



Bioquímica de alimentos: sabor, aroma e *off-flavors*

SABOR

Uma interação complexa entre o aroma e o gosto

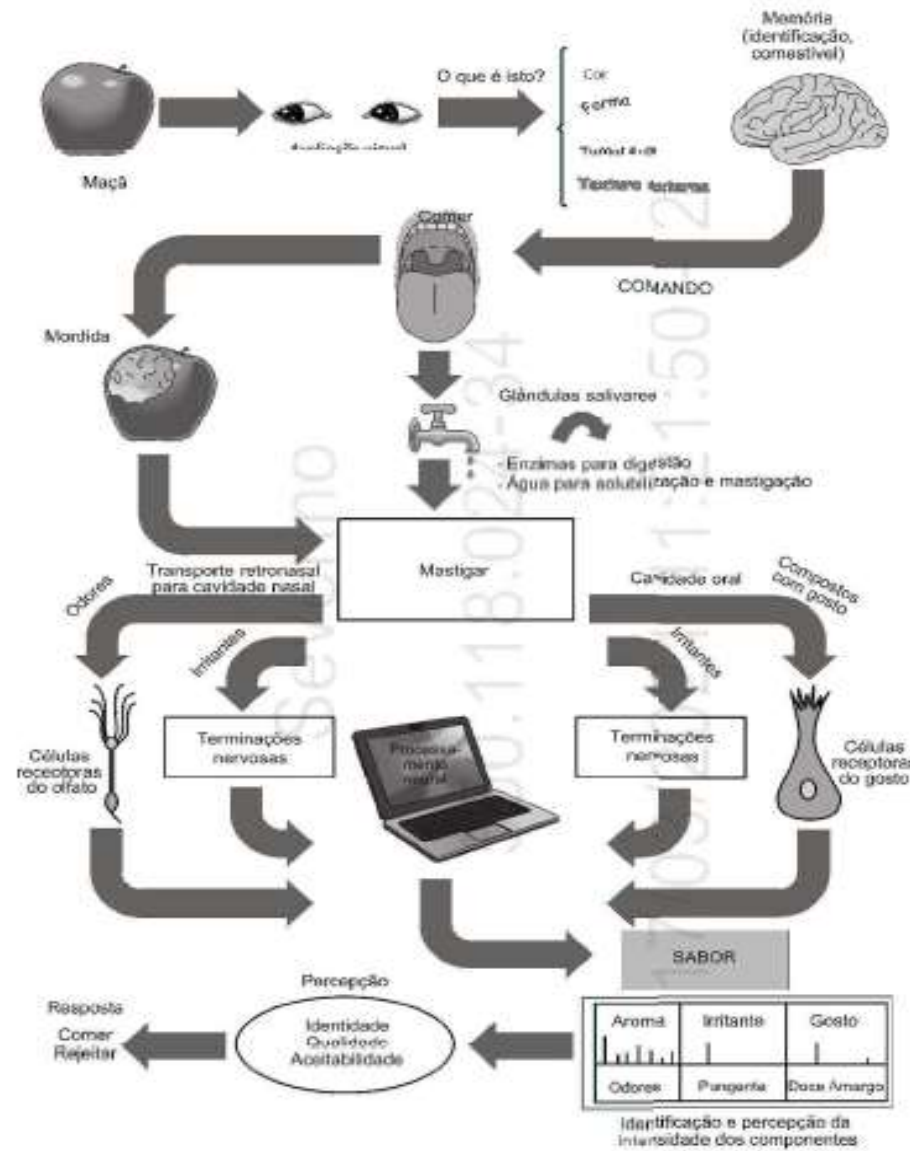
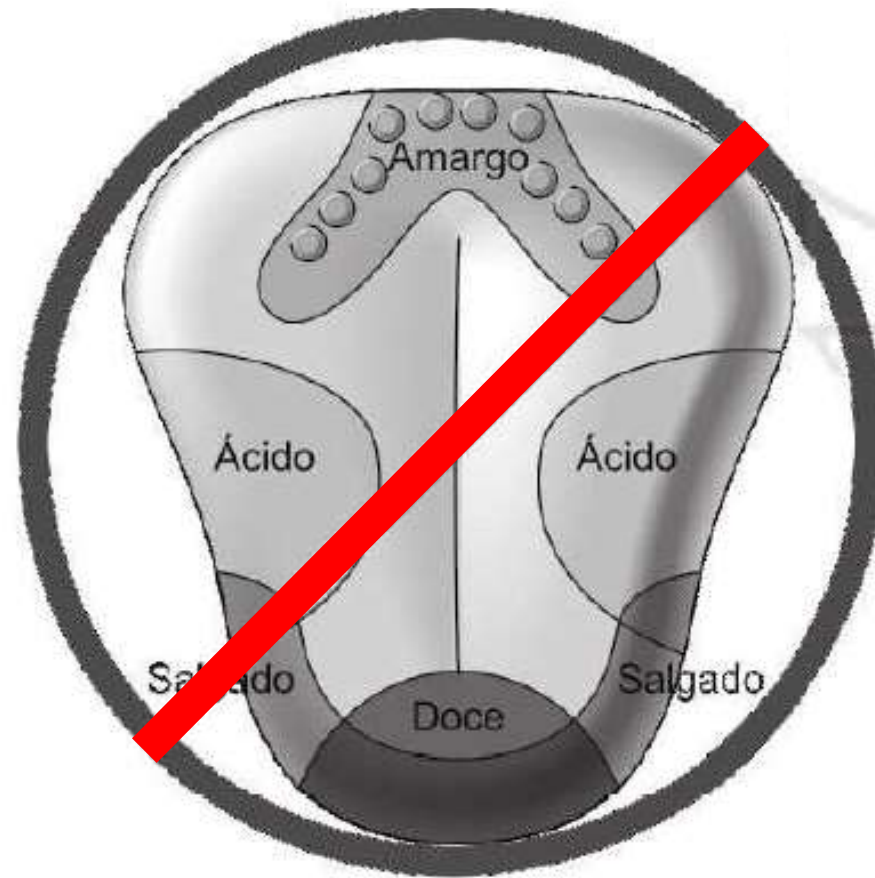


Figura 9.1 Visão geral da resposta integrada de gosto, aroma e percepções quinestéticas.

MAPA DA LÍNGUA



Adaptado de Smith & Margolskee.

- A história mostra que é possível traçar um paralelo entre os avanços nas teorias sobre gosto e as teorias químicas. Conh em 1914, associou os gostos **ácidos e salgados** a substâncias que ionizam em solução, os gostos **doces e amargos** a compostos que não ionizam;
- Conh também propôs que para uma substância ser doce era necessária a presença de pares de grupos químicos funcionais (**glucógenos**);
- Cinco anos mais tarde, Oertly e Myers propueram a presença de grupos químicos que fossem complementares (**glucógeno e glucóforo**);
- Em 1920, Kodama reconheceu a necessidade de um “próton vibratório” para substâncias que fossem doce (glucógeno **doa prótons** e glucóforo é o **receptor de prótons**);

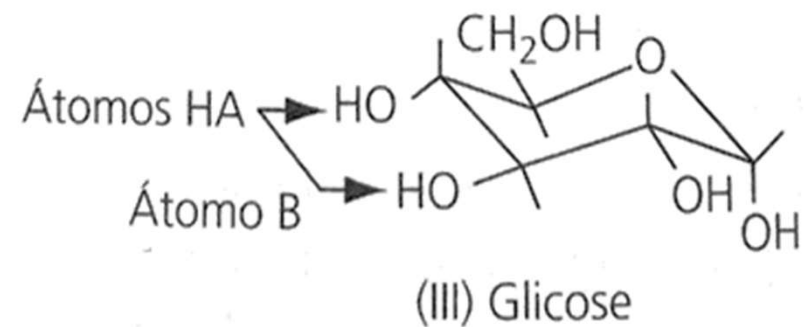
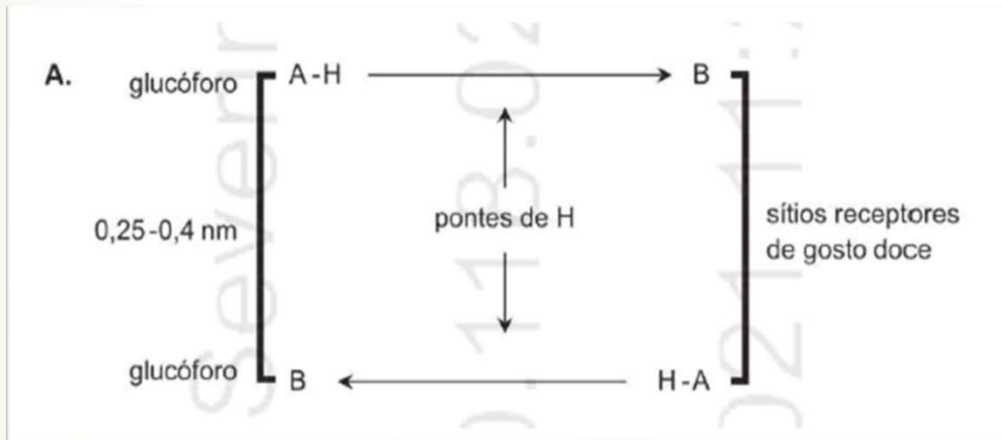
A ordem de sensibilidade para o gosto decresce do **amargo** para o **ácido**, seguido do **salgado** e a menor sensibilidade é para o gosto **doce** do açúcar

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

Gosto doce

Shallenberger e Acree (1967) descreveram a teoria molecular do gosto doce, que considera necessária a presença de pelo menos um grupo doador (**AH**) e outro acceptor de (**B**) de hidrogênio (**teoria AH-B**).



Dos anos mais tarde Shallenberger e Lindley refinaram este modelo adicionando uma "barreira estérica", que explica por que muitos aminoácidos são doces (**teoria AH-B-γ**). O sítio γ costuma ser um grupo metileno (-CH₂-), metil (-CH₃-) ou fenil (-C₆H₅)

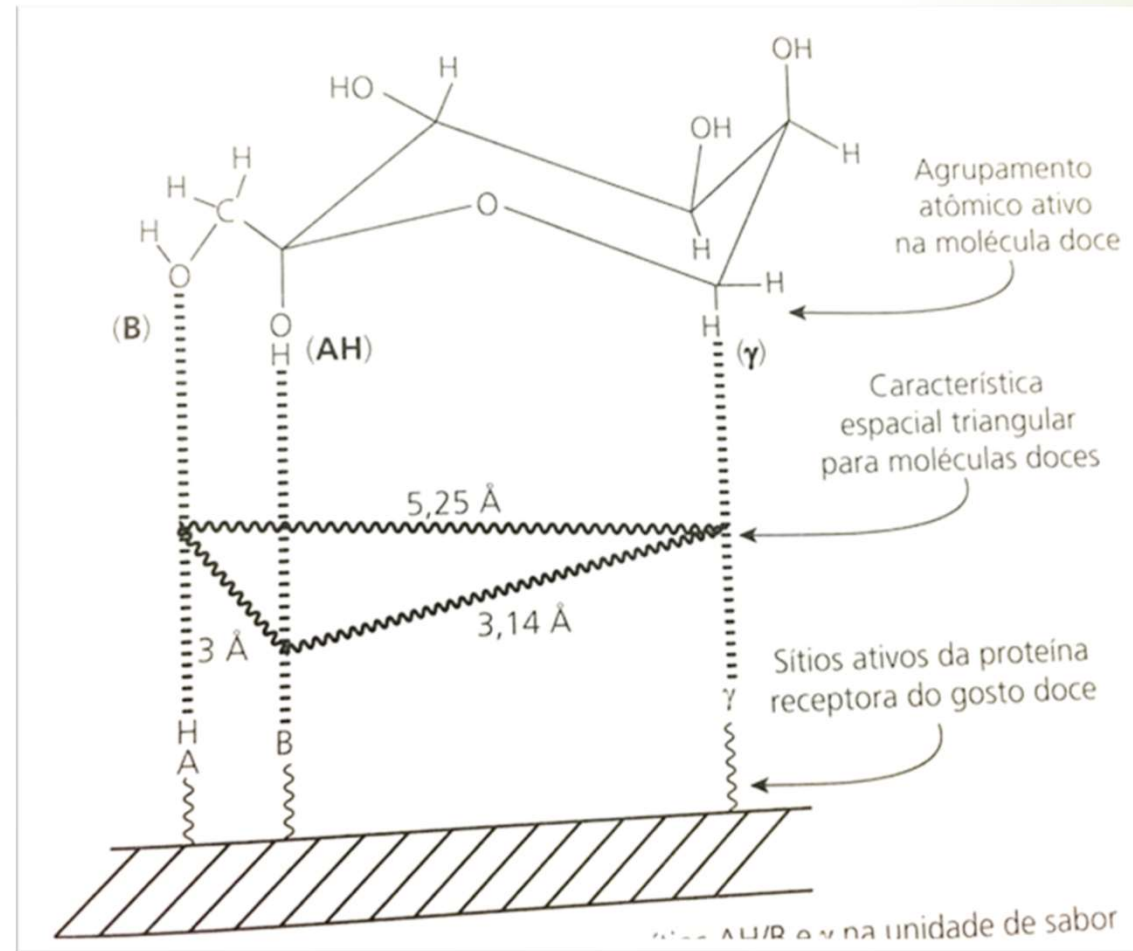
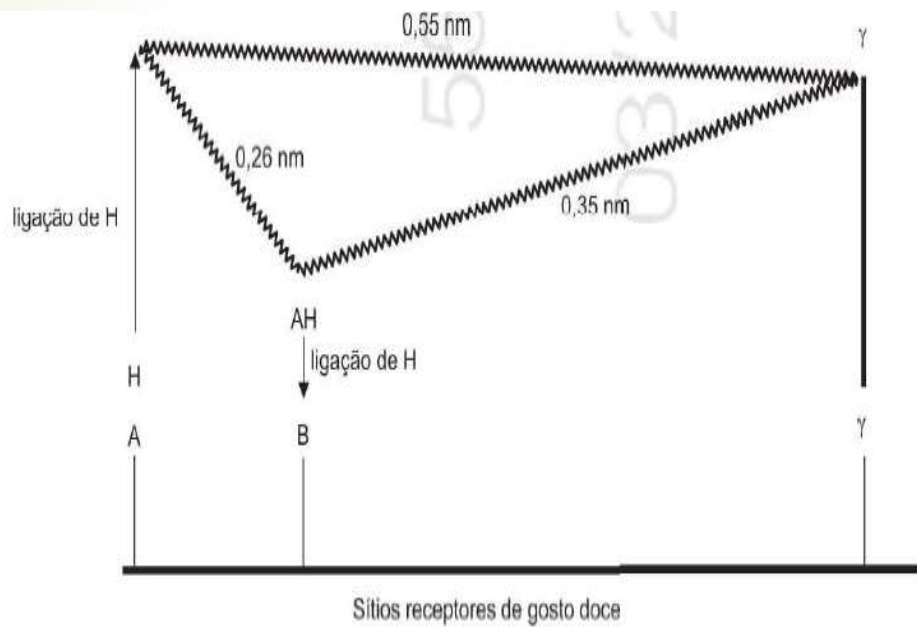
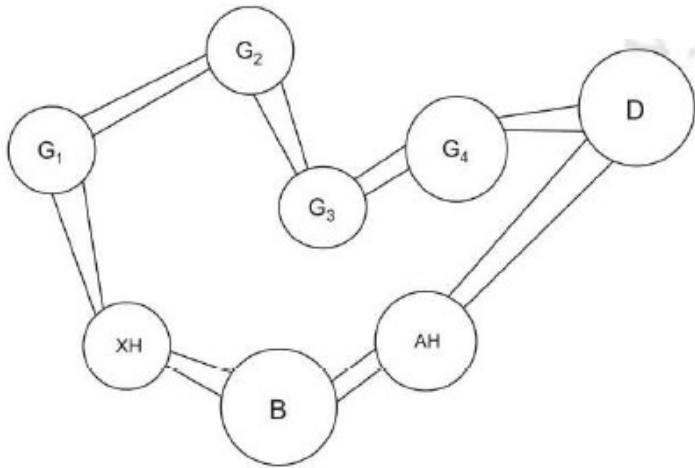


Tabela 9.2 Gosto das formas isoméricas L- e D- de aminoácidos.

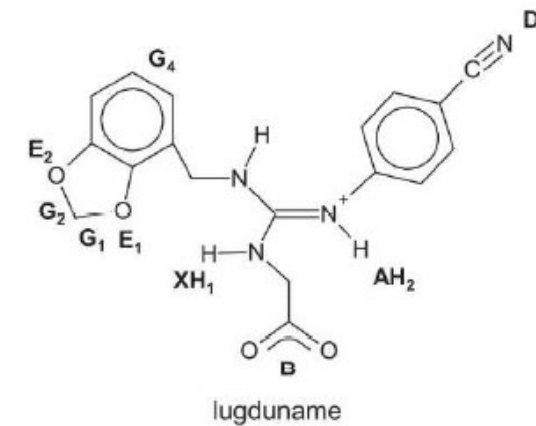
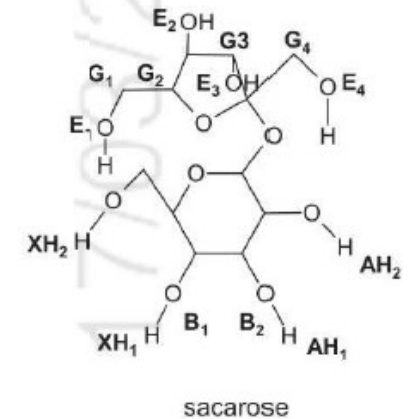
Aminoácido	Gosto do isômero D	Threshold (M)	Gosto do isômero L	Threshold (M)
alanina	doce	$1,12 \times 10^{-2}$	doce, <i>after taste</i> amargo	$1,62 \times 10^{-2}$
asparagina	doce	$9,77 \times 10^{-3}$	insípido a fracamente amargo	$1,62 \times 10^{-3}$
fenilalanina	doce, <i>after taste</i> amargo	$1,55 \times 10^{-3}$	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

Partindo da teoria **teoria AH-B- γ** , em 1996 Nofre e colaboradores propuseram um modelo muito mais complexo, conhecido como teoria de interação multiponto, composto por oito sítios fundamentais de interação (B, AH, XH, G1, G2, G3, G4 e D). Esse modelo apresenta uma máxima de 15 pontos de interação.



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

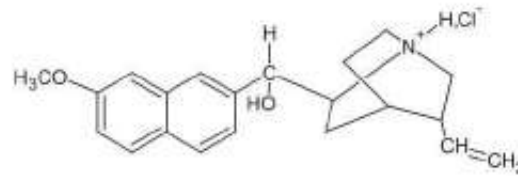


Gosto amargo

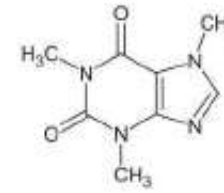
- A maioria dos consumidores apreciam o gosto doce, mas não o amargo;
- Em alguns alimentos, certo grau de amargor é esperado e desejado, como no chá, café, chocolate e outras bebidas.
- Assim como as substâncias que proporcionam gosto doce, os principais compostos presentes em alimentos com gosto amargo também apresentam estruturas químicas distintas diversas (aminoácidos, peptídeos, ésteres, lactonas, polifenóis, flavonoides metil xantinas e alguns sais;
- Assim, acredita-se que é necessária a presença de um grupo polar e outro hidrofóbico para que compostos apresentem gosto amargo;
- A percepção do gosto amargo varia muito entre indivíduos, indicando uma variação genética em humanos (ex. Sacarina que, dependendo do provador, é descrita como somente doce ou doce com leve amargo, ou ainda como doce com um forte amargo).

Estruturas químicas de diversos compostos com gosto amargo

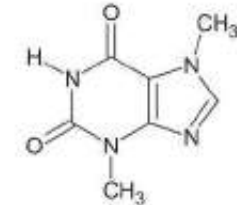
- **Quinino:** é utilizado como padrão para o gosto amargo (10 ppm);
- **Cafeína:** percepção rápida, porém com um *after taste* muito mais prolongado;
- **Teobromina:** presente no cacau tem gosto muito semelhante ao da cafeína.



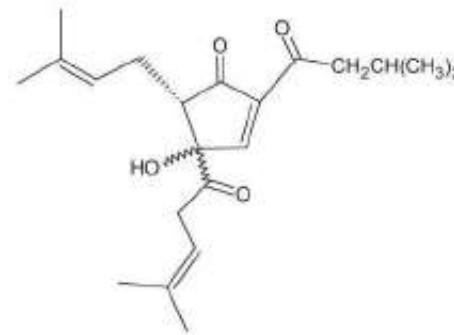
quinino



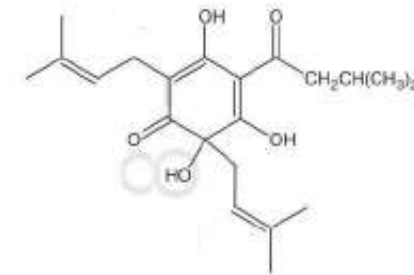
cafeína



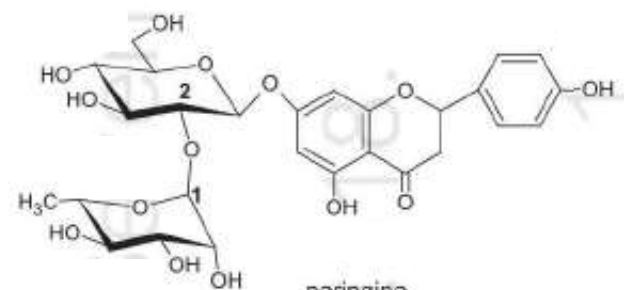
teobromina



isohumulones (*cis e trans*)



humulone



naringina

- Por outro lado, o gosto amargo é um problema na indústria de citrus, pois a ruptura física dos tricomas das frutas inicia a transformação bioquímica dos **precursores insípidos limonoides** não glicosilados em **limonina** não glicosilada que é amarga;
- Um teor acima de 6 ppm de limonina já causa um nível de amargor preocupante para laranja e seus produtos processados

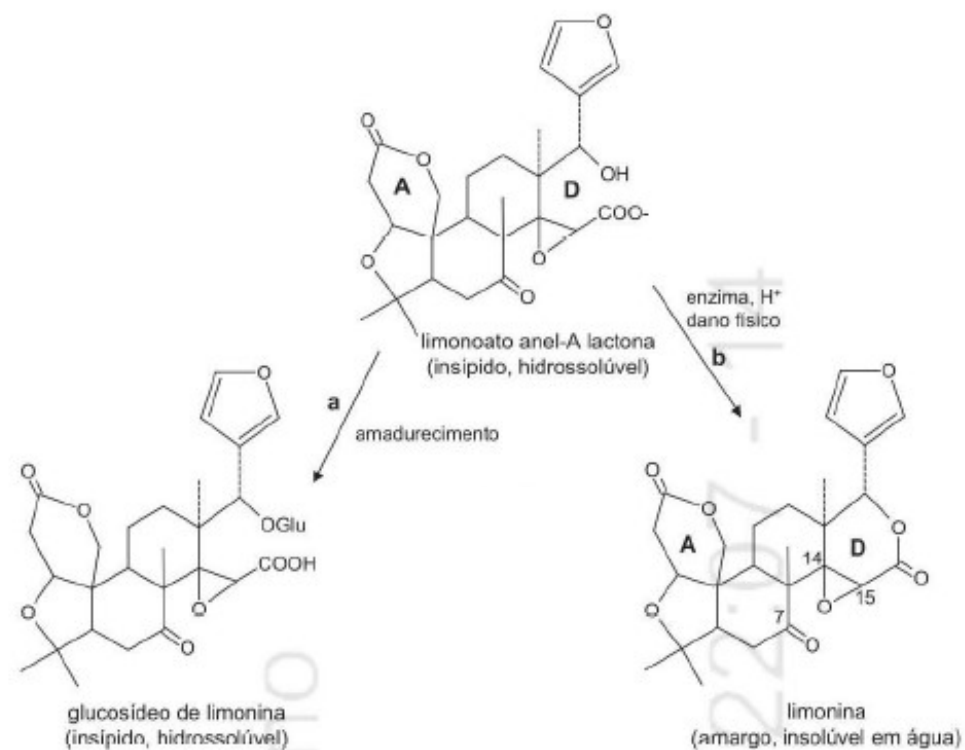


Figura 9.7 Transformações bioquímicas dos limonoides: (a) retirada natural do amargo pela enzima limonina glicosil transferase, e (b) limonina anel-D lactona hidrolase em pH ácido.

Gosto ácido

- O gosto ácido está restrito a uma classe de compostos, os ácidos;
- Porém, há diferentes descritores para esse gosto;
- 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 hidrogênio;
- As intensidades tanto do gosto ácido como da adstringência aumentam com a diminuição do pH.

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

Gosto salgado

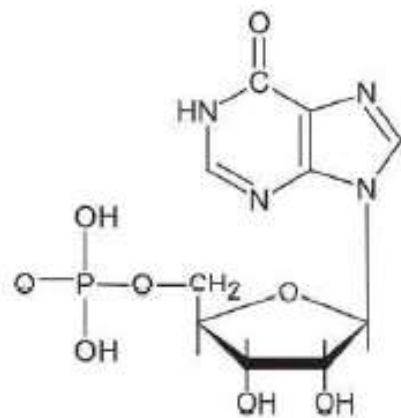
- Os sais apresentam gostos complexos, consistindo de uma mistura de percepções de salgado, doce, amargo e ácido;
- Por exemplo, uma solução de 1 mM de CaCl_2 é classificada como 35% amarga, 32% ácida, 29% doce e 4% salgada;
- Acredita-se que os cátions sejam responsáveis pelo gosto salgado e que os ânions modificam esse gosto.

Tabela 9.4 Percepção do gosto de diversos sais.

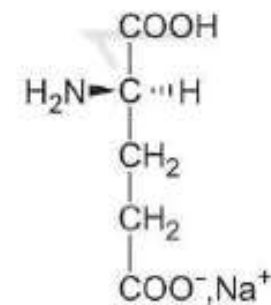
Sais	Gosto
LiCl , LiBr , LiI , NaNO_3 , NaCl , NaBr	salgado
KCl , KBr , NH_4I , CaCl_2	salgado e amargo
CsCl , CsBr , KI , Mg_2SO_4	amargo

Gosto umami

- A palavra vem do japonês e significa **delicioso**, ou seja, a habilidade de melhorar ou aumentar o sabor de alimentos;
- **L-glutamato monossódico** combinado com **ribonucleotídeos**, como **5'-inosina monofosfato (IMP)**, apresentam sinergismo (os únicos utilizados comercialmente).



5'-inosina-monofosfato
(IMP)



L-glutamato mono-sódico
(MSG)

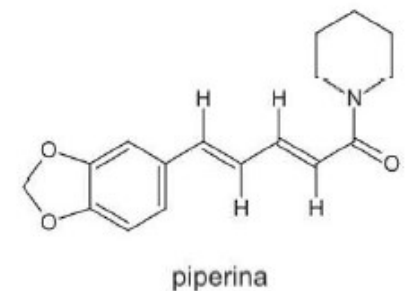
Figura 9.8 Estruturas químicas de compostos com gosto umami.

Percepções quinestéticas

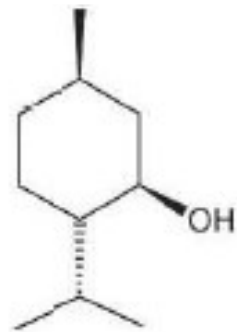
- As respostas quinestéticas resultam da irritação química e/ou física do sistema nervoso que detecta as sensações de calor, frio e dor;
- Do ponto de vista de sabor, as respostas quinestéticas são mais pronunciadas nos lábios, língua e região olfatória quando o estimulante é volátil;
- Em geral a percepção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

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



- Os efeitos da sensação de frescor estão comumente associados ao consumo de menta e hortelã, que apresentam mentol



(-)-mentol

AROMA

- Os compostos voláteis alcançam o epitélio olfatório por meio de dois caminhos: via ortonasal (quando inspiramos o ar externo) ou via retronasal (pela cavidade bucal);
- O aroma é considerada uma percepção complexa, pois mais de 7.500 compostos que contribuem para a percepção do aroma já foram identificados em alimentos;

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

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

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

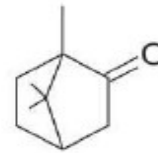
Tabela 9.8 Influência da isomeria na percepção e *threshold* de compostos de aroma.

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

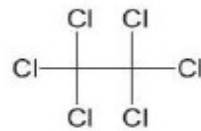
Estruturas químicas de compostos com aroma de cânfora



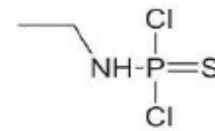
ciclo-octano



cânfora



hexacloroetano

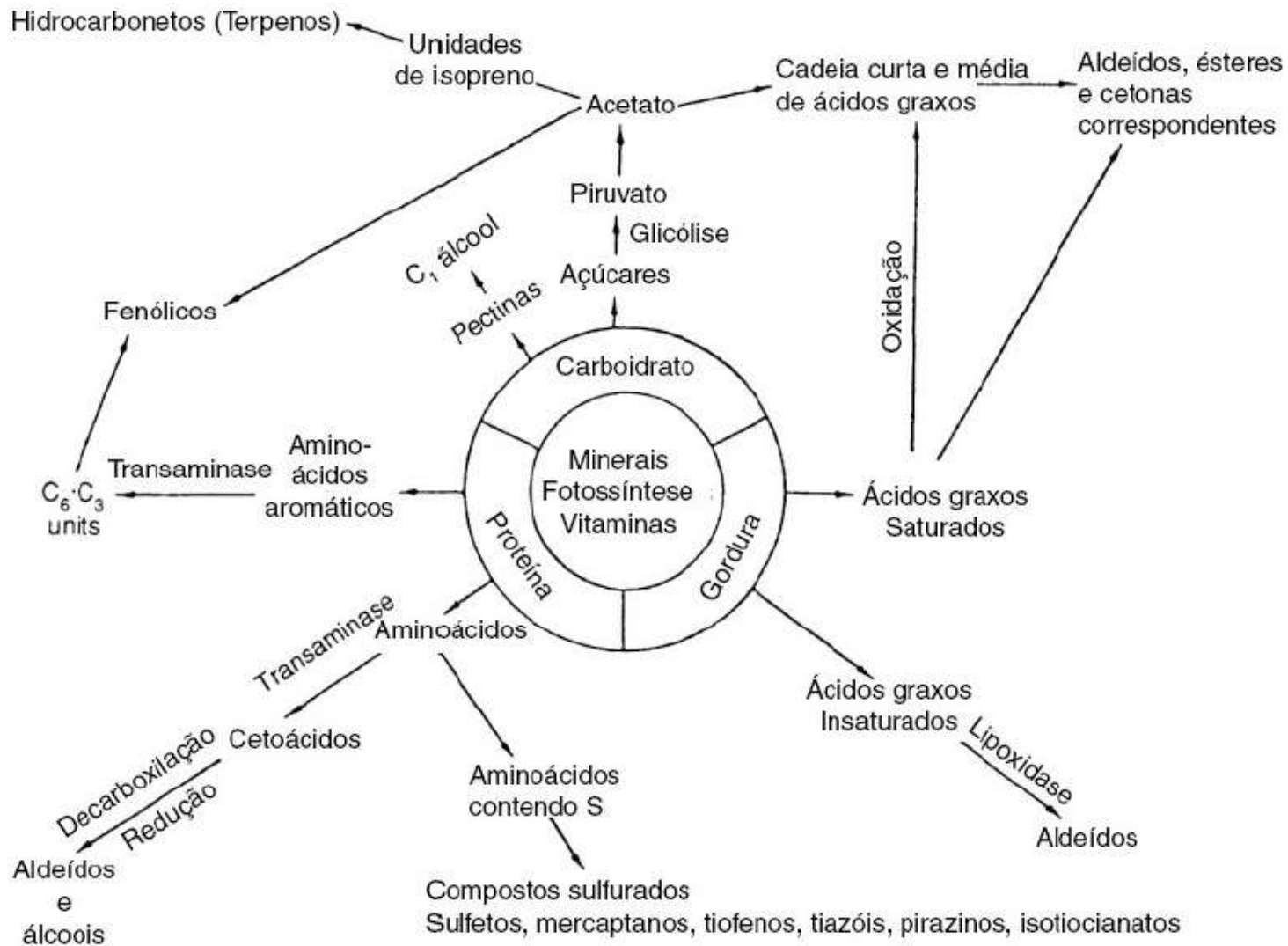


ácido dicloroetilamina
tiofosfórico

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

Formação de aroma volátil em frutas e vegetais



Uma das vias mais importantes é a produção de compostos voláteis a partir de lipídeos que ocorre por diferentes rotas

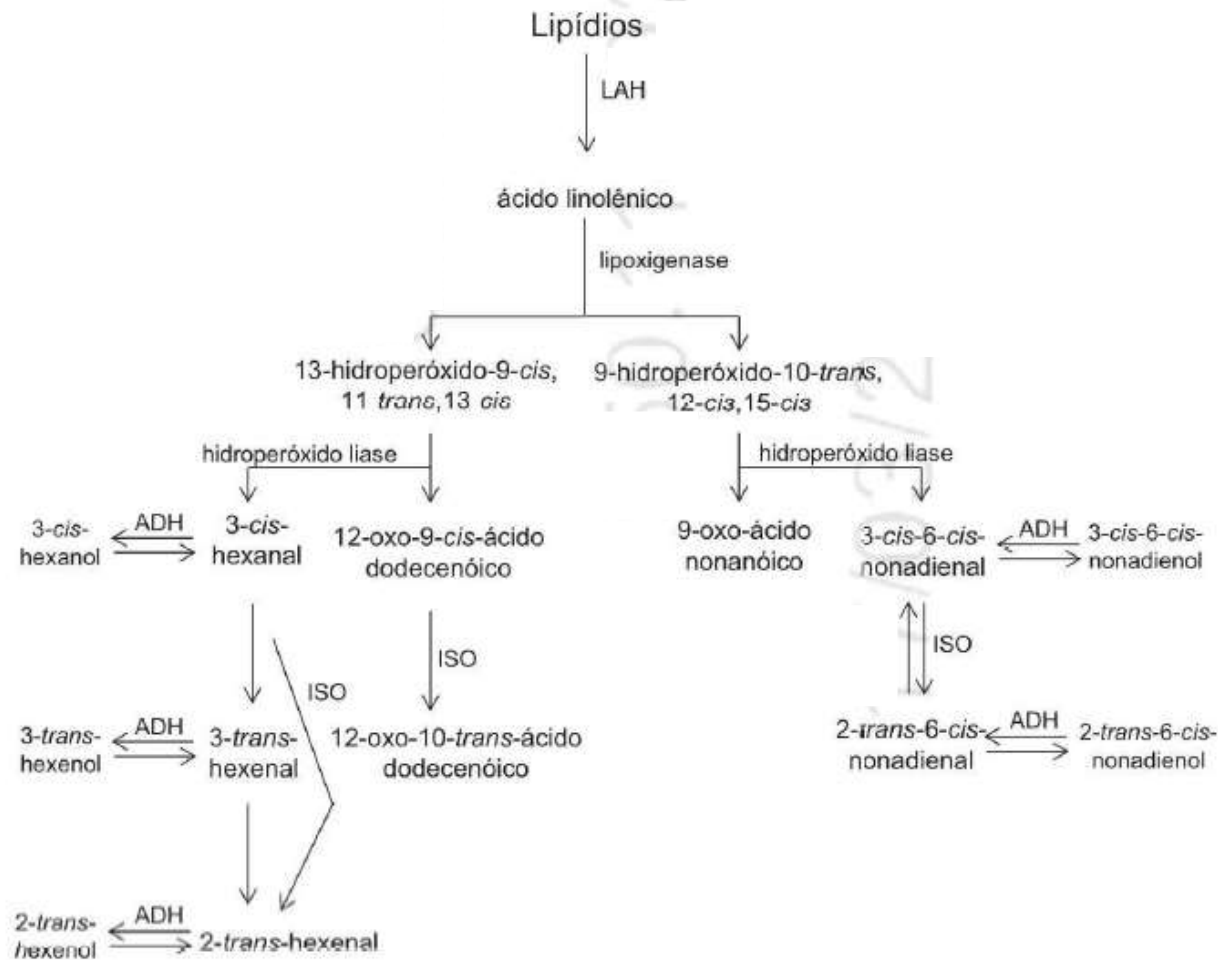


Figura 9.12 Rota biossintética da formação de compostos de aroma a partir de ácidos graxos com 18 carbonos. LAH: acil hidrolase lipolítica; ADH: álcool desidrogenase; ISO: *cis-trans* isomerases.

Durante o amadurecimento de muitas frutas, aminoácidos de cadeia ramifica como leucina e valina são transformados em aldeídos, alcoóis e ésteres ramificados

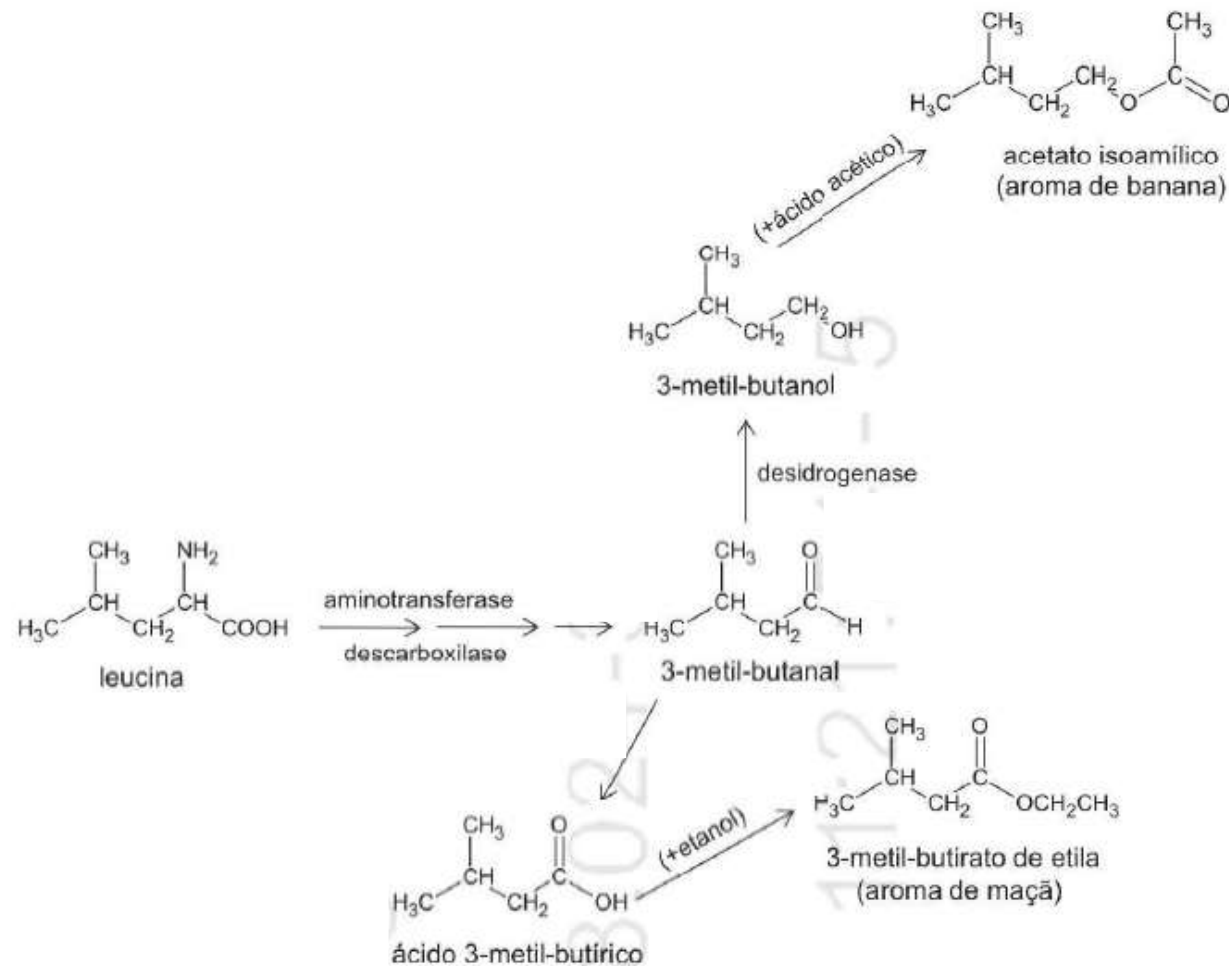


Figura 9.13 Conversão enzimática de leucina em compostos de aroma que ocorre durante amadurecimento de frutas.

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;
- Entretanto, o sabor final (sobretudo aroma) desenvolve-se durante a ruptura celular devido ao contato entre enzimas e substratos.

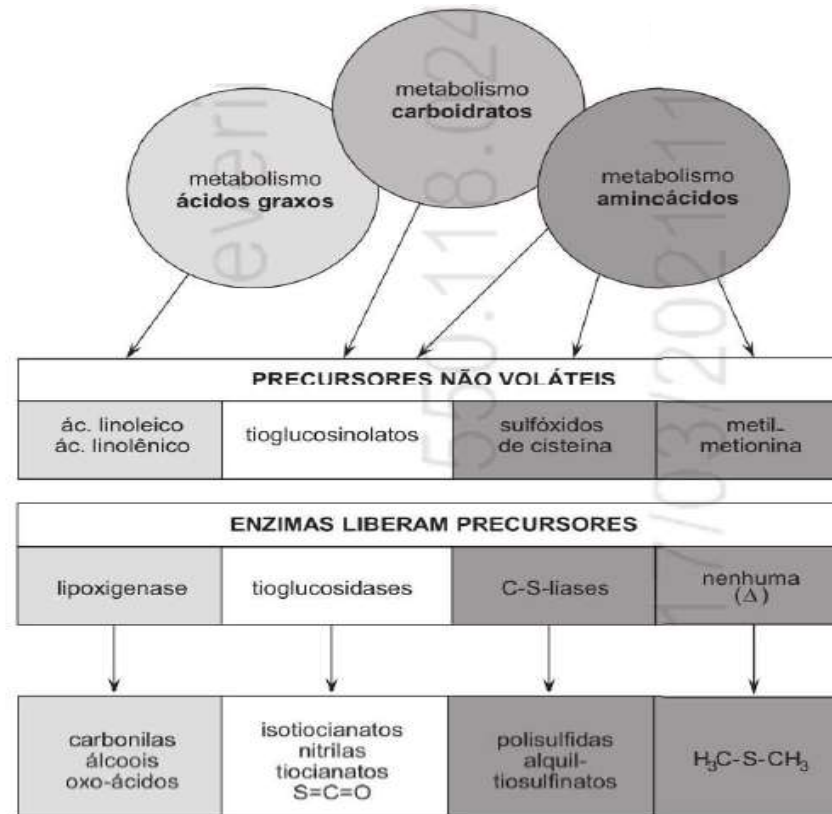
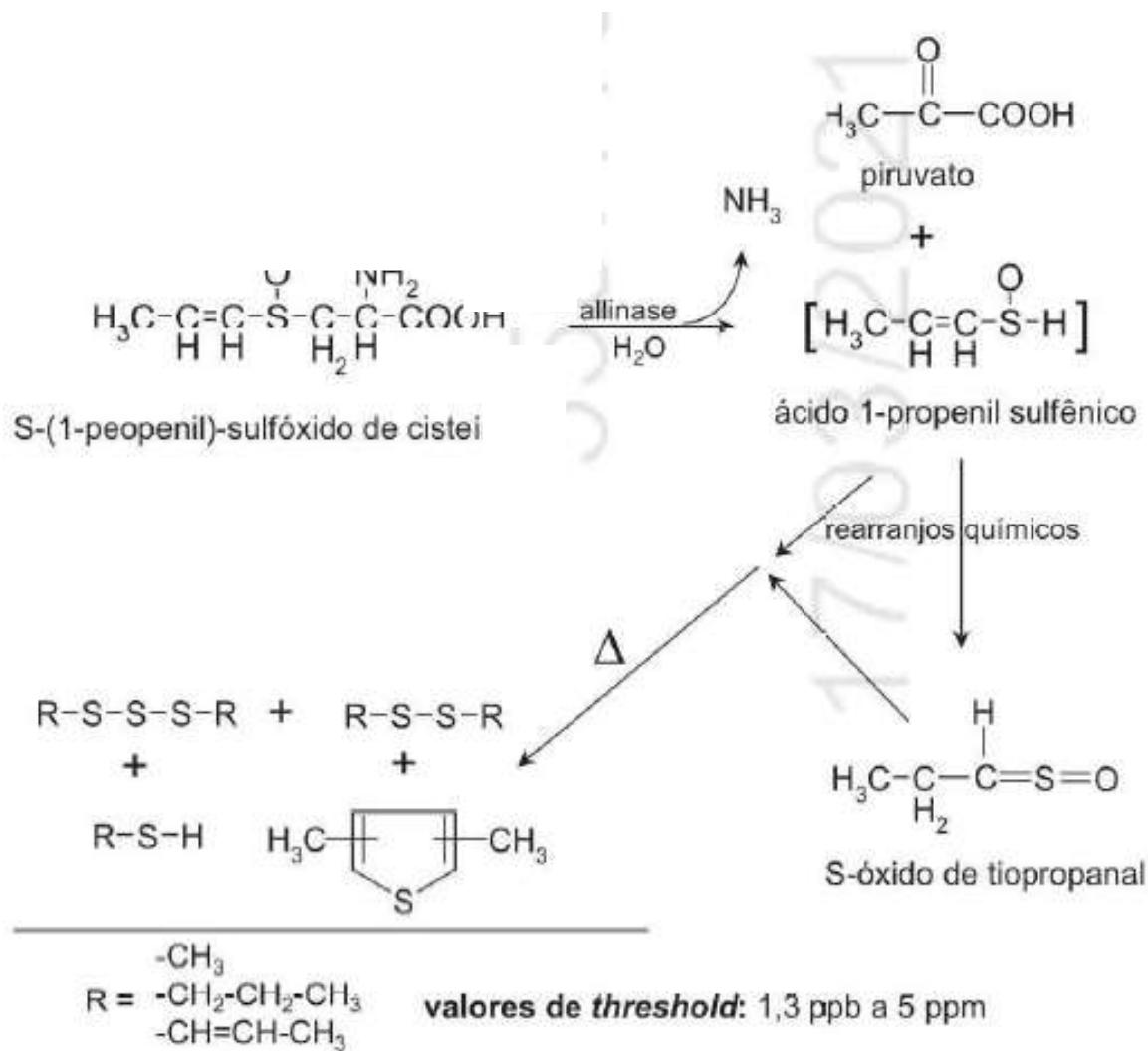


Figura 9.14 Esquema geral das vias de degradação responsáveis pela formação de compostos voláteis em vegetais.

Reações que envolvem a formação de aroma em cebola



Fermentação

- Uma variedade de aromas desejáveis em alimentos é formada via fermentação, como em molho, queijo, iogurte, pão, cerveja e vinho;
- Os aromas resultam do metabolismo primário de micro-organismos, como em bebida alcoólica, ou da atividade enzimática residual, como no desenvolvimento do aroma de queijo maturado.

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> subspecie <i>diacetylactis</i> , <i>S. thermophilus</i>	Ácido acético, diacetil, acetaldeído, etanol
Proteínas	<i>Lactococcus lactis</i> , <i>Saccharomyces</i> <i>cerevisiae</i> , <i>Saccharomyces carlsbergensis</i>	Peptídeos, aminoácidos, aminas, compostos sulfurados

Off-flavor em alimentos

Uma das razões mais comuns para o consumidor rejeitar um alimento é a presença de um aroma indesejável, temo mais conhecido como *off-flavor*;

◆ Contaminação ambiental

Clorofenóis (contaminação de desinfetantes e/ou sanitizantes) e **cloroanisóis** e, *off-flavor* quase sempre encontrados em alimentos. São responsáveis, respectivamente, pelo gosto de remédio/desinfetante/sabão e odor de bolor/mofo.

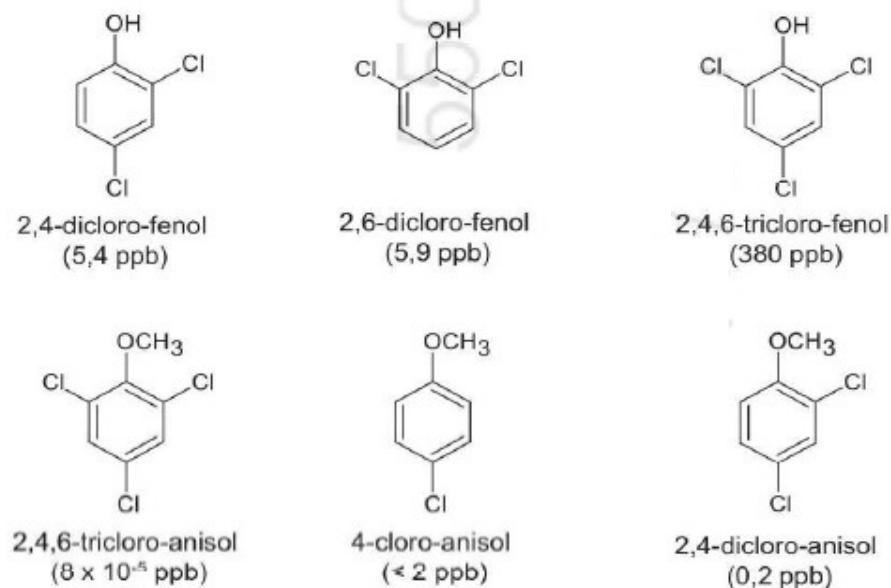


Figura 9.20 Clorofenóis e cloroanisóis, causadores de *off-flavor* em alimentos, e seus respectivos valores de *threshold* de odor em água.

◆ Contaminação decorrente de alterações químicas

- A oxidação lipídica é a fonte mais comum de *off-flavor* em alimentos armazenados, apresentando odores desagradáveis como papelão (suave), seboso ou gorduroso (moderado), metálico, de tinta, peixe (severo), feijão, sabão etc.;
- Os compostos responsáveis pelo *off-flavor* são formados a partir de produtos secundários da oxidação de lipídeos.

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

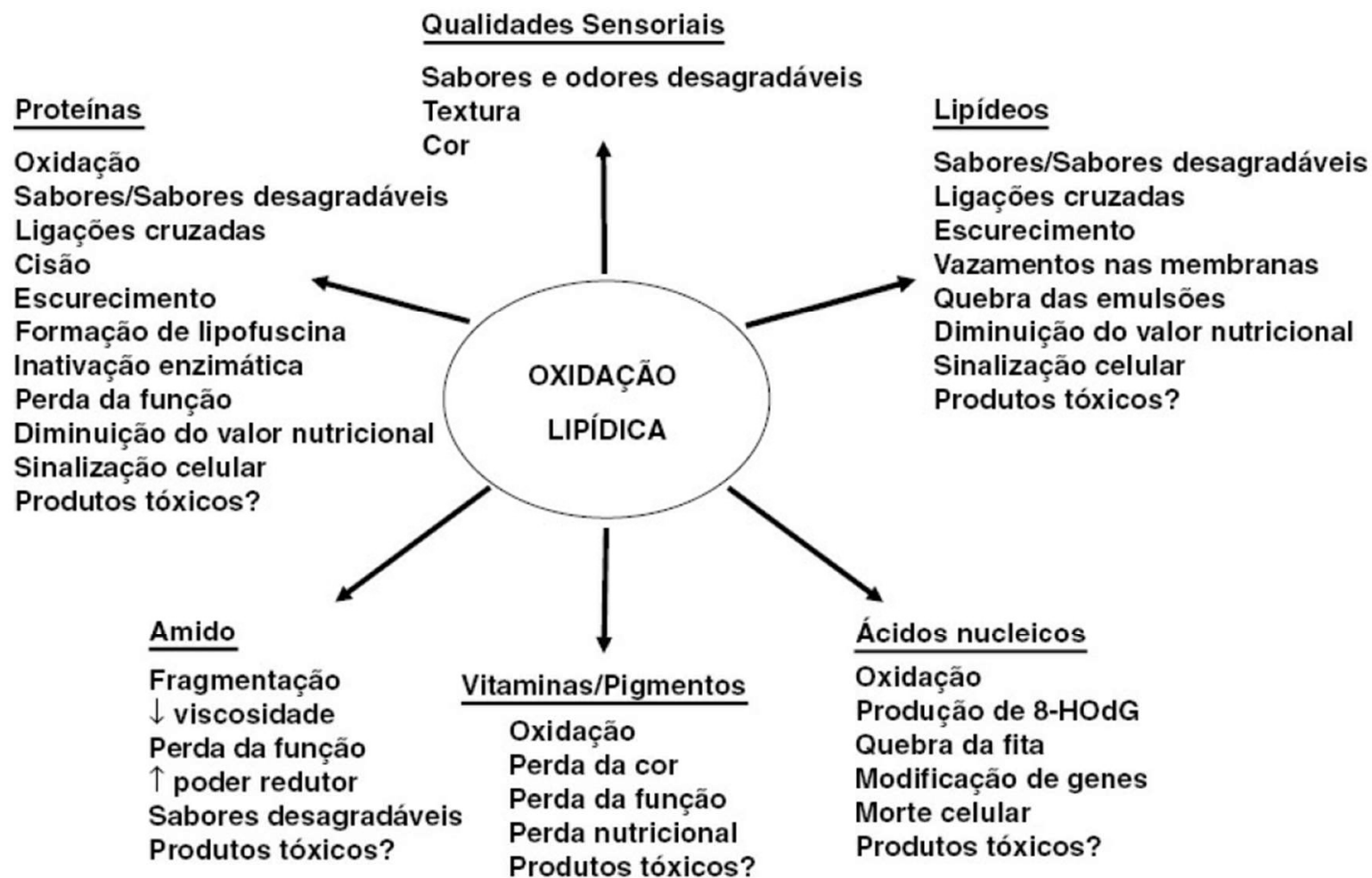


FIGURA 11.15 Conseqüências da oxidação lipídica relacionadas com as características sensoriais e às propriedades químicas dos alimentos.

◆ **Defeitos causados por reações enzimáticas**

- **As enzimas lipoxigenases são muito comuns em plantas, e como a soja contém quantidades substanciais dessa enzima;**
- ***Off-flavors* também podem ser formados por lipases que hidrolisam os triacilgliceróis, liberando ácidos graxos, que quando têm menos de 12 carbonos apresentam aroma indesejável.**

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

Vias gerais do metabolismo dos triglicerídeos e ácidos graxos do leite

Sabor lipolizado do leite

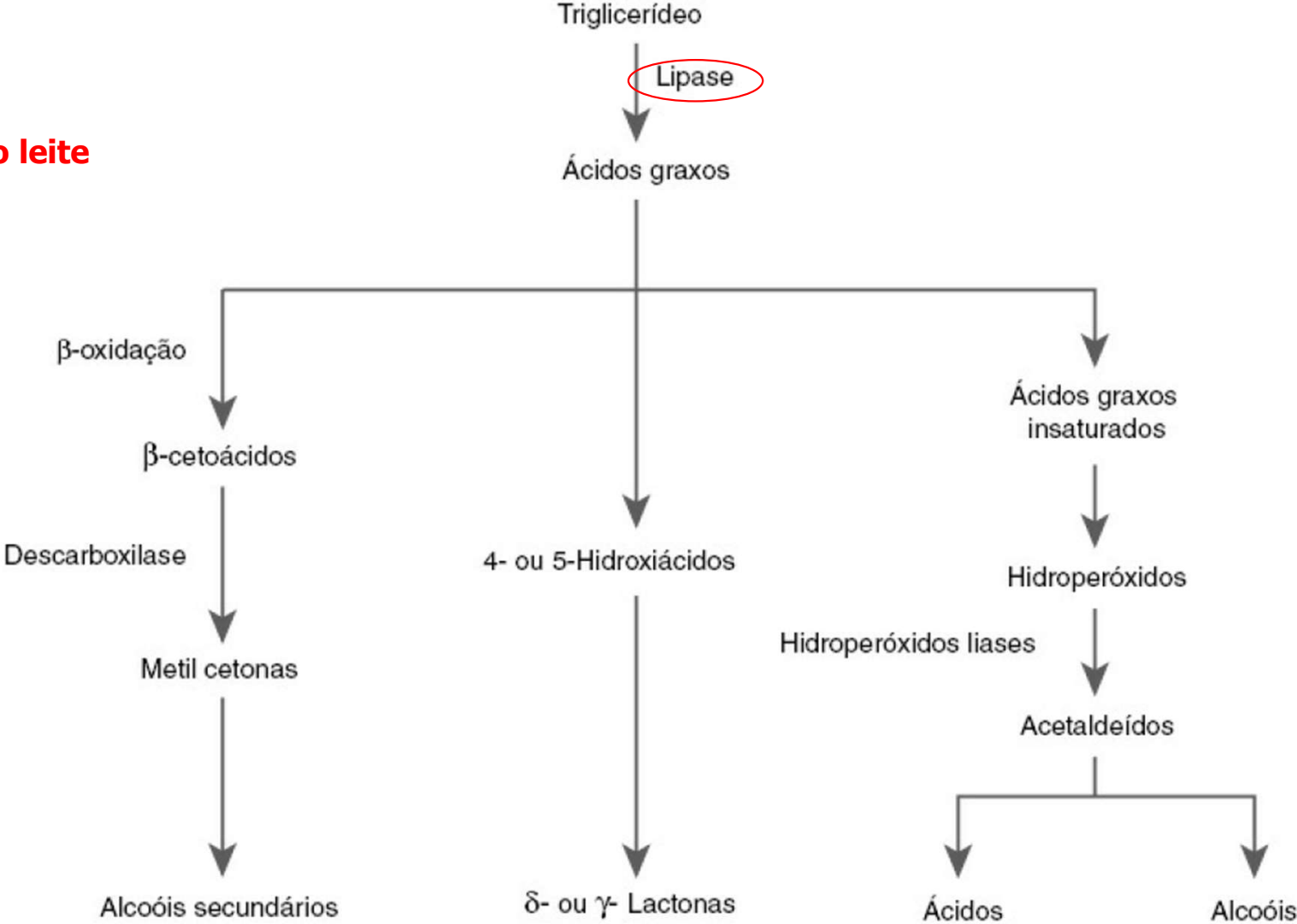
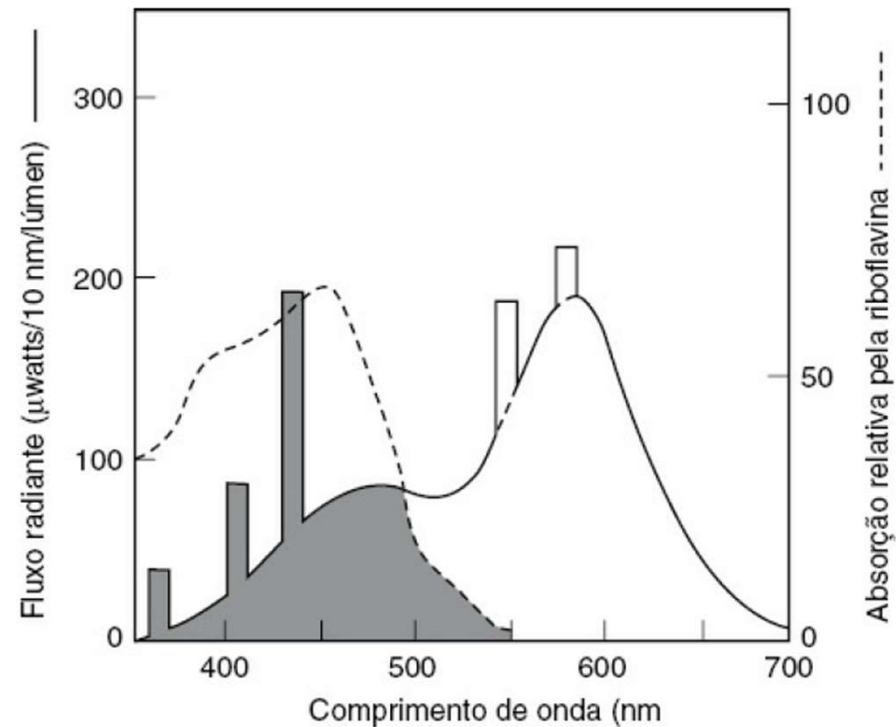


TABELA 12.2 Características do aroma e limiares sensoriais dos ácidos graxos livres voláteis

Composto	Características do aroma	Limiar (ppm)	Meio	Referências
Ácido acético	Vinagre, azedo, penetrante	22–100	Água	Patton (1964), Siek <i>et al.</i> (1971), Manning e Robinson (1973)
		0,12-7	Óleo	Patton (1964), Siek <i>et al.</i> (1971); Urbach <i>et al.</i> (1972); Reiners e Grosch (1998)
Ácido propanoico	Azedo, penetrante	20-40	Água	Amoore <i>et al.</i> (1968); Salo (1970)
Ácido butírico	Rançoso, de queijo, forte	0,3-6,8	Água	Patton (1964), Amoore <i>et al.</i> (1968); Siek <i>et al.</i> (1971); Baldwin <i>et al.</i> (1973)
		0,14–3	Óleo	Patton (1964), Siek <i>et al.</i> (1971); Urbach <i>et al.</i> (1972); Schieberle <i>et al.</i> (1993)
Ácido 2-metilpropanoico	De queijo, rançoso, de caramelo	0,05-8,1	Água	Salo (1970); Brennand (1989); Larsen e Poll (1992)
Ácido pentanoico	De queijo, azedo, de carne, de suor	1,1-6,5	Água	Amoore <i>et al.</i> (1968); Brennand (1989)
Ácido 2-metilbutanoico	De queijo, azedo, rançoso, de suor	0,07	Água	Brennand (1989)
		0,02	Óleo	Reiners e Grosch (1998)
Ácido hexanoico	De queijo, de cabra, forte	0,29–27	Água	Amoore <i>et al.</i> (1968); Siek <i>et al.</i> (1971); Baldwin <i>et al.</i> (1973); Buttery (1993)
		2,5–10	Óleo	Patton (1964); Siek <i>et al.</i> (1971); Urbach <i>et al.</i> (1972); Schieberle <i>et al.</i> (1993)
Ácido heptanoico	De queijo, de cabra, rançoso	0,28–10,4	Água	Amoore <i>et al.</i> (1968); Brennand (1989)
Ácido octanoico	De queijo, de suor	3–19	Água	Patton (1964); Amoore <i>et al.</i> (1968); Baldwin <i>et al.</i> (1973); Buttery (1993)
		10–350	Óleo	Patton (1964); Urbach <i>et al.</i> (1972)
Ácido nonanoico	Gorduroso, verde	2,4-8,8	Água	Amoore <i>et al.</i> (1968); Brennand (1989)
Ácido decanoico	De sabão, de cera	1,4–10	Água	Patton (1964); Amoore <i>et al.</i> (1968); Baldwin <i>et al.</i> (1973); Buttery (1993)
		5–200	Óleo	Patton (1964); Urbach <i>et al.</i> (1972)
Ácido dodecanoico	De sabão, metálico	2,2–16	Água	Brennand (1989)
		700	Óleo	Patton (1964); Siek <i>et al.</i> (1971); Urbach <i>et al.</i> (1972)

◆ **Defeitos causados no leite pela ação da vitamina e "luz branca"**

- O uso de luzes fluorescentes nos expositores comerciais de produtos lácteos é responsável pela deterioração do sabor e pela perda da qualidade nutritiva do leite;
- Quando exposta à luz, a riboflavina forma oxigênio singlete e ânions superóxido, a partir do oxigênio triplete.



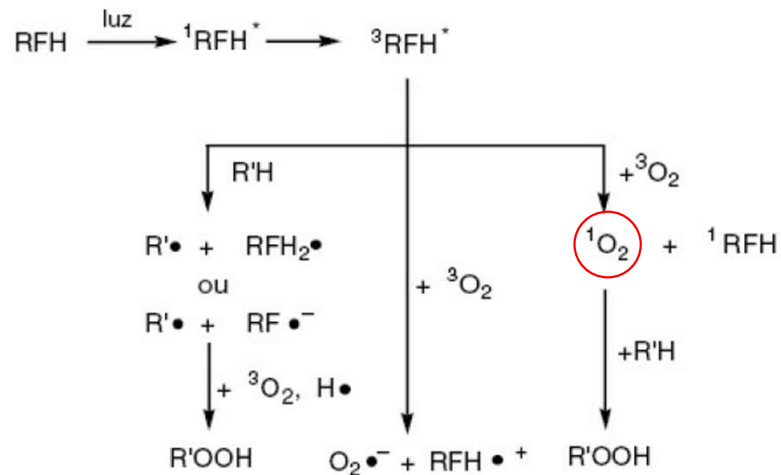


FIGURA 12.4 Fotossensibilização da riboflavina e os mecanismos de tipo I e tipo II. Choe *et al.* (2005).

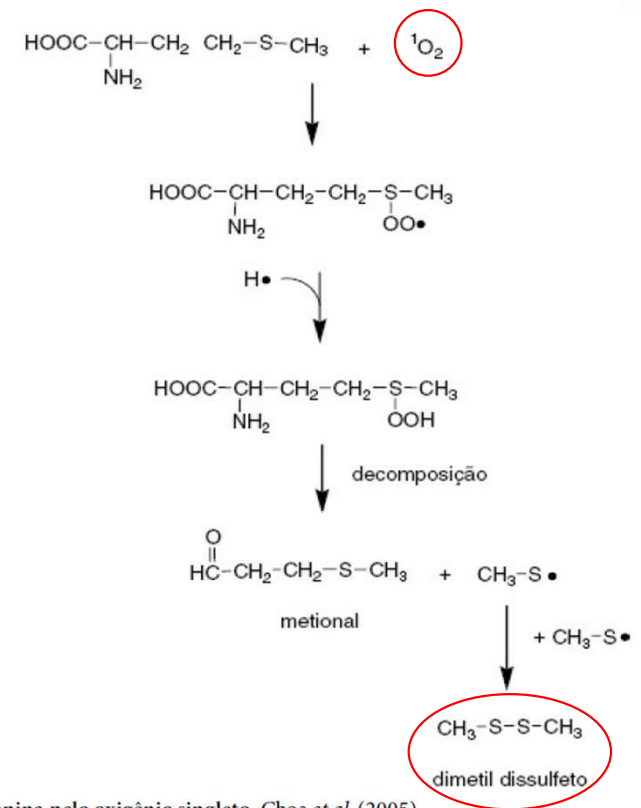
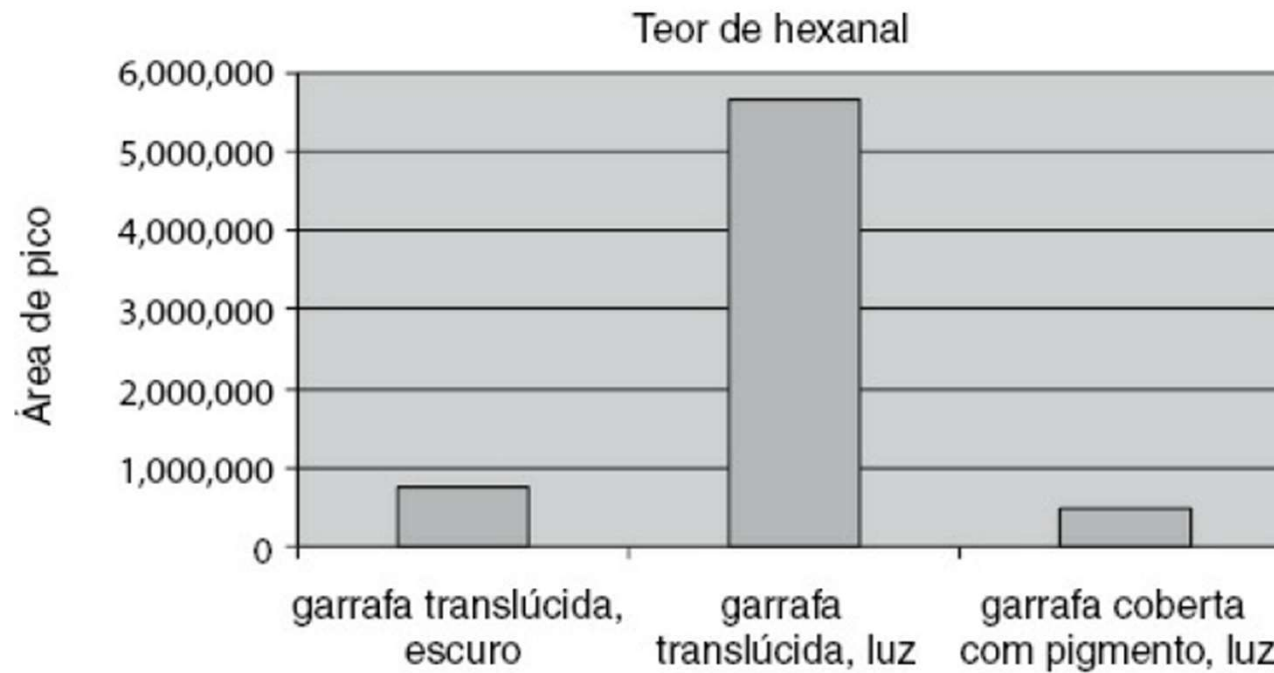


FIGURA 12.5 Oxidação da metionina pelo oxigênio singlete. Choe *et al.* (2005).

Teor de hexanal no leite armazenado em garrafas diferentes



Obrigado