

Diagnóstico de alteração sensorial em alimentos Perfil de voláteis por GC/MS

Joyce Borghetti Pitta
Pesquisadora do Cetea

Os alimentos e bebidas devem chegar à mesa do consumidor sem que haja qualquer alteração nos produtos, seja ela visual, de odor, de sabor ou textura. Essas alterações podem ter sua origem antes mesmo da fabricação do produto, ou seja, serem oriundas das próprias matérias-primas; também podem ser causadas por alguma falha ou contaminação durante o processamento, ou ainda durante as etapas de transporte, distribuição e estocagem, seja ela na fábrica, nos pontos de venda ou na casa do consumidor. As contaminações mais frequentes são do tipo microbiológica, acidental física ou química.

Toda a cadeia produtiva dos alimentos e bebidas deve ser monitorada e esses devem ser produzidos dentro do especificado nos guias de Boas Práticas. A garantia da segurança dos alimentos e bebidas é de suma importância para a saúde do consumidor e, portanto, nessa área estão estabelecidas diversas legislações que detalham os requisitos necessários para assegurar que cada segmento da cadeia produtiva cuide desses produtos enquanto estiverem sob seu controle.

Quando se fala do produto final, é preciso levar em consideração que a embalagem faz parte do conjunto. Ela apresenta diversas funções, e nesse contexto destaca-se a de proteger o produto de contaminações externas, preservando-o durante toda sua vida útil. Neste conceito, o material de embalagem deve ser cuidadosamente especificado para garantir sua compatibilidade com o produto e seu processamento e que não seja um veículo de contaminação, levando-se em conta que os materiais de embalagem não são totalmente inertes e podem transferir substâncias para o alimento. Deve-se garantir que as substâncias que porventura venham a migrar da embalagem para o alimento não ocasionem alterações nas características sensoriais, ou a incorporação de resíduos com potencial toxicológico que causem efeitos adversos à saúde. A perda de qualidade dos produtos afeta sua imagem, ocasionando rejeição por parte dos consumidores e reclamações comerciais entre fornecedores e produtores de alimentos e bebidas.

Esse fenômeno da migração pode ocorrer em todos os materiais de embalagem para contato com alimentos, podendo migrar aditivos, monômeros, oligômeros, resíduos de solventes de tintas de impressão ou de adesivos de laminação, componentes de vernizes e vedantes, entre outras substâncias, e essa migração pode ocorrer do material de embalagem diretamente para o produto ou para o seu espaço-livre e, na sequência, ocorrer a absorção pelo produto. Os alimentos e bebidas também não são inertes e apresentam matrizes complexas, o que pode influenciar nas interações embalagem-produto. Vale lembrar que as alterações sensoriais em produtos alimentícios não estão somente e isoladamente relacionadas com a migração de substâncias da embalagem, é possível inclusive que haja uma soma de fatores, que pode se iniciar na má qualidade dos ingredientes e se somar a outros desvios durante toda a cadeia produtiva até o seu consumo.

A maioria das substâncias relacionadas com alteração sensorial em alimentos são voláteis; são facilmente extraídas do produto por aquecimento e identificadas por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas – GC/MS. Em alguns casos é necessário que essa análise instrumental seja combinada a análises sensoriais, de odor ou com a utilização de simulantes de alimentos e, dependendo da aparência e odor do produto ou mesmo se há estufamento da embalagem, recomenda-se também que sejam realizadas avaliações microbiológicas e a determinação da composição gasosa do espaço-livre (quantificação dos gases N₂, O₂, H₂ e CO₂). Além dos voláteis, também é possível que o problema de odor/sabor estranho esteja relacionado com a presença de compostos de baixa volatilidade, que requerem para sua detecção uma extração com solvente e análise por cromatografia líquida.

Comumente nas avaliações por GC/MS são analisados um produto “padrão” acondicionado na embalagem final, de um lote que não tenha apresentado problema, ou mesmo um produto recém-fabricado retirado diretamente da máquina, para que se conheça os voláteis característicos do alimento. Posteriormente, é avaliado o produto “problema” que apresenta a alteração sensorial, e nessa etapa são identificados os voláteis que diferem do que é típico daquele produto. E por fim, é analisada a embalagem sem uso, preferencialmente do mesmo lote utilizado no acondicionamento do alimento que apresentou a alteração, a fim de verificar se os contaminantes identificados provêm do material de embalagem. Em alguns casos, não somente a embalagem final é analisada, mas também os diversos insumos utilizados na confecção da embalagem ou no processo (ex. óleos de compressores, sanitizantes, etc.).

Uma quantidade conhecida da amostra (em massa, área ou volume) é colocada em frasco de vidro, o qual é hermeticamente fechado. O frasco é aquecido em um analisador de espaço-livre automático, por um determinado tempo e temperatura e, na sequência, uma alíquota do espaço-livre do frasco é injetada automaticamente no GC/MS, operando em condições preestabelecidas. Para identificação das substâncias, os espectros obtidos na análise são então comparados com uma biblioteca de espectros de massa de padrões *NIST* acoplada ao equipamento – *National Institute Standards and Technology – Mass Spectra Database*. Após a identificação dos voláteis, caso haja necessidade, é possível fazer a confirmação e a quantificação de determinada substância, através de curva de calibração utilizando um padrão analítico. O aquecimento do frasco pode ser realizado também em estufa ou em banho e a injeção pode ser manual, quando não se dispõe de um amostrador automático.

Pode-se também analisar diretamente os voláteis do espaço-livre de embalagens (fechadas e contendo produto), amostrando-se o ar do espaço-livre através de septo aplicado na embalagem e com auxílio de seringa à prova de gás, à temperatura ambiente ou mesmo após aquecimento. São realizadas pelo menos três determinações para cada amostra para a garantia dos resultados.

Em alguns casos, as substâncias causadoras da alteração sensorial podem estar presentes em quantidades muito pequenas; elas são percebidas sensorialmente, porém não são identificadas conclusivamente quando utilizada técnica de espaço-livre estático (destilação direta dos voláteis por aquecimento) e, para aumentar a sensibilidade e a possibilidade de identificação destas substâncias, técnicas para concentração de voláteis do espaço-livre são aplicadas, como por exemplo a microextração em fase sólida (SPME). Nesta técnica, uma fibra de sílica fundida recoberta por uma fase estacionária é exposta no espaço-livre da embalagem ou parcialmente mergulhada no produto para a adsorção dos compostos e, após o tempo definido, a fibra é introduzida no injetor aquecido do cromatógrafo a gás para a dessorção dos voláteis e análise/identificação por GC/MS.

Os diagnósticos de alteração sensorial em alimentos e bebidas são os mais variados. Um dos problemas mais comuns é a identificação de solventes residuais em produtos acondicionados em embalagens impressas. Chocolates em geral e produtos que contenham chocolate ou que apresentem alto teor de gordura são muito suscetíveis à absorção de solventes de tintas de impressão como etanol, isopropanol, acetato de etila, entre outros. Esse tipo de problema pode estar relacionado com alguma falha ou mesmo alguma alteração do processo de produção da embalagem, especialmente na etapa de secagem da impressão e aplicação de verniz, ou a alguma troca de insumo ou fornecedor.

Outro exemplo bastante comum está relacionado à rancidez de produtos como biscoitos salgados, salgadinhos à base de milho, torradas, cereais e até em leite em pó integral. Para o diagnóstico desse tipo de alteração sensorial, na avaliação do produto problema é identificada uma série de aldeídos voláteis, que não fazem parte do perfil dos produtos padrão e nem das embalagens sem uso. De acordo com a literatura, esses compostos, em especial o hexanal, que geralmente é identificado como principal pico, são formados a partir da oxidação de ácidos graxos. Neste caso, todo o processo de produção do produto deve ser investigado, bem como a qualidade/validade das gorduras adicionadas e questões de acondicionamento das matérias-primas e dos produtos prontos, a fim de identificar quais são os fatores que levam esses produtos a um envelhecimento acelerado com a perda das características originais de odor e sabor.

Produtos que contêm sorbato, principalmente queijos, podem apresentar alterações sensoriais bastante intensas, relatadas como forte odor/sabor “químico”, acompanhadas pelo estufamento das embalagens. A substância responsável por essa alteração é o composto volátil 1,3-pentadieno, e sua origem está relacionada com a degradação do ácido sórbico utilizado como conservante nos produtos. Essa degradação ocorre na presença de fungos resistentes ao sorbato, provocando a descarboxilação do ácido sórbico e a formação do 1,3-pentadieno e CO₂. Este

composto tem um forte odor de querosene/gasolina e é frequentemente associado à embalagem; no entanto, estudos comprovam a sua origem pela contaminação microbiana em produtos que utilizam o sorbato como conservante e, nesse caso, recomenda-se avaliar o processamento para identificar possíveis pontos de contaminação e a realização de análises microbiológicas no produto.

A determinação do problema tem relação direta com o tipo de produto, natureza química do contaminante, concentração do contaminante, disponibilidade de amostras, entre outros fatores, e, em alguns casos, faz-se necessária a realização de outras análises em paralelo. No entanto, a utilização da técnica de cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas – GC/MS se mostra bastante efetiva para o diagnóstico de alteração sensorial, elucidando problemas distintos que venham a ocorrer durante toda a cadeia de produção de alimentos e bebidas.