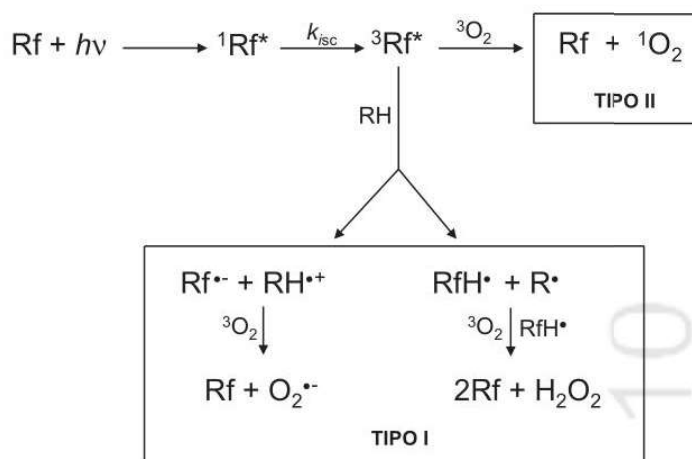


Figura 9.21 Mecanismo de foto-oxidação da riboflavina (Rf) em solução.

fetos, todos com valores de *threshold* muito baixos e descritos com aroma de *sunlight*, queimado, “pena queimada”, repolho e cogumelo.⁵⁷ A fim de evitar essas alterações, como a degradação das vitaminas, carotenoide microencapsulado pode ser adicionado ao leite, agindo como desativador de ${}^3\text{Rf}^*$ e de $\text{O}_2({}^1\Delta_g)$ ou como filtro.⁵⁸

Em cerveja, as mudanças no sabor induzidas pela luz são resultado de várias reações, como oxidação de lipídeos, descarboxilação e desaminação de aminoácidos, e fotólise dos iso- α -ácidos, responsáveis pelo gosto amargo (item 3.2). A isomerização, desidratação e clivagem da cadeia lateral de *trans*-isohumulones inicia-se tanto por absorção direta da luz UV como indiretamente por fotossensibilização, com as flavinas como sensibilizador, formando vários derivados e 3-metil-2-butenotiol em baixa concentração. Porém, esse tiol apresenta baixíssimo *threshold*, 7 ng/L ou 10^{-11} mol/L em cerveja, e odor de *lightstruck* ou *sunstruck*, popularmente conhecido como *skunky* (caracterizado como aroma de mofo, semelhante à borracha queimada ou almíscar de gato).⁵⁹ Os defeitos que ocorrem na cerveja estão resumidos na Tabela 9.13.

Defeitos causados por reações enzimáticas

As enzimas lipoxigenases são muito comuns em plantas, e como a soja contém quantidades substanciais dessa enzima; provavelmente são responsáveis pela formação de 2-pentilfurano, *off-flavor* de reversão em óleo de soja.

Off-flavors também podem ser formados por lipases que hidrolisam os triacilgliceróis liberando ácidos graxos, que quando têm menos que 12 carbonos apresentam aroma indesejável (Tabela 9.14). O coco contém ácido láurico, como ácido graxo majoritário, que apresenta

Tabela 9.13 Reações e compostos responsáveis por diferentes odores indesejáveis em cerveja.

Tipo de defeito	Reações/processo causadores do defeito	Compostos responsáveis pelo <i>off-flavor</i>
manteiga	fermentação	2,3-butanediona e 2,3-pentanediona
sunstruck, lightstruck, skunky	fotólise de iso- α -ácidos	3-metil-2-butenotiol
velho, oxidado	oxidação lipídica	aldeídos insaturados
papelão	oxidação lipídica	<i>trans</i> -2-nonenal
floral	fermentação	ésteres

Tabela 9.14 Características de aroma de ácidos graxos livres em leite e em óleo.

Ácidos graxos	Descritor de aroma	Threshold (ppm)	
		leite	óleo
ácido butírico (C4:0)	butírico	24	0,6
ácido caproico (C6:0)	vaca, cabra	14	2,5
ácido caprílico (C8:0)	vaca, cabra	7	200
ácido láurico (C12:0)	rancidez, sabão amargo	8	700

Fonte: Jeon.⁶⁰

aroma de sabão quando livre, porém não tem quantidades significativas de lipases. Os derivados de coco são comumente utilizados como ingrediente em uma variedade de produtos que contribuem com lipases, que são razoavelmente estáveis ao calor. Um exemplo interessante é a bebida *pina colada*, cujos ingredientes principais são coco e abacaxi, que pode apresentar aroma de sabão durante armazenamento prolongado, pois o abacaxi é uma excelente fonte de lipases estáveis ao calor.²²

Defeitos causados por micro-organismos

Os *off-flavors* formados via micro-organismos em produtos alimentícios podem ser resultado de uma fermentação planejada que deu errada, como, por exemplo, falha do fermento láctico com consequente acidificação insuficiente no tanque de leite, causando menor produção de ácidos e oportunidade para crescimento de outros micro-organismos indesejáveis.

Uma segunda via de contaminação são as enzimas produzidas por micro-organismos, geralmente estáveis ao calor, que catalisam reações em alimentos levando à formação de *off-flavors*. Desse modo, um processamento térmico pode destruir os micro-organismos, mas ser incapaz de desnaturar lipases ou proteases, que por sua vez podem ser responsáveis pela produção de *off-flavor* durante o armazenamento.

A última via pela qual os micro-organismos podem produzir *off-flavor* em alimentos é a mais comum, que é a contaminação durante o transporte, processamento e armazenamento. Peixes *in natura* e derivados de leite são muito susceptíveis à contaminação microbiana. Por exemplo, quando o pescado está fresco, o seu aroma é muito suave, porém, quando armazenado em temperaturas acima da de congelamento, desenvolve um aroma forte de peixe que depois passa a desagradável e podre. Esse aroma forte em peixe está relacionado com a produção de trimetilamina, via ação bacteriana.

Nos dias de hoje, as bactérias psicotróficas são responsáveis pelo *off-flavor* em leite, pois estes micro-organismos se multiplicam em temperaturas abaixo de 7° C e, portanto, podem crescer em temperatura de refrigeração. Embora elas sejam destruídas durante a pasteurização, produzem lipases e proteases estáveis ao calor que formam *off-flavor* durante o armazenamento do produto. Por exemplo, o *off-flavor* descrito como frutado é formado pelas lipases produzidas por *Pseudomonas fragi* que, a princípio, hidrolisam os triacilgliceróis liberando ácidos graxos de cadeia curta, seguido de esterificação desses ácidos aos correspondentes ésteres, como butirato de etila e caproato de etila.²²

Perspectivas

No Brasil, o Ministério da Saúde tem coordenado estratégias nacionais relacionadas com a alimentação e saúde. Dentre essas ações, destaca-se o Plano de Ações Estratégicas para o Enfrentamento das Doenças Crônicas Não Transmissíveis no Brasil 2011-2022.

Como no Brasil o consumo médio de sódio excede em mais de duas vezes a ingestão máxima recomendada pela Organização Mundial da Saúde (OMS), de 2 g por dia, e dados da Pesquisa de Orçamentos Familiares de 2002 e 2003 mostraram que 76% do sódio consumido no país tem como origem o sal de cozinha e condimentos à base desse sal, o Plano Nacional de Redução do Consumo de Sódio envolve um conjunto de medidas como ações educativas para a redução do sódio, elaboração de guias de boas práticas nutricionais, articulação com outros programas governamentais e ações em ambientes, como escolas e trabalho. Um acordo de cooperação técnica entre o Governo Federal e a Associação das Indústrias da Alimentação (ABIA), assinado em 2007, retirou dos alimentos industrializados 7.652 toneladas de sódio desde 2011, o que representa uma redução média de 10% nos 839 produtos monitorados (Plano de Redução do Sódio em Alimentos Processados). Em 2014, cerca de 95% desses produtos atingiram as metas estabelecidas pelo Ministério da Saúde.

Essas ações nacionais são muito importantes considerando que a terceira edição da Pesquisa Nacional de Saúde, coordenada pelo IBGE e FIOCRUZ, divulgou em 2015 que a proporção de brasileiros adultos (com 20 anos ou mais) com excesso de peso chegou a 58,6%, e que 21,4% das pessoas com mais de 18 anos já foram diagnosticadas com hipertensão.

RESUMO

A cor e aparência geral de um alimento é o atributo inicial de qualidade que nos atrai na escolha de um produto alimentício (Capítulo 7), porém o sabor é de longe o atributo de maior impacto na aceitabilidade e desejo de consumi-lo novamente. Estudos mostram que algumas diferenças nas preferências alimentares individuais são de origem genética, porém é praticamente desconhecido como os mecanismos gustativos estão ligados ao humor, apetite, obesidade e saciedade.

Sabor é a resposta integrada de gosto, aroma e percepções quines-téticas. O sabor resulta da estimulação simultânea dos sentidos do gosto (gustação), do olfato (olfatação) e do nervo trigeminal (quines-tese). Os gostos básicos (doce, salgado, amargo, ácido e umami) são produzidos por compostos não voláteis; enquanto as diferentes sensações de aroma são produzidas por compostos voláteis minoritários liberados da matriz alimentícia durante a mastigação, e as percepções quines-téticas de adstringência, pungência, frescor, temperatura associam-se à estimulação dos nervos trigeminal, glossofaríngeo e vagus.

Os compostos das classes dos sais (NaCl), ácidos e ribonucleotídeos são responsáveis pelos gostos salgado, ácido e umami, respectivamente. Por outro lado, os compostos que proporcionam gosto doce, como açúcares, sacarina, aspartame, e gosto amargo, como quinino, taninos e metilxantinas, são provenientes de diversas classes químicas. Centenas de aromas agradáveis são biossintetizados durante o amadurecimento das frutas climatéricas ou corte de vegetais, ou formados em alimentos submetidos ao calor, fermentação ou fritura. Porém, aromas indesejáveis, conhecidos como *off-flavor*, podem contaminar os alimentos através do ar, água de processamento, embalagem ou reações indesejáveis.



QUESTÕES PARA ESTUDO

- 9.1. Discutir as evidências de que o modelo proposto por Shallenberger & Acree em 1967 para percepção do gosto doce pode ser inadequado.