

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS

**COMPOSIÇÃO DE VOLÁTEIS E AROMA DE SALAMES NACIONAIS  
TIPOS ITALIANO E MILANO**

**Roger Wagner**

Farmacêutico Bioquímico

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Regina Bueno Franco**

Orientadora

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Alimentos.

Campinas  
2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

W125c Wagner, Roger  
Composição de voláteis e aroma de salames nacionais tipos Italiano e Milano / Roger Wagner. -- Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Maria Regina Bueno Franco  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Salames. 2. Aroma. 3. Olfatometria. 4. Análise sensorial.  
5. Quimioterapia. I. Franco, Maria Regina Bueno. II. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Titulo em inglês: Volatile composition and flavour of Italian and Milan types dry fermented sausages produced in Brazil

Palavras-chave em inglês (Keywords): Fermented sausage, Aroma, Olfactometry, Sensory analysis, Chemometric

Titulação: Doutor em Ciências de Alimentos

Banca examinadora: Maria Regina Bueno Franco

Deborah dos Santos Garruti

Deborah Helena Markowicz Bastos

Delia Rodriguez-Amaya

Helena Teixeira Godoy

João Bosco Faria

Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva

Nelcindo Nascimento Terra

Programa de Pós Graduação: Programa em Ciência de Alimentos

## **Banca Examinadora**

---

**Dr<sup>a</sup> Deborah dos Santos Garruti**

Membro

---

**Dr<sup>a</sup> Deborah Helena Markowicz Bastos**

Membro

---

**Dr<sup>a</sup>. Delia Rodriguez-Amaya**

Membro

---

**Dr<sup>a</sup> Helena Teixeira Godoy**

Membro

---

**Dr. João Bosco Faria**

Membro

---

**Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva**

Membro

---

**Dr<sup>a</sup>. Maria Regina Bueno Franco**

Orientadora

---

**Dr. Nelcindo Nascimento Terra**

Membro

“...Que eu jamais me esqueça que Deus me ama infinitamente, que um pequeno grão de alegria e esperança dentro de cada um é capaz de mudar e transformar qualquer coisa, pois.... a vida é construída nos sonhos e concretizada no amor!”

Francisco Cândido Xavier

Aos meus pais Décio e Arlete,  
ao meu irmão Michel,  
à minha futura esposa Daniela,  
às queridas Biara e Nara,  
dedico.



## **Agradecimentos**

À Deus, por ter me guiado nesta jornada.

Ao CNPq, pela bolsa de doutorado concedida.

À professora Dr<sup>a</sup>. Maria Regina Bueno Franco, que orientou brilhantemente este trabalho, ensinando detalhadamente todas as etapas da pesquisa do aroma/sabor de alimentos. Além disso, posso dizer que foi mais do que orientadora, foi também amiga e um exemplo de profissional (guardarei para sempre os seus ensinamentos).

À Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida A. P. da Silva, pela co-orientação deste trabalho e por abrir as portas de seu laboratório para serem realizadas as análises sensoriais desta pesquisa.

Aos os membros da banca examinadora, pela atenção e pertinentes correções.

Aos professores do Laboratório de Análise de Alimentos Dr<sup>a</sup> Helena Teixeira Godoy e Dr. Marcelo A. Prado, pela amizade, apoio e incentivo a pesquisa.

Aos professores, Dr. Roy Bruns, Dr<sup>a</sup>. Maria Isabel Rodrigues e Dr<sup>a</sup> Márcia Ferreira, por terem auxiliado no “mundo multivariado”.

Aos amigos Cristina Ferreira Boccato e Jorge, que sempre foram muito atenciosos e carinhosos comigo.

Aos julgadores, que disponibilizaram o seu tempo precioso a se dedicar as análises.

Aos colegas do Laboratório de Análise de Alimentos, Elizete, Neiva, Betânia, Natália, Juliana, Rodrigo, Paulo, Scherer, Cláudia, Elede, Carol, Ciça, Rogéria, Merenice, Stanis, Adrinaa, Vivi, Nano, Gi e a todos os demais, pela troca de experiências, confraternizações e apoio.

Às carotenoidetes Lísia, Cíntia, Michele, Gi, Nati, Aline e Rose, pela amizade e coleguismo.

Aos colegas do Bioaromas CD, Fábio, Juliano, Manola, Mário, Xispita, Angélica, Mari e Rô, pelas trocas de conhecimentos e momentos de descontração.

Aos amigos Camila, Samanta, Beto e Zé Roberto, pela troca de experiência.

Às amigas Dona Nice e Lia, pela imprescindível ajuda que dispuseram na utilização do Laboratório de Análise Sensorial.

Aos meus grandes amigos e companheiros de república Cedenir, Cristiano, Fabiane, Éder e Fábio, pela parceria, apoio e incentivo.

Aos amigos Zé e Carol, pelos momentos de lazer compartilhados.

Aos professores Dr<sup>a</sup> Leadir L. Fries, Dr. Nelcindo N. Terra e Dr. Ernesto Kubota (UFSM), pela oportunidade que me deram de ingressar na pesquisa científica.

Ao amigo Seu Rubens, por ter tornado as reuniões de trabalho mais divertidas.

Aos meus pais, Décio e Arlete Wagner e ao meu irmão Michel, pelo amor, carinho, afeto e apoio.

À minha noiva Daniela, pelo amor, compreensão e cumplicidade neste longo período ao qual ficamos distantes.

À minha Sogra Nara e a Bibi, por agüentarem o “Tio Roger”.

E... à todas as pessoas, que de uma forma ou de outra, contribuíram para a execução deste trabalho.

## ÍNDICE GERAL

<b>RESUMO GERAL</b> .....	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>3</b>
<b>INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	<b>5</b>
<b>1 - Capítulo 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: IDENTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES VOLÁTEIS IMPORTANTES PARA O AROMA DE SALAMES TIPOS ITALIANO E MILANO POR CG-EM E CG-OLFATOMETRIA</b> .....	<b>7</b>
1.1 - SALAME .....	8
1.1.1 - Definição e características .....	8
1.1.2 - Matérias-primas, aditivos e processo de fabricação do salame.....	9
1.1.2.1 - Matérias-primas .....	9
1.1.2.2 - Sal .....	10
1.1.2.3 - Agentes de cura .....	11
1.1.2.4 - Antioxidantes.....	11
1.1.2.5 - Condimentos .....	12
1.1.2.6 - Açúcares utilizados para a acidificação do salame.....	12
1.1.2.7 - Culturas <i>starter</i> .....	12
1.1.2.8 - Bolores e leveduras .....	13
1.1.2.9 - Processo de fabricação.....	14
1.2 - PESQUISA DOS COMPONENTES DO AROMA .....	16
1.2.1 - Métodos de isolamento dos compostos voláteis .....	17
1.2.2 - Composição e identificação dos compostos voláteis .....	20
1.2.3 - Análise sensorial .....	22
1.2.3.1 - Análise Descritiva Quantitativa .....	22
1.2.3.2 - Teste de Aceitação .....	23
1.2.3.3 - Técnicas CG-Olfatométricas .....	24
1.2.4 - Ferramentas estatísticas aplicadas à otimização de experimentos e interpretação de dados químicos e sensoriais .....	27
1.2.5 - Compostos voláteis dos salames .....	28
1.3 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	33
<b>2 - Capítulo 2. OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE HEADSPACE DINÂMICO POR SUCCÃO PARA O ISOLAMENTO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DE SALAME</b> .....	<b>45</b>

RESUMO.....	46
2.1 - INTRODUÇÃO.....	47
2.2 - MATERIAL E MÉTODOS .....	48
2.2.1 - Matéria-prima e preparo das amostras .....	48
2.2.2 - Isolamento dos compostos voláteis.....	49
2.2.3 - Escolha do solvente para a eluição dos compostos voláteis .....	50
2.2.4 - Otimização das condições de isolamento dos compostos voláteis.....	50
2.2.5 - Análise sensorial .....	51
2.2.5.1 - Seleção dos julgadores do aroma dos isolados de salame .....	51
2.2.5.2 - Análise do aroma dos isolados de salame.....	51
2.2.6 - Análise dos isolados por cromatografia gasosa .....	52
2.2.7 - Análises estatísticas .....	53
2.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	53
2.3.1 - Seleção dos julgadores .....	53
2.3.2 - Otimização das condições de isolamento dos voláteis .....	53
2.3.2.1 - Escolha do solvente para eluição dos compostos voláteis .....	53
2.3.2.2 - Otimização das condições de captura dos voláteis do <i>headspace</i> de salame .....	55
2.4 - CONCLUSÕES.....	60
2.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	60

### **3 - Capítulo 3. OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DE SALAME POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME) .....**

RESUMO .....	66
3.1 - INTRODUÇÃO.....	67
3.2 - MATERIAL E MÉTODOS .....	69
3.2.1 - Material.....	69
3.2.1 - Preparo da amostra e procedimento de extração .....	69
3.2.2 - Delineamento experimental.....	69
3.2.3 - Análise instrumental dos extratos de salame .....	70
3.2.4 - Análise sensorial dos extratos de salame por SPME.....	71
3.2.5 - Análises estatísticas .....	72
3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	72
3.3.1 - Otimização do método de microextração em fase sólida através da análise sensorial .....	72

3.3.3 - Interpretação dos fatores tempo e temperatura de extração pela Metodologia de Superfície de Resposta .....	76
3.4 - CONCLUSÕES.....	78
3.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	78
<b>4 - Capítulo 4. COMPOSTOS VOLÁTEIS DE SALAMES NACIONAIS TIPOS ITALIANO E MILANO ISOLADOS ATRAVÉS DE HEADSPACE DINÂMICO .....</b>	<b>81</b>
RESUMO .....	82
4.1 - INTRODUÇÃO.....	83
4.2 - MATERIAL E MÉTODOS .....	84
4.2.1 - Preparo das amostras .....	84
4.2.2 - Isolamento dos compostos voláteis do salame .....	85
4.2.3 - Composição de compostos voláteis .....	86
4.2.4 - Identificação dos compostos voláteis .....	86
4.2.5 - Análises estatísticas .....	87
4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	87
4.3.1 - Composição de voláteis das amostras de salame .....	87
4.3.2 - Compostos voláteis provenientes dos condimentos .....	95
4.3.3 - Compostos voláteis provenientes da oxidação de lipídeos.....	97
4.3.4 - Compostos voláteis provenientes do catabolismo de aminoácidos e carboidratos ....	98
4.3.5 - Compostos voláteis provenientes da esterificação microbiana.....	99
4.3.6 - Compostos voláteis de origem variada .....	100
4.4 - CONCLUSÕES.....	102
4.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	102
<b>5 - Capítulo 5. COMPOSTOS VOLÁTEIS DE SALAMES TIPOS ITALIANO E MILANO ISOLADOS POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA .....</b>	<b>109</b>
RESUMO .....	110
5.1 - INTRODUÇÃO.....	111
5.2 - MATERIAL E MÉTODOS .....	113
5.2.1 - Preparo das amostras .....	113
5.2.2 - Extração dos compostos voláteis das amostras de salame.....	113
5.2.3 - Separação dos compostos voláteis por cromatografia gasosa de alta resolução.....	114
5.2.4 - Identificação dos compostos voláteis por espectrometria de massas.....	114

5.2.5 - Análise estatística.....	115
5.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	115
5.3.1 - Identificação e composição dos voláteis de salame.....	115
5.3.2 - Origem dos compostos voláteis das amostras de salame .....	125
5.4 – CONCLUSÕES.....	133
5.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	134
<b>6 - Capítulo 6. PERFIL SENSORIAL E MAPA INTERNO DE PREFERÊNCIA DE SALAMES TIPOS ITALIANO E MILANO DO MERCADO NACIONAL .....</b>	<b>139</b>
RESUMO .....	140
6.1 - INTRODUÇÃO.....	141
6.2 - MATERIAL E MÉTODOS .....	142
6.2.1 - Amostras .....	142
6.2.2 - Análises sensoriais.....	142
6.2.2.1 - Análise Descritiva Quantitativa .....	142
6.2.2.1.1 - Recrutamento e pré-seleção dos candidatos a julgadores.....	142
6.2.2.1.2 - Desenvolvimento da terminologia descritiva e treinamento dos julgadores ...	146
6.2.2.1.3 - Seleção final da equipe de julgadores.....	147
6.2.2.1.4 - Análise final das amostras .....	148
6.2.2.2 - Teste de Aceitação e Mapa Interno de Preferência.....	148
6.2.3 - Análises estatísticas.....	150
6.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	150
6.3.1 - Recrutamento e pré-seleção dos julgadores para a ADQ.....	150
6.3.2 - Desenvolvimento da terminologia descritiva e seleção de julgadores .....	151
6.3.3 - Perfil sensorial dos salames.....	157
6.3.4 - Teste de Aceitação e Mapa Interno de Preferência .....	162
6.4 – CONCLUSÕES.....	172
6.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	172
<b>7 - Capítulo 7. IMPORTÂNCIA ODORÍFERA DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DE SALAME TIPO ITALIANO ISOLADOS POR HEADSPACE DINÂMICO.....</b>	<b>175</b>
RESUMO .....	176
7.1 - INTRODUÇÃO.....	177
7.2 - MATERIAL E MÉTODOS .....	179

7.2.1 - Escolha e preparo da amostra .....	179
7.2.2 - Isolamento dos compostos voláteis do salame .....	179
7.2.3 - Separação dos compostos voláteis por cromatografia gasosa de alta resolução.....	180
7.2.4 - Identificação dos compostos voláteis por espectrometria de massas.....	180
7.2.5 - Cromatografia Gasosa-Olfatometria.....	181
7.2.5.1 - OSME.....	181
7.2.5.2 - Frequência de detecção dos odores.....	182
7.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	183
7.3.1 - Composição de voláteis do salame Tipo Italiano .....	183
7.3.2 - Importância odorífera dos compostos voláteis determinadas por CG-O.....	184
7.3.2.1 - OSME.....	191
7.3.2.2 - Frequência de detecção dos odores.....	192
7.3.3 - Comparação entre as duas técnicas olfatométricas.....	193
7.3.4 - Reprodutibilidade da equipe dos julgadores selecionados e treinados da técnica OSME .....	195
7.4 - CONCLUSÕES.....	200
7.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	200
<b>8 - Capítulo 8. IMPORTÂNCIA ODORÍFERA DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DE SALAME TIPO ITALIANO ISOLADOS POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.....</b>	<b>205</b>
RESUMO .....	206
8.1 - INTRODUÇÃO.....	207
8.2 - MATERIAL E MÉTODOS .....	209
8.2.1 - Matéria prima e preparo das amostras.....	209
8.2.2 - Isolamento dos compostos voláteis do salame .....	210
8.2.3 - Separação dos compostos voláteis por cromatografia gasosa de alta resolução.....	210
8.2.4 - Identificação dos compostos voláteis por espectrometria de massas.....	211
8.2.5 - Cromatografia Gasosa-Olfatometria.....	211
8.2.5.1 - OSME.....	212
8.2.5.2 - Frequência de detecção dos odores.....	213
8.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	213
8.3.1 - Composição de voláteis do salame tipo Italiano por SPME .....	213
8.3.2 - Importância odorífera dos compostos voláteis de salame tipo Italiano por CG-O ....	215
8.3.2.1 - OSME.....	222

8.3.2.2 - Frequência de detecção dos odores.....	224
8.3.3 - Comparação entre as técnicas olfatométricas OSME e Frequência de detecção dos odores.....	226
8.3.4 - Comparação entre os resultados das técnicas olfatométricas de OSME e frequência obtidas por diferentes métodos de isolamento dos voláteis.....	227
8.3.5 - Reprodutibilidade da equipe de julgadores na análise de CG-O pela técnica OSME.....	228
8.4 - CONCLUSÕES.....	234
8.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	234
<b>9 - Capítulo 9. CORRELAÇÃO ENTRE A COMPOSIÇÃO DE VOLÁTEIS E O AROMA E SABOR DOS SALAMES TIPOS ITALIANO E MILANO.....</b>	<b>239</b>
RESUMO.....	240
9.1- INTRODUÇÃO.....	241
9.2 - MATERIAL E MÉTODOS.....	243
9.2.1 - Amostras.....	243
9.2.2 - Análises físico-químicas.....	243
9.2.3 - Análise dos compostos voláteis.....	243
9.2.4 - Análises sensoriais.....	245
9.2.5 - Análises estatísticas.....	246
9.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	246
9.3.1 - Correlação entre os compostos voláteis e as características físico-químicas dos salames com os descritores sensoriais.....	246
9.3.2 - Desenvolvimento de modelos de previsão dos descritores sensoriais empregando compostos voláteis.....	251
9.3.3 - Aceitação do aroma de salames por consumidores e sua correlação com os dados instrumentais e sensoriais.....	255
9.4 - CONCLUSÕES.....	257
9.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	258
<b>CONCLUSÕES GERAIS.....</b>	<b>261</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> - Modelo de ficha utilizada nas avaliações sensoriais de seleção de julgadores e otimização das condições de isolamento dos compostos voláteis de salame. ....	52
<b>Figura 2.2</b> - Cromatogramas dos isolados de salame eluídos com diferentes solventes; A = hexano; B = diclorometano. ....	55
<b>Figura 2.3</b> - Equações obtidas das regressões multivariadas dos dados sensoriais (A) e instrumentais (B); onde, x = temperatura, y = tempo e Z = resposta. ....	57
<b>Figura 2.4</b> - Cromatogramas dos compostos voláteis dos isolados de salame obtidos em cada experimento do delineamento experimental; as setas indicam o sentido do aumento dos níveis dos fatores tempo e temperatura; no canto superior direito está a identificação do cromatograma. ....	58
<b>Figura 2.5</b> - Gráficos de Superfície de Resposta para: (A) intensidade de aroma de salame versus tempo (h) e temperatura (°C) e (B) área total (CG-DIC) versus tempo (h) e temperatura (°C). ....	59
<b>Figura 3.1</b> - Modelo de ficha utilizada nas avaliações sensoriais da otimização do extrato de salame. ....	72
<b>Figura 3.2</b> - Equações obtidas das regressões multivariadas dos dados sensoriais (A) e instrumentais (B); onde, X = temperatura, Y = tempo e Z = resposta. ....	74
<b>Figura 3.3</b> - Cromatogramas dos extratos de salame obtidos em cada experimento do delineamento experimental por SPME; as setas indicam o sentido do aumento dos níveis dos fatores tempo e temperatura. ....	75
<b>Figura 3.4</b> - Gráficos de Superfície de Resposta para: (A) intensidade de aroma de salame versus tempo (min) e temperatura (°C) e (B) área total (CG-DIC) versus tempo (min) e temperatura (°C). ....	76
<b>Figura 3.5</b> - Cromatograma obtido da amostra de salame nas condições otimizadas de tempo (45 min) e temperatura (50°C) por CG-DIC. ....	77
<b>Figura 4.1</b> - Percentagem relativa e o número total de compostos voláteis encontrados em cada classe química para as diferentes amostras de salame. ....	91
<b>Figura 4.2</b> - Cromatogramas típicos de compostos voláteis de diferentes amostras de salame. ....	92
<b>Figura 4.3</b> - Gráfico dos escores (amostras) dos dois primeiros componentes principais da ACP dos compostos voláteis do <i>headspace</i> de amostras de salames. ....	94
<b>Figura 4.4</b> - Gráfico dos pesos (compostos voláteis) dos dois primeiros componentes principais da ACP dos compostos voláteis das amostras de salames. ....	95
<b>Figura 5.1</b> - Percentagem relativa e o número total de compostos voláteis encontrados em cada classe química em diferentes amostras de salame. ....	120

<b>Figura 5.2</b> - Cromatogramas típicos dos compostos voláteis de diferentes amostras de salame extraídos por SPME. ....	122
<b>Figura 5.3</b> - Gráfico dos escores (amostras) dos dois primeiros componentes principais da ACP dos compostos voláteis de diferentes amostras de salames. ....	124
<b>Figura 5.4</b> - Gráfico dos pesos (compostos voláteis) dos dois primeiros componentes principais, da ACP dos compostos voláteis de diferentes amostras de salames. ....	125
<b>Figura 6.1</b> - Questionário utilizado no recrutamento dos julgadores para o teste de pré-seleção da equipe de ADQ e Teste de Aceitação. ....	143
<b>Figura 6.2</b> - Modelo de ficha utilizada nas avaliações sensoriais para o Teste de Reconhecimento de Odor. ....	144
<b>Figura 6.3</b> - Modelo de ficha utilizada nas avaliações sensoriais para o Teste de Discriminação. ....	145
<b>Figura 6.4</b> - Modelo de ficha utilizada no levantamento dos termos descritivos das amostras de salame. ....	146
<b>Figura 6.5</b> - Ficha utilizada para a avaliação da aceitação das amostras de salame. ....	149
<b>Figura 6.6</b> - Ficha utilizada na avaliação dos atributos de aparência. ....	153
<b>Figura 6.7</b> - Ficha utilizada na avaliação dos atributos de aroma, sabor e textura ....	154
<b>Figura 6.8</b> - Ilustrações dos treinamentos na ADQ: A - grupo em treinamento e discussão das referências, B - julgador treinando individualmente e C - mesas disponibilizando as referências de mínimo e máximo de cada atributo e as amostras. ....	157
<b>Figura 6.9</b> - Perfil sensorial das amostras de salame. ....	159
<b>Figura 6.10</b> - Análise de Componentes Principais das amostras de salame para os atributos de aparência e textura. ....	161
<b>Figura 6.11</b> - Análise de Componentes Principais das amostras de salame para os atributos de aroma e sabor. ....	162
<b>Figura 6.12</b> - Histograma da frequência dos valores hedônicos para a aceitação do AROMA das amostras de salame (1 = desgostei muitíssimo, 5 = nem desgostei / nem gostei e 9 = gostei muitíssimo). ....	165
<b>Figura 6.13</b> - Histograma da frequência dos valores hedônicos para a aceitação do SABOR das amostras de salame (1 = desgostei muitíssimo, 5 = nem desgostei / nem gostei e 9 = gostei muitíssimo). ....	166
<b>Figura 6.14</b> - Histograma da frequência dos valores hedônicos para a aceitação da TEXTURA das amostras de salame (1 = desgostei muitíssimo, 5 = nem desgostei / nem gostei e 9 = gostei muitíssimo). ....	166

<b>Figura 6.15</b> - Histograma da frequência dos valores hedônicos para a aceitação da IMPRESSÃO GLOBAL das amostras de salame (1 = desgostei muitíssimo, 5 = nem desgostei / nem gostei e 9 = gostei muitíssimo). .....	167
<b>Figura 6.16</b> - Histograma da frequência dos valores hedônicos para a INTENÇÃO DE COMPRA das amostras de salame (1 = certamente não compraria, 3 = talvez comprasse / talvez não comprasse e 5 = certamente compraria). .....	168
<b>Figura 6.17</b> - Posição da amostras de comerciais de salame tipo Italiano (SI-1, SI-2 e SI-3) e tipo Milano (SM-1, SM-2 e SM-3) no Mapa Interno de Preferência (MDPREF). .....	169
<b>Figura 6.18</b> - Segmentos e posição individual dos consumidores no Mapa Interno de Preferência (MDPREF). .....	169
<b>Figura 7.1</b> - Porcentagem relativa e número de compostos voláteis de cada classe química do isolado de salame. ....	184
<b>Figura 7.2</b> - Cromatograma da amostra de salame tipo Italiano. ....	190
<b>Figura 7.3</b> - Aromagrama consensual da amostra de salame tipo Italiano obtido pela técnica OSME. ....	190
<b>Figura 7.4</b> - Aromagrama obtido pela técnica da frequência de detecção do odor para a amostra de salame tipo Italiano. ....	190
<b>Figura 7.5</b> - Aromagramas originais obtidos pela técnica de tempo-intensidade (OSME) para o julgador 1, em quatro repetições. ....	197
<b>Figura 7.6</b> - Aromagramas médios (n = 4) obtidos na técnica de tempo-intensidade (OSME) para cada julgador. ....	198
<b>Figura 8.1</b> - Porcentagem relativa média (n = 5) e número de compostos voláteis das diferentes classes químicas obtidas em salame tipo Italiano, por SPME. ....	214
<b>Figura 8.2</b> - Cromatograma dos compostos voláteis de amostra de salame tipo Italiano, obtido por SPME. ....	221
<b>Figura 8.3</b> - Aromagrama consensual da amostra de salame tipo Italiano obtido pela técnica OSME. ....	221
<b>Figura 8.4</b> - Aromagrama obtido pela técnica da frequência de detecção do odores para a amostra de salame tipo Italiano. ....	221
<b>Figura 8.5</b> - Aromagramas originais obtidos pela técnica de tempo-intensidade (OSME) para o julgador 1, em quatro repetições, com o método SPME. ....	231
<b>Figura 8.6</b> - Aromagramas médios (n = 4) obtidos na técnica de tempo-intensidade (OSME) para cada julgador, através do método de SPME. ....	232
<b>Figura 9.1</b> - Gráfico dos escores obtido pelo modelo de PLSR-2. ....	248

**Figura 9.2** - Gráfico da correlação dos vetores obtidos pelo modelo de PLSR-2 para os descritores sensoriais (ADQ) das amostras de salame. ....249

**Figura 9.3** - Gráfico dos escores obtido pelo modelo de PLSR-1, para o grau de aceitação das amostras de salame. ....256

**Figura 9.4** - Gráfico da correlação dos vetores obtidos pelo modelo de PLSR-1 para o grau de aceitação das amostras de salame. ....257

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> - Níveis dos fatores e domínio experimental aplicado para otimizar as condições de isolamento do <i>Headspace</i> dinâmico de salame.....	50
<b>Tabela 2.2</b> - Escores médios atribuídos ao aroma das amostras de salame, análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey.....	54
<b>Tabela 2.3</b> - Intensidade de aroma característico de salame nos isolados obtidos pela eluição com diferentes solventes.....	54
<b>Tabela 2.4</b> - Condições experimentais, respostas sensoriais e instrumentais do delineamento rotacional composto central utilizado para otimizar as condições de isolamento do aroma de salame.....	56
<b>Tabela 3.1</b> - Fatores e domínio experimental utilizados na otimização das condições de extração dos compostos voláteis do <i>Headspace</i> de salame, por SPME. ....	70
<b>Tabela 3.2</b> - Condições experimentais, respostas sensoriais e instrumentais do delineamento composto central rotacional utilizado para otimizar as condições de isolamento do aroma de salame, por SPME. ....	73
<b>Tabela 4.1</b> - Compostos voláteis presentes no <i>headspace</i> dos salames tipos Italiano e Milano. ....	88
<b>Tabela 5.1</b> - Compostos voláteis presentes no <i>headspace</i> dos salames tipos Italiano e Milano (SPME).....	117
<b>Tabela 6.1</b> - Resultados dos Testes de Discriminação e de Reconhecimento de Odor de cada candidato a julgador, para a pré-seleção da equipe sensorial da ADQ. ....	151
<b>Tabela 6.2</b> - Termos descritivos, definições e referências utilizadas para avaliar a amostras de salame.....	152
<b>Tabela 6.3</b> - Valores de p de $F_{amostra}$ e p de $F_{repetição}$ obtidos nas Análises de Variâncias para cada julgador em cada atributo, no teste de seleção da equipe da Análise Descritiva Quantitativa. ....	156
<b>Tabela 6.4</b> - Médias dos descritores gerados pela ADQ para as diferentes amostras de salame. ....	158
<b>Tabela 6.5</b> - Médias dos valores atribuídos pelos consumidores para as seis amostras de salame, utilizando uma escala hedônica de nove pontos.....	163
<b>Tabela 6.6</b> - Termos sensoriais que os consumidores mais e menos gostaram nas amostras de salame e o número de vezes em que foram citadas.....	164
<b>Tabela 6.7</b> - Número de consumidores de salame que foram significativamente ajustados ( $p < 0,10$ ) pelas duas primeiras dimensões de preferência em cada quadrante do plano cartesiano. ....	168

<b>Tabela 6.8</b> - Valores médios atribuídos às amostras de salame pelos consumidores em cada segmento.....	171
<b>Tabela 7.1</b> - Atividade odorífera dos compostos voláteis presentes no <i>headspace</i> de salame tipo Italiano.....	186
<b>Tabela 7.2</b> - Valores médios dos tempos de retenção, área e intensidade para a técnica OSME. ....	199
<b>Tabela 8.1</b> - Importância odorífera dos compostos voláteis presentes no <i>headspace</i> de salame tipo Italiano, por SPME.....	216
<b>Tabela 8.2</b> - Valores médios dos tempos de retenção, área e intensidade para a técnica OSME. ....	233
<b>Tabela 9.1</b> - Composição físico-química das amostras de salame. ....	250
<b>Tabela 9.2</b> - Resultados obtidos para os parâmetros de desempenho dos modelos de validação interna e externa dos descritores sensoriais.....	253
<b>Tabela 9.3</b> - Comparação dos resultados dos escores sensoriais para as amostras do conjunto de validação externa obtidos pela ADQ e os escores preditos pelo modelo de regressão (PLS-2) de melhor ajuste.....	254

## ÍNDICE DE APÊNDICES

### *Capítulo 4.*

- Apêndice 1** - Compostos voláteis dos salames tipos Italiano e Milano do fabricante 1..... 263
- Apêndice 2** - Compostos voláteis dos salames tipos Italiano e Milano do fabricante 2..... 265
- Apêndice 3** - Compostos voláteis dos salames tipos Italiano e Milano do fabricante 3..... 267

### *Capítulo 5.*

- Apêndice 4** - Compostos voláteis dos salames tipos Italiano e Milano do fabricante 1 (SPME).  
..... 269
- Apêndice 5** - Compostos voláteis dos salames tipos Italiano e Milano do fabricante 2 (SPME).  
..... 272
- Apêndice 6** - Compostos voláteis dos salames tipos Italiano e Milano do fabricante 3 (SPME).  
..... 275.



## RESUMO GERAL

Os salames são produtos cárneos fermentados e desidratados/maturados apreciados mundialmente e possuem características sensoriais peculiares, principalmente envolvendo o aroma e sabor. No Brasil este produto tem conquistado sucessivos recordes em faturamento no mercado interno, registrando R\$ 265,3 milhões em vendas no ano 2005. Apesar de sua importância econômica, poucos estudos envolveram o perfil de voláteis do produto brasileiro e, nenhum deles avaliou a importância odorífera dos compostos voláteis. Assim, os objetivos do presente estudo foram: otimizar as condições de isolamento dos voláteis de salame para duas técnicas diferentes, *headspace* dinâmico (HD) e microextração em fase sólida (SPME); a partir destes métodos, caracterizar quantitativamente (CG-DIC) e identificar (CG-EM) os voláteis das amostras de salame brasileiro; determinar o impacto odorífero dos compostos voláteis (CV) presentes na amostra mais aceita pelos consumidores, por duas técnicas de CG-O, OSME e Frequência de detecção dos odores; determinar através da ADQ, o Perfil Sensorial dos salames e verificar a aceitação destes por consumidores potenciais; e por fim, correlacionar as medidas instrumentais com as sensoriais por métodos estatísticos multivariados. Foram analisadas seis amostras de salames brasileiros de dois tipos - Italiano (SI-1, 2 e 3) e Milano (SM-1, 2 e 3)- produzidos por três grandes fabricantes. As condições ótimas de isolamento obtidas com o auxílio da metodologia de superfície de resposta para o método de HD corresponderam à 3h e 26' de captura a 40°C, enquanto que para o de SPME, foram 45 minutos de extração a 50°C. A representatividade do aroma original da amostra de salame obtido nas condições otimizadas por SPME (7,2) foi superior à alcançada pelo método de HD (6,4). No entanto, ambos os métodos foram eficientes para discriminar as amostras de salame através da composição de voláteis, apesar dos diferentes perfis cromatográficos. Nos dois casos, os resultados da Análise de Componentes Principais (ACP) revelaram que as amostras dos fabricantes 1 e 2 foram caracterizadas por compostos provindos principalmente da oxidação de lipídeos, da atividade proteolítica e da fermentação de carboidratos (aldeídos, ésteres, álcoois e cetonas alifáticas), enquanto que as amostras do fabricante 3 apresentaram áreas maiores dos compostos com o grupo funcional fenol e de algumas cetonas cíclicas. Adicionalmente, os salames SI-2, SM-2 e SI-3 distinguiram-se das amostras SI-1, SM-1 e SM-3, pela maior quantidade de terpenos, o que sugere um maior grau de condimentação para aquelas amostras. As análises realizadas por CG-O (OSME e Frequência de detecção dos odores) revelaram elevada correspondência quando aplicada a um mesmo método de isolamento. Além disso, apesar das diferenças entre os métodos de isolamento empregados, foram comumente importantes para o aroma de salame tipo Italiano os compostos metilalilsulfeto, os ésteres acetato de metilpropila, butanoato de etila, 2- e 3-metilbutanoato de etila, 1-octen-3-ona, 2-ciclohexen-1-ona, 1-octen-3-ol, 2-nonanona, (*E*)2-octenal, linalool, ácido 3-metilbutanóico, p-guaiacol, p-creosol e 1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno. No teste de aceitação, realizado com 96 consumidores, a amostra SM-1 apresentou maior escore de aceitação global, e

juntamente com as amostras SI-1 e SI-2 formaram um segmento com a maior parte dos consumidores ajustados no Mapa Interno de Preferência. Os resultados da ADQ foram analisados em dois grupos de atributos: aparência/textura e aroma/sabor das amostras. No primeiro grupo, os atributos distribuição da gordura e tamanho dos glóbulos de gordura discriminaram as amostras em função dos tipos dos salames e a cor vermelha diferenciou os fabricantes. Já os atributos de aroma e sabor foram correlacionados com 51 compostos voláteis (SPME), selecionados pelo seu elevado poder de discriminação das amostras e importância odorífera, juntamente com as propriedades físico-químicas, por PLSR-2. Assim, as amostras do fabricante 3 foram caracterizadas por aroma e sabor de defumado, as quais mostraram elevada correlação com os compostos fenólicos e cetonas cíclicas. O salame SM-2 apresentou maior proporção de compostos provenientes da oxidação lipídica e foi fortemente correlacionado com os atributos aroma e sabor de ranço. Já as amostras SI-2 e SM-1 foram descritas com aromas ácido e de gordura e sabor de gordura, e foram correlacionadas com teores elevados de gordura e por CVs originados da oxidação de lipídeos e da degradação de proteínas e carboidratos. A amostra SI-1 apresentou elevada quantidade de ácido acético, metionol e dos compostos recentemente relatados e, ainda foi caracterizada pelo maior teor protéico. Com as mesmas variáveis, os modelos desenvolvidos para prever os escores dos atributos sensoriais mostraram ajustes adequados ( $r > 0,9$ ) e habilidade de previsão (erro padrão médio de 15,3%). Desta forma, este estudo proporcionou informações sobre a qualidade dos salames brasileiros, incluindo os perfis dos constituintes voláteis e sensoriais das amostras, além de determinar a importância odorífera dos voláteis da amostra mais aceita com relação ao aroma.

## ABSTRACT

Dry-fermented sausages are meaty products resulting from fermentation and dehydration/ripening processes. They are produced and consumed worldwide because of their typical sensory characteristics mainly in relation to the aroma and flavor. In Brazil this product has reached successive record sales in the internal market, with a total sale of R\$ 265 million during the year 2005. In spite of its increased commercialization in the country, few studies about the volatile compounds of Brazilian dried sausages were found and their odoriferous importance had not been evaluated. The aims of the present study were: to optimize the conditions for the isolation of the salami volatile compounds by two different techniques, dynamic headspace (HD) and solid phase microextraction (SPME); to characterize the volatile compounds of some Brazilian salami samples by a gas-chromatograph equipped with a flame ionization detector (GC-FID) and by mass-spectrometry (MS), using the optimized techniques of isolation; to determine the odoriferous impact of the volatile compounds of the most accepted sample by two olfactometric techniques, OSME and Frequency of odor detection; to determine the sensory profile of the samples by Quantitative Descriptive Analysis (QDA), verifying also their acceptability by potential consumers; and finally to correlate the instrumental and sensory data using multivariate statistic techniques. Six different Brazilian dried sausage samples of the Italian (SI-1,2,3) and Milan types (SM-1,2,3) from three important national producers were analyzed. The optimized conditions for the isolation of the volatile compounds determined with the aid of Response Surface Methodology were 3h 26' (trapping time) and 40°C (temperature trapping) for the HD technique and 45' (extraction time) and 50°C (extraction temperature) for the SPME. Evaluation of the original aroma of the sample extracted by SPME obtained a higher score (7.2) than that of the HD technique (6.4). However, both methods were efficient in discriminating the salami samples by comparison of the volatile compounds in spite of their different chromatographic profiles. The data obtained from the two methods interpreted by Principal Component Analysis revealed that the samples from producers 1 and 2 were characterized mainly by compounds arising from lipid oxidation, proteolytic activity and carbohydrates fermentation (aldehydes, esters, alcohols and aliphatic ketones). The samples from producer 3 were characterized by greater areas of phenolic compounds and by cyclic ketones. Additionally, the samples SI-2, SM-2 and SI-3 could be distinguished from the SI-1, SM-1 and SM-3 by a higher amount of terpenes, suggesting that more condiments were added to these samples. On the other hand, the analyses carried out by GC-O (OSME and Frequency) showed good agreement when applied to volatile compounds isolated by the same procedure. In spite of the different chromatographic profile obtained by the two methods, the compounds methylallylsulfide, methylpropyl acetate, ethyl butanoate, ethyl 2- and 3-methylbutanoate, 1-octen-3-one, 2-cyclohexen-1-one, 1-octen-3-ol, 2-nonanone, (E)2-octenal, linalool, 3-methylbutanoic acid, p-guaiacol, p-creosol and 1-4 dimethoxybenzene were considered important for the Italian type salami aroma by both olfactometry techniques. An acceptability test

applied to 96 potential consumers showed that the SM-1 sample obtained the highest score of overall acceptability and together with the SI-1 and SI-2 samples, they formed a segment with the major part of the consumers adjusted in the Internal Preference Mapping. The QDA data were interpreted after division of the samples' attributes in two groups: appearance /texture and aroma/flavor. In the first group, the distribution of fat and size of fat globules discriminated the samples in terms of the salami types while the red color differentiated the producers. The attributes of aroma/flavor were correlated to 51 volatile compounds (SPME) which were selected because of their high discriminatory power in relation to the samples and the odoriferous importance, and to the physico-chemical properties by PLSR-2. Thus, the samples of producer 3 were characterized by a smoke aroma/flavor and they showed a high correlation to phenolic compounds and cyclic ketones. The SM-2 sample, characterized by a high proportion of compounds arising from lipid oxidation, was strongly correlated to the aroma and flavor attributes of rancidity. The samples SI-2 and SM-1 were described by acidic and fatty aroma attributes and fatty flavor and they were correlated to high amounts of fat and also to the volatile compounds originating from lipid oxidation and from protein / carbohydrate degradation. The SI-1 sample showed high amounts of acetic acid, methionol, the recently reported compounds and total protein. Considering the same variables, the models developed in order to predict the scores of the sensory attributes of the samples showed adequate adjustment ( $r > 0.9$ ) and prediction ability (mean standard error of 15.3%). Thus, this study provided some information concerning the quality of Brazilian salami samples, including the volatile and sensory profiles, in addition to the determination of the odoriferous importance of the volatile compounds present in the most accepted salami aroma.

## INTRODUÇÃO GERAL

Os salames são produtos cárneos fermentados e desidratados/maturados, tradicionalmente produzidos em países europeus. No Brasil, a produção originou-se a partir da fabricação artesanal trazida pelos imigrantes italianos e, com o passar do tempo, surgiram pequenas fábricas.

A União Européia apresenta o salame como uma parcela importante na produção e consumo de produtos cárneos, atingindo 689,0 mil toneladas em 1988, sendo que a Alemanha, Itália, Espanha e França representam 95% deste montante (FISCHER & PALMER, 1995). Em 2003, a Espanha produziu cerca de 191,8 mil toneladas do produto (AICE, 2004, citado por SORIANO *et al.*, 2006). A produção brasileira de salame em 2000 foi de 22,0 mil toneladas (BRASIL FOCCUS, 2001) e, segundo a ACNielsen (2005, citado por CAMPAGNOL *et al.*, 2007), este produto tem conquistado sucessivos recordes em faturamento no mercado interno, registrando R\$ 265,3 milhões em vendas no ano de 2005, e um crescimento do mercado em 12,8% em relação ao ano anterior. Adicionalmente, o volume de produção representou, no mesmo ano, cerca de 2,5% do total de produtos cárneos processados no país. Esse indicativo é favorável, tendo em vista que o produto necessita de um período maior para a fabricação e matérias-primas de excelente qualidade.

Os diversos tipos de salames produzidos mundialmente são diferenciados por combinações entre matérias-primas e ingredientes, associados às condições de preparo, fermentação e dessecação/maturação. Desta forma, o salame é caracterizado por constituir uma matriz muito complexa e dependente da relação entre as mudanças físicas, químicas e bioquímicas nas frações protéica, lipídica e de carboidratos. Portanto, é fortemente influenciado pela atividade das enzimas endógenas da matéria-prima, bem como pela atividade enzimática microbiana, as quais determinam tanto a segurança alimentar quanto a qualidade sensorial do produto (ORDÓÑEZ *et al.*, 1999).

Neste contexto, os principais objetivos almejados na produção de salame têm sido voltados à obtenção de um produto com cor de curado intensa e estável, excelente fatiabilidade, adesão da fração protéica/gordura e protéica/protéica das fatias e estabilidade microbiológica, bem como a obtenção de características de qualidade sensorial do aroma e sabor desejadas pelo consumidor (DEMEYER, 2004). No entanto,

até o momento, as informações sobre as preferências dos consumidores são inconclusivas para a definição de padrões de qualidade sensorial (DEMEYNER & STAHNKE, 2002).

No Brasil, a legislação vigente estabelece os teores permitidos para composição das matérias-primas cárneas (suínas e bovinas), bem como uma listagem obrigatória e outra opcional de ingredientes a serem adicionados na formulação dos salames (BRASIL, 2000a e b), e para alguns deles, os limites de concentração (BRASIL, 1998). Por outro lado, o padrão de identidade e qualidade do produto é definido pelos teores limites para alguns parâmetros físico-químicos e descritores sensoriais (textura, aparência, sabor e aroma) definidos como “característicos” (BRASIL, 2000a e b), o que oferece uma idéia muito vaga para a diferenciação entre os diferentes tipos de salame.

Contudo, o sabor/aroma é a característica mais importante ao produto, e a formação dos compostos voláteis, especificamente, tem sido alvo de investigação de vários pesquisadores. Para este fim, existem ferramentas sofisticadas que auxiliam na determinação da composição química (CG-DIC e EM) e sensorial (CG-O) da fração volátil, as quais são altamente dependentes das técnicas de isolamento. As características sensoriais do produto, determinadas através da Análise Descritiva Quantitativa (ADQ<sup>®</sup>), podem então ser relacionadas com a composição química e a olfatometria.

Na literatura vários métodos foram descritos para análise de compostos voláteis de produtos cárneos, sendo estes normalmente otimizados de forma univariada e fundamentados apenas no número e/ou na área total ou de algumas classes de compostos. Sendo assim, existe uma carência evidente de métodos analíticos que apresentem um isolado com alta representatividade sensorial de matrizes cárneas, como o salame.

Partindo de resultados com grau de confiabilidade conhecida, a aplicação de ferramentas estatísticas multivariadas permite explorar adequadamente os dados, além de possibilitar a correlação de dados instrumentais com aqueles obtidos pela análise sensorial. Dessa forma, informações relevantes da matriz são içadas para serem utilizadas diretamente em diversas situações, como no desenvolvimento de novos produtos, controle de qualidade, na avaliação do produto frente à concorrência, entendimento e aprimoramento do processo de fabricação, entre outros fatores.

Capítulo 1.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

**IDENTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES VOLÁTEIS IMPORTANTES  
PARA O AROMA DE SALAMES TIPO ITALIANO E MILANO POR CG-  
EM E CG-OLFATOMETRIA**

Wagner, R.<sup>1</sup>; Franco, M. R. B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciência de Alimentos,  
Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6121, Campinas – SP, Brasil.

## 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 - Salame

#### 1.1.1 - Definição e características

A fermentação por microrganismos é um dos métodos mais antigos de preservação dos alimentos praticado pelo ser humano (TOLDRÁ *et al.*, 2001). A produção de salame fermentado iniciou-se a centenas de anos, quando foi descoberta a estabilidade dos produtos cárneos pela adição de sal e subsequente desidratação, adicionadas à ação de microrganismos resistentes à concentração de sal e baixa atividade de água (FROST, 2001).

O conceito básico da preparação de salame envolve cominuição da carne e da gordura com sal, nitrato e/ou nitrito e condimentos, freqüentemente com adição de açúcares, culturas iniciadoras (*starter*) e outros aditivos, como proteínas não cárneas. Esta mistura é embutida em um invólucro, o qual determina o formato do salame, que é então fermentado, seco e maturado (DEMEYER & STAHNKE, 2002), podendo ser defumado ou não (BRASIL, 2000a e b).

Dependendo do local ou região, os salames apresentam algumas diferenças com relação à formulação, condimentação, tipos de culturas *starter* utilizadas, grau de cominuição, calibre do invólucro, fermentação e condições físicas da etapa de maturação (ORDÓÑEZ *et al.*, 1999; TALON *et al.*, 2004). No entanto, segundo DEMEYER (2004), na Europa existem dois tipos distintos de salame, os do Norte e os do Mediterrâneo ou Sul europeu.

Os salames do Norte europeu contêm em sua formulação carnes bovina e suína, períodos de maturação relativamente curtos (cerca de três semanas) sob temperaturas elevadas ( $\geq 25^{\circ}\text{C}$ ). Envolvem na fabricação claramente dois períodos, quais sejam, a fermentação (3 dias) e a desidratação. A acidificação rápida, atingindo valores de pH final abaixo de 5, mais a desidratação determinam a segurança do alimento e vida de prateleira. A defumação é aplicada para adicionar aroma/sabor específico. Para os salames do Mediterrâneo ou Sul europeu, as formulações são constituídas predominantemente de carne suína e a produção envolve períodos longos de maturação, perdurando por até alguns meses. A fermentação ocorre a baixas

temperaturas (aprox. 20°C) e o pH final atinge valores superiores a 5. Frequentemente não é definido onde se inicia e termina o período de fermentação e desidratação. Envolve neste caso o crescimento superficial de mofo e a defumação não é aplicada (com exceção do salame Tipo Húngaro), enquanto a vida de prateleira é assegurada principalmente pela dessecação e reduzida atividade de água.

Já no Brasil, os salames encaixam-se no grupo com as características daqueles do Mediterrâneo europeu, por apresentarem baixa atividade de água e acidez, como relatado por TERRA *et al.* (2004). Segundo o regulamento técnico de identidade e qualidade de salame, este produto pode ser comercializado em tipos diferentes, os quais caracterizam sua origem ou processo de obtenção, como salames tipo Italiano, Milano, Hamburguês, Friolano, Calabrês, Alemão e Napolitano, além do salaminho (BRASIL, 2000).

Os Regulamentos Técnicos de Identidade e Qualidade de Salame Tipo Italiano e Milano (BRASIL, 2000a e b) visam fixar a identidade e as características mínimas de qualidade que deverá obedecer o produto cárneo denominado Salame. Desta forma, alguns parâmetros são estabelecidos para os salames Tipo Italiano (SI) e Milano (SM), como a atividade de água (máx. 0,90), teores de umidade (máx. 35%), lipídeos (máx. SI - 32% e SM - 35%), proteína (mín. SI - 25 % e SM - 23%) e carboidratos totais (máx. 4,0%).

## **1.1.2 - Matérias-primas, aditivos e processo de fabricação do salame**

### **1.1.2.1 - Matérias-primas**

O salame é normalmente produzido a partir de carnes magras do quarto traseiro suíno e de carnes bovinas e, em muitos casos, somente a primeira é utilizada. O nível de higiene durante o abate dos animais e a manipulação da matéria-prima até a etapa de fabricação do produto determinam a contagem microbiana inicial, que deve permanecer inferior a  $10^3$  UFC.g<sup>-1</sup> para que a fermentação ocorra normalmente.

Outro fator importante é o pH da carne a ser processada, que deve ser inferior a 5,8. Carnes com elevados valores de pH, conhecidas como carne DFD (*Dark, Firm and Dry*) não são recomendadas para a fabricação de salame, devido à alta capacidade de retenção de água, tornando-se suscetível ao crescimento de microbiota contaminante.

Além disso, o pH do produto final pode não atingir uma faixa desejável, prejudicando a cor de curado. Por outro lado, a carne PSE (*Pale, Soft and Exudative*) não tem desvantagem na produção de salame, devido à reduzida capacidade de retenção de água e baixo pH, auxiliando na perda de água. No entanto, se o teor de carne PSE for superior a 20-25%, uma perda considerável na cor do produto final pode ser observada (FEINER, 2006).

A carne bovina, devido ao elevado teor de mioglobina, agrega ao produto uma cor de curado mais intensa e possui uma menor atividade de água ( $a_w$ ), e desta maneira, encurta a etapa de desidratação.

A gordura é uma matéria-prima de menor custo quando comparada com a carne e, é comumente adicionada entre 15-35% da formulação. Durante a etapa de desidratação, o produto perde água e a percentagem de gordura aumenta atingindo a faixa entre 20 a 40%, dependendo do grau de secagem, bem como o teor de gordura introduzido inicialmente (FEINER, 2006).

O toucinho (gordura lombar suína) é constituído por um teor baixo de ácidos graxos insaturados, e por isso, é adicionado ainda congelado na formulação para manter a integridade dos glóbulos de gordura. A utilização de gorduras com elevado teor de ácidos graxos insaturados pode oxidar os pigmentos da cor e atribuir uma aparência de turbidez na superfície da fatia, além de contribuir para o desenvolvimento de aroma/sabor de ranço (TOLDRÁ *et al.*, 2001). CAMPOS *et al.* (2006) reportaram a influência da composição de ácidos graxos das gorduras lombares de suínos com dietas parciais de farelo de milho e arroz, e como estas refletiram na produção dos salames.

Assim como a carne, a gordura também deve apresentar uma contaminação microbiana inicial baixa. Além disso, é importante salientar que a gordura deve apresentar bom aspecto, com coloração branca e baixos índices de oxidação (HAMMES *et al.*, 2003).

### 1.1.2.2 - Sal

Este aditivo em teores de 2 a 3% atua como a primeira barreira contra o crescimento bacteriano, através da redução da  $a_w$ . Outro fator importante é a solubilização das proteínas formando um gel protéico, o que determina uma boa

fatiabilidade, além de atribuir o gosto salgado ao produto (TOLDRÁ *et al.*, 2001). A formação do gel protéico também é fortemente influenciada pela redução do pH e perda de água, bem como pela adição de certos aditivos, assim como proteínas de soja e leite e de açúcares (DEMEYER & STAHNKE, 2002).

### 1.1.2.3 - Agentes de cura

O nitrito e nitrato de sódio ou potássio, conhecidos como agentes de cura, atuam como uma barreira ao crescimento microbiano, principalmente durante a fase inicial da fermentação. Dependendo da legislação vigente no país, estes aditivos inicialmente são adicionados em um total de 130 a 500 ppm na massa cárnea (FEINER, 2006). O nitrito suprime o crescimento microbiano, com um efeito preventivo contra patógenos, como o *C. botulinum* (TOLDRÁ *et al.*, 2001). Além disso, é o principal agente de desenvolvimento da cor desejada de carne curada, e também contribui intensamente para o sabor de carne curada do salame (LÜCKE, 1998). Finalmente, o nitrito possui atividade antioxidante, através da oxidação de nitrito para nitrato, e apresenta efeito quelante ao ferro livre, o qual é pró-oxidante (JAY, 1994).

O nitrato de potássio normalmente é utilizado como cura longa, ou seja, durante a maturação sofre redução a nitrito através de enzimas microbianas, e tem por finalidade sustentar a cor de cura desejada (LÜCKE, 1998; ALLY *et al.*, 1992).

### 1.1.2.4 - Antioxidantes

Os antioxidantes utilizados no salame são ácido ascórbico, ascorbatos, eritorbatos, ocasionalmente, o  $\alpha$ -tocoferol (na alimentação de bovinos) e compostos fenóis agregados ao produto na etapa de defumação. O ácido ascórbico e ascorbatos atuam de forma direta, reduzindo o potencial redox ( $E_h$ ) da massa cárnea e favorecendo o crescimento do cultivo *starter*. Esses compostos também atuam como antioxidantes primários reagindo com os radicais livres, e dessa forma, retardando a rancidez. Além disso, propiciam a estabilidade da cor vermelha do pigmento nitrosilado (DEMEYER (2004). CAMPOS *et al.* (2006) reportaram o efeito da adição do extrato de alecrim como antioxidante natural, que atuou efetivamente contra o desenvolvimento dos compostos da oxidação lipídica.

### 1.1.2.5 - Condimentos

A maioria dos tipos de salames apresenta em sua formulação a pimenta e o alho como condimento base da formulação (ORDÓÑEZ *et al.*, 1999). Outras especiarias também são aplicadas, como o coentro, noz-moscada e páprica. Os condimentos como alho e pimenta contribuem positivamente para o aroma e sabor global do produto, com as notas sensoriais características destes ingredientes.

### 1.1.2.6 - Açúcares utilizados para a acidificação do salame

Diferentes tipos de açúcar são comumente utilizados na produção de salame, assim como sacarose, lactose, maltose e glicose, entre outros. Sua função principal é servir de substrato para as culturas *starter* (bactérias ácido-lácticas), que os fermentam majoritariamente em ácido láctico, reduzindo o pH do produto. A adição de açúcar realça o sabor e a cor de curado do salame, além de reduzir a  $a_w$  (FEINER, 2006). A quantidade utilizada de carboidratos na formulação é extremamente importante, pois está diretamente relacionada com o pH final do produto, assim teores entre 0,5 a 0,7% são usualmente adicionados para atingir valores de pH inferior a 5,0 (TOLDRÁ *et al.*, 2001).

### 1.1.2.7 - Culturas *starter*

Culturas selecionadas de bactérias são denominadas culturas iniciadoras ou *starter*. Normalmente, são adicionadas na proporção de  $10^7$  UFC.g<sup>-1</sup> de salame. A aplicação de culturas *starter* visa inibir o crescimento dos microrganismos originalmente presentes na carne e garantir uma fermentação segura, além de contribuir para o desenvolvimento da textura, do aroma e sabor característicos do produto (ORDÓÑEZ *et al.*, 1999; HAMMES *et al.*, 2003; INCZE, 2004).

Os membros dos gêneros *Lactobacillus*, *Pediococcus*, *Staphylococcus* e *Micrococcus* são os mais importantes *starters* para aplicação em salames. Microrganismos pertencentes à família Lactobacillaceae, como *Lactobacillus plantarum*, *Lb. Sakei*, *Lb. curvatus*, *Lb. lactis* e *Lb. fermenti* são freqüentemente utilizados por serem culturas homofermentativas. Do gênero *Pediococcus*, as espécies mais aplicadas são *Pediococcus acidilactici*, *P. pentosaceus* e *P. cerevisiae* (ORDÓÑEZ *et al.*, 1999). As bactérias lácticas utilizam os carboidratos presentes na formulação

cárnea para a produção de ácido láctico, o qual é o metabólito mais importante gerado nesta etapa e responsável pela segurança e qualidade dos produtos cárneos fermentados (TERRA, 1998). As espécies desses dois gêneros diferenciam-se basicamente pelo tipo de açúcar que são capazes de fermentar, temperatura ótima do meio e produção de bacteriocinas, compostos desejáveis ao sabor e peróxido de hidrogênio (indesejável). Os *starters* devem ser tolerantes aos teores de sal aplicados e apresentar atividade fermentativa ótima nas temperaturas empregadas na fermentação.

Os membros da família Micrococcaceae, como *S. carnosus*, *S. xylosus* e *Micrococcus varians* (conhecida como *Kokuria varians*), *M. candidus* e *M. aquatilis* são também adicionados como culturas *starter*. *Staphylococcus* spp. são microrganismos aeróbicos facultativos, então, quando em condições anaeróbicas produzem ácido láctico a partir de glicose e, em condições aeróbicas, ácido acético e CO<sub>2</sub>. Os *Micrococcus* spp. são microrganismos estritamente aeróbicos e, por isso, durante a fermentação são fracamente ativos, apresentando uma substancial redução de sua contagem ao longo do processo de fermentação/maturação. A aplicação destes microrganismos visa à produção das enzimas nitrato-redutases e catalases, que estabilizam a cor e previnem a rancidez oxidativa, através do consumo de peróxido de hidrogênio produzido por culturas heterofermentadoras (TERRA, 1998; HAMMES *et al.*, 2003). *Staphylococcus* spp. e *Micrococcus* spp. apresentam atividade lipolítica e proteolítica que contribuem significativamente para o desenvolvimento do aroma característico de salame (MONTEL *et al.*, 1996; DEMEYER *et al.*, 2000; DEMEYNER & STAHNKE, 2002). Espécies de ambos os gêneros são adicionadas entre 10<sup>6</sup> - 10<sup>7</sup> UFC.g<sup>-1</sup> de salame.

Uma combinação de *Lactobacillus* spp., *Pediococcus* spp. e *Micrococcus* spp. é, de forma geral, o procedimento usual utilizado pelos fabricantes de salame. Assim, a mistura é escolhida em função do tipo de fermentação (curta, média ou longa duração), pH final desejado e a forma de atuação no desenvolvimento da cura e produção de compostos que contribuem para o aroma e sabor (LÜCKE, 1998).

#### 1.1.2.8 - Bolors e leveduras

Mofos e leveduras são microrganismos normalmente inoculados na superfície dos salames, via pulverização ou imersão do produto em uma suspensão de 10<sup>6</sup> UFC.mL<sup>-1</sup>. No entanto, leveduras podem ser ainda adicionadas na massa cárnea, como a

*Debaromyces hansenii*, que se proliferam principalmente na parte periférica do salame devido à maior tensão de oxigênio (DEMEYER & STAHNKE, 2002). Os mofos aplicados, normalmente, são os membros do gênero *Penicillium*, como o *Penicillium nalgiovense* (JESSEN, 1995). Leveduras e mofos são utilizados em salames para proteger contra a influência de O<sub>2</sub>, assim estabilizando a cor, bem como através da ação das proteases e lipases de alguns destes microrganismos, que metabolizam o ácido láctico em compostos relacionados positivamente com o aroma/sabor do produto (ORDÓÑEZ *et al.*, 1999). Os mofos, além da redução da tensão de O<sub>2</sub>, também impedem a exposição à luz da superfície do produto, assim retardando o desenvolvimento da rancidez, além de evitar a formação de um defeito de fabricação, conhecido por anel de desidratação, através da suavização da etapa de desidratação do produto (TERRA, 1998; FEINER, 2006).

#### 1.1.2.9 - Processo de fabricação

A fabricação dos salames, de um modo geral, se dá pela cominuição da maior parte da carne, na forma congelada ou semi-congelada (temperada), com temperatura entre -10 e -5°C e o toucinho congelado, em *cutter* a vácuo. Em seguida, incorporam-se à massa os aditivos (sal, nitrato/nitrito, carboidratos, culturas *starters*, condimentos e antioxidantes) e o restante da carne apenas refrigerada (< 4°C). A temperatura final da massa deve ser inferior a 3°C (TOLDRÁ *et al.*, 2001), para não haver a liquefação da gordura (TERRA, 1998) e impedir a proliferação de possíveis patógenos, tais como as bactérias *Staphylococcus aureus* ou *Salmonella* spp (FEINER, 2006). A massa homogeneizada é então embutida sob vácuo em tripas naturais ou de colágeno. Após o embutimento, as peças de salame são colocadas em câmaras de maturação com controle de temperatura, umidade relativa e velocidade do ar, ou em dependências apropriadas para realizar a maturação natural, quando são produzidos então os salames tradicionais, de forma artesanal.

Acomodados nas câmaras, os salames transpõem as etapas da maturação, que ocorrem em dois estágios consecutivos e separados, referidos como fermentação e desidratação, respectivamente (DEMEYER, 2004).

Durante a fermentação e a desidratação, as condições físicas da câmara determinam as reações internas do salame. Por sua vez, juntamente com as

características intrínsecas, determinam fatores como o desenvolvimento de cor, textura, perda de peso, sabor e estabilidade microbiológica do produto.

Quando a câmara de fermentação estiver com a capacidade apropriada, inicia-se o condicionamento dos salames (próximo a 0°C) à temperatura de fermentação, que visa impedir a condensação de água. Portanto, durante as primeiras 1-6h (tempo dependente do tipo de fermentação - rápida, média ou lenta - e do diâmetro dos salames), permanecerá a umidade relativa de 60-70%, temperatura de 16 a 22°C e velocidade do ar a 0,8 m/s.

Para os produtos de diâmetro médio (por exemplo, os salames tipo Italiano e Milano brasileiros), quando devidamente condicionados, o nível de UR e temperatura dentro da câmara aumentam para 94 - 95% e 22 - 26°C, respectivamente. Nestas condições, a fermentação propriamente dita inicia-se com a produção de ácido láctico pelas culturas *starter* e, conseqüentemente, a acidificação do salame. Desta forma, microrganismos naturalmente presentes no salame, como *Pseudomonas* spp. e Enterobacteriaceae diminuem significativamente suas contagens entre 24 - 48h de fermentação, enquanto que as culturas ácido-lácticas aumentam rapidamente, dominando a microflora interna do produto. Durante os primeiros 3 a 5 dias de fermentação, há então uma redução gradual da temperatura e UR%, para 18 - 20°C e 86 - 88%, respectivamente, e a velocidade do ar é reduzida para 0,5 m/s. No final desse período, o salame vai apresentar  $a_w$  inferior a 0,95 e valor de pH menor do que 5,5. Com a queda do pH, algumas mudanças essenciais ocorrem no interior do produto, como o desenvolvimento de cor, gosto ácido, aroma, fatiabilidade e estabilidade microbiológica (FEINER, 2006).

Se o pH atingir valores inferiores a 5,2 ocorre um favorecimento das culturas heterofermentativas e conseqüentemente, uma grande produção de ácido acético, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e etanol, que não são desejáveis. Adicionalmente, quando o pH atinge valores inferiores a 5, esta situação influencia diretamente na interrupção da atividade das enzimas proteolíticas e lipolíticas e compostos importantes para o sabor/aroma típico do produto deixam de ser produzidos (TOLDRÁ *et al.*, 2001; HAMMES *et al.*, 2003).

Durante o período de fermentação (depois de 48h), é aplicada opcionalmente a etapa de defumação. Em algumas indústrias esta é realizada em fumeiros. Entretanto, em grandes indústrias, a defumação ocorre na própria câmara de fermentação, onde

algumas vezes por dia são realizadas as aplicações de fumaça, que perduram de 1 a 3h, durante 2 a 3 dias. Esse processo, além de agregar a própria característica de salame defumado (aroma/sabor e cor), também atua como antioxidante e evita o crescimento de bolores indesejáveis, através do incremento superficial de compostos fenóis e outros compostos carbonílicos (FEINER, 2006).

O período de maturação/desidratação é uma variável altamente dependente do tipo e diâmetro do produto, que usualmente pode levar de 20 dias a 3 meses (TOLDRÁ *et al.*, 2001). A duração e as condições do processo, assim como o grau de defumação, têm uma influência forte e definitiva nas propriedades sensoriais do salame, pela conseqüente redução da  $a_w$  (TOLDRÁ *et al.*, 2001). É difícil determinar o ponto em que termina a fermentação e se inicia o processo de desidratação nos salames produzidos no Mediterrâneo, pois a perda de água ocorre juntamente com o início do processo de fermentação. No entanto, para salames de fermentação de período médio a longo e calibre grosso, a desidratação propriamente dita se inicia entre 76 - 96h, quando o pH atinge valores inferiores a 5,2.

O tamanho das partículas de carne e gordura que constituem o produto, diâmetro do envoltório utilizado, teor de gordura e a velocidade do ar determinam a máxima diferença entre a pressão de vapor no salame ( $a_w$ ) e na atmosfera da câmara (UR%), portanto, a quantidade de água a ser removida do produto necessita de um determinado tempo. Esta etapa é crítica, pois alguns defeitos de fabricação podem surgir, como o anel de desidratação, se as condições climáticas da câmara não estiverem bem ajustadas.

Finalmente, quando o salame estiver com as características sensoriais alcançadas, o mesmo pode ser comercializado com a cobertura de mofo e sem proteção física, ou então, como é comumente comercializado no Brasil, retirando a cobertura de mofo por lavagens e, posteriormente, seco e embalado a vácuo.

## 1.2 - Pesquisa dos componentes do aroma

A pesquisa dos constituintes voláteis do sabor é bastante complexa, pois além de apresentar diferentes propriedades químicas e estarem presentes em quantidade extremamente diminuta, geralmente os compostos voláteis são termo-lábeis. Qualquer aumento de temperatura poderá acarretar reações químicas, tais como rearranjos,

hidrólises, ciclizações, oxidações, entre outras, modificando a composição original da amostra. Assim, este tipo de pesquisa compreende quatro etapas fundamentais: o isolamento dos compostos voláteis, a separação por cromatografia gasosa de alta resolução, a identificação dos compostos voláteis e a análise sensorial, por olfatométrica (FRANCO & JANZANTTI, 2004).

### 1.2.1 - Métodos de isolamento dos compostos voláteis

Segundo REINECCIUS (2006), um método de isolamento não reflete precisamente o aroma presente em um alimento e suas proporções. Portanto, se o objetivo do estudo é a obtenção do perfil dos constituintes do aroma, há a necessidade de se combinar dois ou mais métodos analíticos.

FRANCO & JANZANTTI (2004) reportaram a existência de duas abordagens para o isolamento dos compostos voláteis de um alimento. A primeira, denominada de Análise Total, compreende a análise de todos os componentes voláteis presentes na matriz alimentícia, enquanto a segunda, que é comumente conhecida como Análise do *Headspace*, envolve apenas a análise dos componentes voláteis presentes na fase gasosa em equilíbrio sobre a amostra (líquida ou sólida), assim representando mais fielmente o que é percebido pelo olfato.

A Análise Total dos compostos voláteis, realizada pelo emprego da unidade de destilação-extração simultânea desenvolvida por NICKERSON & LIKENS (1966), tem sido empregada para a análise de produtos cárneos fermentados, apresentando baixa variabilidade (DIRINCK *et al.*, 1997; SCHMIDT & BERGER, 1998). Porém, este método tem sido considerado muito trabalhoso, além de afetar o número e a proporção relativa dos compostos voláteis, com a maior produção de compostos provenientes da oxidação de ácidos graxos causado pelo aquecimento. Os compostos gerados incluem alcanos, alquenos, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos de cadeia curta, sendo que os três últimos possuem um baixo limiar de detecção (*threshold*). RUIZ *et al.* (1998), RUIZ *et al.* (1999) e ANDRÉS *et al.* (2002) aplicaram essa técnica em presunto cru e salientaram outra importante crítica, que é a necessidade de um grande volume de amostra, tanto em circunstâncias experimentais, como no controle de qualidade na indústria.

Outro método com a mesma abordagem, desenvolvido por BERGER *et al.* (2003), baseado na destilação em alto vácuo (HVD) e denominado de *Thin Layer High Vacuum Distillation* (TLHVD), visa a extração de compostos do aroma em produtos com elevado teor de gordura. O método envolve um sistema de destilação modificado com alto vácuo ( $5 \times 10^{-3}$  Pa) e temperatura de 45°C, de modo que seja possível a separação dos voláteis com afinidade pela fase lipídica da matriz de não voláteis. Os componentes voláteis são condensados em superfícies resfriadas com gelo seco e nitrogênio líquido (*traps*) e, em seguida, a recuperação da fração volátil é realizada através da solubilização em solvente, que é então concentrado antes da análise. O método apresentou boa reprodutibilidade para a maioria dos grupos de compostos voláteis utilizados no sistema modelo, porém proporcionou baixa recuperação dos compostos com pontos de ebulição mais elevados, como as lactonas.

A análise do *headspace* pode ser estática ou dinâmica (KOLB, 1999). Em uma técnica de *headspace* estático (*direct headspace*), a amostra é mantida em um recipiente fechado até que se atinja um equilíbrio termodinâmico dos compostos voláteis entre a fase líquida ou sólida e a fase gasosa, a uma determinada temperatura, geralmente a ambiente. Uma alíquota da fase gasosa é recolhida e injetada no cromatógrafo gasoso. Devido às pressões parciais significativamente menores do que a pressão parcial do vapor de água, os analitos de interesse estão em concentrações geralmente baixas, obtendo-se cromatogramas pobres e limitados a poucos compostos voláteis (THOMAZINI & FRANCO, 2000).

O *headspace* dinâmico é um método muito empregado para a análise de compostos voláteis em alimentos. Neste método, há uma coleta contínua dos compostos voláteis, realizada por um sistema a vácuo (FRANCO & RODRIGUEZ-AMAYA, 1983) ou pela passagem de um gás inerte (SINGLETON & PATTEE, 1978). Uma armadilha, recheada com materiais adsorventes, coleta e concentra os compostos voláteis. Nesses sistemas, as condições ótimas de coleta dos compostos voláteis dependem do tempo de captura e da dimensão da armadilha. Posteriormente, os compostos voláteis são eluídos da armadilha por um solvente orgânico adequado, ou então são dessorvidos termicamente.

Outra técnica de isolamento é a microextração em fase sólida (*solid phase microextraction* - SPME), desenvolvida por PAWLISZYN (1990). Esta técnica apresenta

algumas vantagens, como a facilidade de extração de compostos voláteis, rapidez, dispensa o uso de solventes, utiliza pequeno volume de amostra, além de apresentar alta sensibilidade e baixo custo (PAWLISZYN *et al.*, 1992; KATAOKA *et al.*, 2000). A SPME pode ser baseada na sorção dos analitos presentes no *headspace* da amostra, por uma fase extratora imobilizada na superfície de uma fibra de sílica fundida. As fibras são recobertas com fase polimérica líquida ou com uma fase sólida porosa (mais exatamente, polímeros sólidos dispersos em uma matriz líquida). Para fases poliméricas líquidas, assim como polidimelsiloxano (PDMS) e o poliácrlato (PA), o mecanismo físico-químico responsável pela extração é a partição. Quando sólidos porosos recobrem a fase líquida, as fibras são chamadas mistas, assim como Divinilbenzeno-PDMS, Carboxen/PDMS, Carbowax-DVB e Carbowax-resina modelada (TR), e neste caso o processo também envolve, principalmente, a adsorção dos analitos (AUGUSTO, 2002).

Aspectos termodinâmicos dessa técnica de preparação de amostra têm sido estudados e estas pesquisas mostraram que a quantidade extraída de analitos pela superfície da fibra é diretamente proporcional à concentração do analito no *headspace*, independente da localização da fibra. Constantes de distribuição ( $K_{fs}$  e  $K_{hs}$ ) entre as diferentes fases podem ser estimadas por meios físicos-químicos e parâmetros cromatográficos. A teoria termodinâmica prediz o efeito da temperatura, sal, polaridade da matriz e o material de revestimento para otimizar as condições da extração com um número mínimo de experimentos. A cinética da SPME determina a rapidez da extração. Modelos matemáticos que permitem a determinação dos coeficientes de difusão e os limites dos coeficientes de distribuição têm sido também desenvolvidos (PAWLISZYN, 1997).

Considerando especificamente os alimentos com elevado teor de lipídeos, tem sido constatada certa dificuldade no isolamento da fração volátil apolar, devido à grande afinidade desta pela matriz. Para resolver este problema, alguns recursos têm sido utilizados para melhorar a extração dos componentes voláteis aderidos à matriz lipídica, como o emprego de temperatura (NICKERSON & LIKENS, 1966; PAWLISZYN, 1990; BERGER *et al.*, 2003), ou de alto vácuo (SCHMIDT & BERGER, 1998; BERGER *et al.*, 2003) para efetuar o deslocamento da fração volátil para as armadilhas e a

extração exaustiva por solventes orgânicos (BERGER *et al.*, 2003), além do uso de agitação e adição de sal (PAWLISZYN, 1990).

### 1.2.2 - Composição e identificação dos compostos voláteis

A fração volátil de um alimento, por qualquer que seja o método de isolamento empregado, retrata uma mistura complexa de compostos voláteis, portanto, requer para a sua separação a aplicação de técnicas bastante seletivas, sensíveis e eficientes. Neste sentido, a cromatografia gasosa de alta resolução (GCHR) satisfaz a essas exigências, e por isso, tem sido comumente aplicada na pesquisa dos componentes do aroma dos alimentos.

A cromatografia gasosa associada às colunas capilares de sílica fundida oferece alta resolução e eficiência, tornando possível a análise de centenas de substâncias de uma mesma amostra (FRANCO & JANZANTTI, 2004; GROB, 2004). Outros fatores também determinam forte influência na eficiência do processo cromatográfico e na adequação à análise de aromas, como o a técnica de injeção da amostra, o tipo de injetor (*split/splitless*, *on-column* e *programmed temperature vaporizer*), a utilização do insensor (*liner*) adequado ao uso, a espessura e tipo de fase estacionária, comprimento da coluna, bem como o tipo e a velocidade do gás de arraste (GROB, 1994; SNOW, 2004; HINSHAW, 2004).

O tipo de análise dos constituintes voláteis está diretamente relacionado com o objetivo do estudo (REINECCIUS, 2006). Desta forma, se a finalidade for apenas quantificar determinados compostos, normalmente é aplicada a CG acoplada a um detector de ionização em chama (CG-DIC) (GROB & KAISER, 2004a). No entanto, detectores específicos também podem suprir adequadamente a necessidade, como no caso dos compostos sulfurados e nitrogenados, que apresentam sinal específico pelos detectores Fotométrico em Chama (DFC) e Nitrogênio-Fósforo (DNF), respectivamente; porém são raramente utilizados na pesquisa do aroma (DEMEYER & STAHNKE, 2002). Esses grupos de compostos, no entanto, merecem atenção, pois são freqüentemente reportados como compostos de elevado impacto odorífero em alimentos (MATEO & ZUMALACÁRREGUI, 1996; SCHMIDT & BERGER, 1998; STAHNKE *et al.*, 2002).

Agora se o foco do estudo for voltado à análise qualitativa dos compostos voláteis, o espectrômetro de massas (CG-EM) é o detector mais adequado atualmente. Este

fato, em parte, é atribuído pela diminuição do custo, aumento considerável da sensibilidade e redução do tempo de varredura (*scan*) do instrumento (GROB & KAISER, 2004b). Entretanto, outros instrumentos também podem ser aplicados, como o infravermelho próximo e a ressonância magnética nuclear (REINECCIUS, 2006). A CG-EM é a combinação de duas ferramentas analíticas poderosas, desta forma, o CG separa com alta eficiência os componentes de uma mistura complexa e o espectrômetro de massas fornece informações qualitativas dos analitos (espectro de massas), que permite identificar os mesmos. Este detector também pode ser empregado para análises quantitativas, no entanto, em muitas aplicações, a sensibilidade e a faixa linear do EM são muito menores do que em outros detectores (ROOD, 1995).

Por outro lado, quando se deseja saber qual é a contribuição odorífera de um determinado composto a um alimento, seja ele desejável ou indesejável, a técnica a ser empregada nesta ocasião é a olfatomia (CG-O). Na pesquisa do aroma dos alimentos é muito utilizada a associação das técnicas cromatográficas à olfatomia e à espectrometria de massas, CG-O-EM, pois pode trazer uma economia de trabalho, permitindo que apenas os compostos sensorialmente importantes sejam identificados por espectrometria de massas (THOMAZINI & FRANCO, 2000).

Na identificação e confirmação dos constituintes voláteis de uma amostra, as relações massa/carga ( $m/z$ ) obtidas nos espectros de massas por ionização por elétrons (EI) a 70 eV, são utilizadas como informação estrutural. De posse do espectro de massas fornecido pelo composto desconhecido, o primeiro passo é realizar uma busca através da similaridade espectral deste com os espectros armazenados em uma biblioteca de referência. Com o resultado desta etapa tem-se o analito tentativamente identificado e com elevado grau de incerteza sobre a identificação. O analito é considerado positivamente identificado quando o seu espectro é idêntico ao obtido pela substância pura (McLAFFERTY, 1993).

Quando não há a disponibilidade de compostos padrões, outros parâmetros podem auxiliar na identificação do analito desconhecido, aumentando, assim, o grau de certeza. As opções mais empregadas para este fim são: quando possível, o conhecimento prévio dos constituintes da amostra analisada; comparar o índice de retenção (ou índice de Kovats) calculado para o analito com aqueles fornecidos pela

literatura da substância em questão, obtidos em colunas com a mesma fase estacionária; comparar o índice de retenção em duas circunstâncias, uma utilizando uma coluna de fase polar e outra apolar (JENNINGS & SHIBAMOTO, 1980); considerar a posição do analito a outros constituintes com identificação consolidada na mesma amostra; e quando possível, relacionar os descritores sensoriais obtidos por CG-O com os termos descritivos apresentados na literatura para o mesmo composto, principalmente, quando o pico registrado pelo EM não é suficientemente grande para fornecer um espectro de qualidade (FRANCO & JANZANTTI, 2004).

### **1.2.3 - Análise Sensorial**

#### **1.2.3.1 - Análise Descritiva Quantitativa**

Testes sensoriais descritivos estão entre as mais sofisticadas ferramentas do arsenal científico da área (LAWLESS & HEYMANN, 1998). Dentre as técnicas descritivas, a Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) (STONE *et al.*, 1974; STONE & SIDEL, 1993) tem mostrado um grande número de aplicações em alimentos. Esta técnica tem como objeto a obtenção do perfil sensorial dos produtos, em que as propriedades sensoriais são descritas e quantificadas por uma equipe julgadora treinada. Na ADQ os julgadores são recrutados através de um questionário, quando então são pré-selecionados. A equipe pré-selecionada participa do levantamento dos termos descritores e seus respectivos padrões de referência de intensidade. Junto a essa etapa inicia-se o treinamento da equipe e, posteriormente, os julgadores que apresentarem bom poder de discriminação e repetibilidade serão selecionados para compor a equipe final, a qual avaliará as amostras (STONE & SIDEL, 1993).

Os resultados da ADQ são analisados estatisticamente e depois representados por gráficos. O gráfico de coordenadas polares é empregado para representar o perfil sensorial, nele são plotados os valores médios dos descritores para cada amostra. Os resultados são submetidos à Análise de Variância (ANOVA) e teste de Tukey. A Análise de Componentes Principais é uma técnica estatística multivariada amplamente utilizada para interpretar dados da ADQ. Esta técnica reduz o número de variáveis dependentes (atributos) em apenas algumas variáveis adjacentes (fatores), baseada na correlação existente entre as variáveis originais (LAWLESS & HEYMANN, 1998). Os resultados

podem ser aplicados para encontrar o perfil sensorial específico de um produto, comparar e contrastar as similaridades entre produtos, bem como ajustar as características do produto com o objetivo de aumentar a participação no mercado (CHAPMAN *et al.*, 2001), quando se correlacionam resultados da análise descritiva com os de testes afetivos com consumidores.

A Análise Descritiva Quantitativa tem tido boa aceitação para avaliações sensoriais de vários alimentos (STONE & SIDEL, 1998), inclusive produtos cárneos. Em salame, os principais descritores reportados na literatura para aroma e sabor são: de salame, queijo, carne fresca, fermentado, ácido, gordura, ranço, defumado, condimento, pimenta, maturado, curado e solvente (STAHNKE *et al.*, 2002; ANSORENA *et al.*, 2001; STAHNKE, 1999b; VIALON *et al.*, 1996; STAHNKE, 1995b; BERDAGUÉ *et al.*, 1993); para aparência: brilho, intensidade e tonalidade da cor, tamanho e uniformidade das partículas de carne e gordura (ANTONI, 2005); e para textura: firmeza e mastigabilidade (ANTONI, 2005; ANSORENA *et al.*, 2001).

### 1.2.3.2 - Teste de Aceitação

Os testes Afetivos têm como propósito a avaliação das respostas dos consumidores com relação à preferência e/ou aceitação dos produtos. Desta forma, estes testes têm demonstrado êxito no desenvolvimento, melhoria da qualidade, otimização e avaliação do mercado de produtos alimentícios (MEILGAARD *et al.*, 1999).

A aceitação de um produto alimentício no mercado depende, em parte, de um grande desempenho sensorial quando o mesmo é consumido, enquanto que, o resultado de vendas baseia-se em um bom trabalho de *marketing* (HELGENSEN *et al.*, 1997). Portanto, o grau de aceitação de um produto deve ser determinado sem a influência de sua imagem no mercado, de modo a expressar resultados que permitam relacionar diretamente a influência das variáveis estudadas, como os ingredientes e as mudanças no processamento, bem como a comparar o seu desempenho perante os concorrentes, através das características sensoriais.

O Mapa de Preferência é uma técnica desenvolvida para atender a esses objetivos, e pode ser classificada como externa (PREFMAP) e interna (MDPREF) (GREENHOFF & MACFIE, 1994; MCEWAN *et al.*, 1998). Uma área importante para desenvolvimento de produtos estratégicos é a identificação de possíveis segmentos de

consumidores. Neste sentido, o mapa de preferência é freqüentemente aplicado para identificar grupos de consumidores, os quais respondem hedonicamente de forma uniforme, e possibilita diferir grupos por idade, sexo, atitudes, necessidades e hábitos alimentares (WESTD *et al.*, 2004).

Com a técnica de MDPREF os dados de aceitação de consumidores potenciais de um produto podem também ser correlacionados com os adquiridos na ADQ, assim, o objeto de estudo é o entendimento de quais características intrínsecas do produto apontam a aceitabilidade pelos consumidores (MCEWAN *et al.*, 1998).

Nesse sentido, vários trabalhos têm empregado o mapa de preferência para avaliar as respostas dos consumidores frente a diferentes matrizes alimentícias, como de diferentes cultivares de tomate (LÊ & LEDAUPHIN, 2006) e maçãs (DAILLANT-SPINLER *et al.*, 1996), queijos (BÁRCENAS *et al.*, 2001; MURRAY & DELAHUNTY, 2000), erva-mate (SANTA CRUZ *et al.*, 2003) e suco de laranja pronto para beber (ALMEIDA, 2006). No mesmo intuito, HELGENSEN *et al.* (1997) compararam os resultados de Mapas de Preferência Interno e Externo, e ainda utilizaram estes dados para correlacionar, através de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), com os dados da ADQ de seis diferentes tratamentos de salame produzidos com carne de carneiro.

### 1.2.3.3 - Técnicas CG-Olfatométricas

O aroma dos alimentos é constituído, normalmente, por um grande número de compostos voláteis, no entanto, somente uma pequena fração destes contribui para o aroma global. Neste sentido, a cromatografia gasosa acoplada a olfatometria (CG-O) tem sido empregada como uma ferramenta muito valiosa e extremamente sensível para determinar a atividade odorífera dos compostos voláteis que possuem baixo limiar de detecção (GROSCH, 1993; VAN RUTH & ROOZEN, 1994; MARSILLI & MILLER, 2000; GARRUTI, 2001; ALVES, 2004), que podem chegar a  $10^{-19}$  moles (MISTRY, *et al.*, 1997).

A CG-O refere-se à inalação dos compostos efluídos do cromatógrafo gasoso pelos julgadores, os quais revelam as características dos estímulos odoríferos separadamente, de uma mistura complexa de voláteis (REINECCIUS, 2006). Assim, esta técnica tem sido aplicada para detectar não somente os compostos mais

importantes que caracterizam o produto (compostos de impacto), mas também para os compostos que contribuem negativamente, considerados como *off-odors* em alimentos (MISTRY *et al.*, 1997).

As principais técnicas olfatométricas são divididas basicamente em três categorias, quais sejam: técnicas de diluição sucessivas do isolado, assim como CHARM *analysis* (*Combined Hedonic Response Measurement*) desenvolvida por ACREE *et al.* (1984) e AEDA (*Aroma Extract Dilution Analysis*), por ULLRICH & GROSCH (1987), as de tempo-intensidade, como OSME (cheiro, em grego, sendo também a abreviação de *Oregon State Method*) desenvolvida por McDANIEL *et al.* (1990) e FSCM (*Finger Span Cross-modality Matching*), por ETIÉVANT *et al.* (1999) e as de frequência de detecção do odor, como NIF/SNIF (*Nasal Impact Frequency/ Surface of Nasal Impact Frequency*), proposta por POLLIEN *et al.* (1997) e OGA (*Olfactometry Global Analysis*) por LINSSEN *et al.* (1993). Em comum, as técnicas olfatométricas apresentam a forma de condução dos voláteis efluídos da coluna cromatográfica até o nariz do julgador. No entanto, algumas diferenças que podem ser observadas entre elas são, basicamente, a forma de aplicação do isolado (original ou diluído), a aquisição dos dados (descrição, tempos inicial, final e de intensidade máxima, no caso das técnicas de tempo-intensidade, softwares, entre outros), o número de julgadores, considerando se estes são treinados ou não, e principalmente, os fundamentos (unidade de odor e lei de Stevens).

Nas técnicas de CHARM (ACREE *et al.*, 1984) e AEDA (ULLRICH & GROSCH, 1987) uma série de diluições do isolado original de um alimento é avaliada por CG-O por dois ou três julgadores treinados, o que pode gerar uma análise tendenciosa pelo pequeno número de indivíduos, mas mesmo assim, implica em um grande número de corridas cromatográficas, que é uma das desvantagens dos métodos (REINECCIUS, 2006). A importância dos odores é dada pelo maior grau de diluição, e são determinadas como medida de CHARM e FD-factor (*Flavour Dilution*), para as técnicas de CHARM e AEDA, respectivamente. Os resultados de ambas as técnicas são representadas graficamente pelo valor de CHARM e do fator de FD versus os respectivos índices de retenção de Kovats para a obtenção dos aromagramas.

As técnicas de diluições do isolado diferem das demais, pois estão baseadas em medidas de *threshold*, assumindo uma relação linear entre a intensidade odorífera de

um composto e a sua concentração, e por isso são criticadas. Entretanto, as técnicas de frequência e tempo-intensidade estão fundamentadas na psicofísica moderna e de acordo com a lei de Stevens (DA SILVA *et al.*, 2004).

McDANIEL *et al.* (1990) desenvolveram a técnica OSME, em que julgadores treinados avaliam os compostos voláteis que efluem da coluna cromatográfica e respondem aos estímulos odoríferos utilizando uma escala de intensidade, assim o aromagrama é representado por um gráfico de tempo versus intensidade. Como não é uma técnica de diluições sucessivas, esta apresenta como vantagem um menor tempo de análise, pois os julgadores treinados necessitam apenas realizar as repetições de um mesmo isolado, além de fornecer um aromagrama correspondente ao cromatograma (DA SILVA *et al.*, 2004).

A técnica olfométrica *Finger Span* é similar a técnica OSME, no entanto, ao invés de estimar a intensidade com o uso de escalas, este método aplica um dispositivo que permite variar a amplitude da abertura dos dedos polegar e indicador na mesma proporção em que o provador percebe a intensidade odorífera dos compostos (ETIÉVANT *et al.*, 1999).

POLLIEN *et al.* (1997) reportaram a grande dificuldade encontrada pelos julgadores para detectarem os odores efluentes e descrevê-los simultaneamente e, ainda registrar uma escala de intensidade previamente memorizada. Desta forma, estes autores desenvolveram um método em que o tratamento de dados é baseado na detecção da frequência em que dado composto foi percebido, ou seja, há uma soma dos aromagramas individuais gerando um aromagrama normalizado em formato de cromatograma, onde a altura normalizada ou superfície dos picos é chamada de NIF/SNIF. Essa técnica necessita um número mínimo de 8-10 provadores diferentes não treinados. No entanto, NIF/SNIF não mede diretamente a intensidade do odor, mas aumenta com a concentração e, conseqüentemente, com a intensidade do odor, sendo que assim pode-se comparar intensidades de picos diferentes entre dois aromagramas.

As técnicas de frequência de detecção dos odores, o OSME e AEDA foram comparadas por LE GUEN *et al.* (2000) e posteriormente por VAN RUTH & O'CONNOR (2001) e em ambos os estudos foi constatada uma elevada correlação positiva entre as técnicas de frequência e OSME. Estas, no entanto, mostraram menor correlação com a técnica AEDA. A técnica de frequência de detecção foi considerada possuir grande

potencial de aplicação, pelo fato de ser mais simples para os julgadores e requerer menos treinamento (VAN RUTH & O'CONNOR, 2001), além de apresentar alta repetibilidade (VAN RUTH, 2004). Por outro lado, a técnica OSME demonstrou alto poder de discriminação entre diferentes níveis de concentração de uma mistura de compostos odoríferos (DA SILVA *et al.*, 1994; VAN RUTH, 2004), e permitiu classificar os compostos pelo grau de intensidade odorífera.

#### **1.2.4 - Ferramentas estatísticas aplicadas à otimização de experimentos e interpretação de dados químicos e sensoriais**

Nos últimos anos, o emprego de ferramentas estatísticas multivariadas têm aumentado intensamente, seja para planejamentos experimentais para otimizar uma determinada resposta, quanto para obter informações relevantes de um grande volume de dados químicos, e assim denominada de quimiometria.

A técnica estatística Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) tem como objetivo encontrar as condições ótimas para que, dependendo da circunstância, se atinja o maior ou menor valor de uma dada resposta. Deste modo, essa técnica, além de permitir a pesquisa de vários parâmetros simultaneamente, determina o efeito das interações entre os fatores analisados, o que o método clássico univariado não possibilita (GIOVANNI, 1983). A MSR tem sido aplicada com êxito em inúmeras situações, assim, veiculando a modelagem das variáveis à otimização do resultado, seja de processos industriais ou em ensaios laboratoriais, como na otimização de métodos de isolamento dos constituintes voláteis em alimentos (PELLATI *et al.*, 2005; DÍAZ *et al.*, 2002; MEJÍAS *et al.*, 2002).

Na quimiometria, as técnicas mais freqüentemente aplicadas são: a Análise dos Componentes Principais (ACP), Análise de Agrupamento Hierárquico (*HCA* - sigla em inglês), Análise de Escalamto Multidimensional (*MDS* - sigla em inglês), Regressão por Componentes Principais (*PCR* - sigla em inglês) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais, de primeira e segunda ordem (*PLSR-1* e *2* - sigla em inglês) (FERREIRA *et al.*, 1999), além de Análise Discriminante Linear (*LDA* - sigla em inglês) e Análise de Correlação Canônica (*CCA* - sigla em inglês) (REINECCIUS, 2006). Uma das aplicações é a análise exploratória dos dados, de tal modo que permita acessar a correlação existente entre o universo de variáveis e, conseqüentemente, com as

amostras. Outra abordagem é a calibração, em que as medidas instrumentais são utilizadas para prever uma propriedade físico-química ou sensorial da amostra (DURANTE *et al.*, 2006). Por último, o emprego para fins de classificação das amostras também é bastante usual, podendo qualificar amostras de alimentos de acordo com a origem, tipo de matéria-prima e ingredientes, processo de fabricação, qualidade e até mesmo identificar adulterações de um alimento (REINECCIUS, 2006).

Não há dúvidas que a verdadeira medida da qualidade sensorial de um alimento se obtém através de análises sensoriais adequadas, no entanto, existem algumas razões para a aplicação de dados instrumentais para explorar ou suplementar os ensaios sensoriais (REINECCIUS, 2006). Entre as razões se incluem o custo, a disponibilidade de tempo e mão-de-obra requerida nos ensaios, a variabilidade associada com os ensaios sensoriais e a deficiência das pessoas para expressar o estímulo fornecido, por exemplo, por substâncias químicas, como resposta sensorial (REINECCIUS, 2006; DURANTE *et al.*, 2006; LACHENMEIER, 2007).

Métodos estatísticos não supervisionados (ACP, HCA e MDS) são normalmente empregados para analisar os dados sensoriais obtidos da ADQ (GREENHOFF & MACFIE, 1994; STOHR *et al.*, 2001; WESTAD *et al.*, 2004; PÉREZ-CACHO *et al.*, 2005; LÊ & LEDAUPHIN, 2006; ALMEIDA, 2006), bem como aqueles obtidos por medidas instrumentais (CG - voláteis, composição centesimal, minerais, aminoácidos, ácidos graxos, entre outros) (STAHNKE, 1999a; PATORELLI *et al.*, 2003). A finalidade normalmente é determinar quais são as variáveis que estão correlacionadas com os tratamentos ou amostras em um ensaio, assim auxiliando diretamente na interpretação dos dados.

Por outro lado, alguns pesquisadores têm empregado técnicas estatísticas supervisionadas (PLSR e PCR) para explorar a correlação de medidas instrumentais obtidas de alimentos com os dados da análise sensorial, normalmente, obtidos pela ADQ ou aceitação (STAHNKE, 1994 e 1995; HANSEN *et al.*, 2005; DURANTE *et al.*, 2006; BIASIOLI *et al.*, 2006; PRIPP *et al.*, 2006, LÓPEZ *et al.*, 2007).

### 1.2.5 - Compostos voláteis dos salames

Os compostos da fração volátil do salame fermentado têm sido coletados e identificados por vários pesquisadores (BERDAGUÉ *et al.*, 1993; STAHNKE, 1994 e

1995b; SCHMIDT & BERGER, 1998; MEYNIER *et al.*, 1999; STAHNKE *et al.*, 1999; SUSENEN *et al.*, 2001; MARCO *et al.*, 2007). STAHNKE (2003) relatou que cerca de 400 compostos voláteis já tinham sido identificados em salames até essa data. Esses compostos, pertencentes a diversas classes químicas, como hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos orgânicos, ésteres, compostos com enxofre (sulfetos e tióis), compostos aromáticos, o-heterocíclicos, terpenos e compostos nitrogenados, demonstram claramente que a variação dos voláteis em salame é ampla e o perfil do aroma muito complexo. De acordo com o estudo de SCHMIDT & BERGER (1998) o conteúdo de voláteis varia entre 70 e 180 mg.Kg<sup>-1</sup>. Para a maior parte dos pesquisadores, o isolado obtido dos salames é constituído, majoritariamente, de terpenos e ácidos graxos, seguido pelos álcoois alifáticos, cetonas, ésteres e compostos com enxofre (STAHNKE, 2003).

Para a análise dos constituintes voláteis em salame basicamente têm sido empregadas três técnicas, a extração destilação simultânea, o *headspace* dinâmico e a microextração em fase sólida. As duas últimas foram aplicadas em estudos mais recentes.

SUSENEN *et al.* (2001) identificaram e quantificaram 68 compostos voláteis em salame italiano, utilizando a técnica de *headspace* dinâmico para a captura dos voláteis, com uma temperatura de equilíbrio do *headspace* de 42°C por 30 min. No arraste dos voláteis foi aplicado uma vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, armadilha de Tenax TA para adsorção e posterior dessorção térmica *on-line* com o CG. EDWARDS *et al.* (1999), utilizando a mesma técnica de isolamento, obtiveram cerca de 70 compostos voláteis em salame espanhol. Ambos os autores confirmaram que os compostos voláteis que caracterizam o aroma dos salames eram provenientes da atividade microbiana, oxidação lipídica e condimentos.

A obtenção da fração volátil de produtos cárneos, como o salame e presunto maturado cru, quando explorada com o emprego da técnica de SPME, consensualmente, tem sido atribuída como a melhor ou mais adequada, a eficiência da fibra mista Carboxen-PDMS para a extração dos voláteis (RUIZ *et al.*, 1998; MARCO *et al.*, 2004; SÁNCHEZ-PEÑA *et al.*, 2005; CAMPOS *et al.*, 2006). De forma geral, o número de compostos voláteis, pertencentes a diferentes classes químicas e

reportados na literatura com o emprego desta fibra em salame, tem variado entre 42 e 97.

Em resumo, a revisão da literatura mostrou que as técnicas mais utilizadas pelos pesquisadores para estudar os compostos voláteis de amostras com alto conteúdo lipídico foram as técnicas de *headspace* dinâmico empregando polímeros porosos e temperatura média de 42°C (BARBIERI *et al.*, 1992; SUNESEN *et al.*, 2001; TJENER *et al.*, 2003) ou então microextração em fase sólida, em condições rigorosamente padronizadas (RUIZ *et al.*, 1998; ANDRÉS *et al.*, 2002; MARCO *et al.*, 2004).

Os compostos de maior relevância ao aroma de salame, os quais foram reportados em estudos envolvendo olfatometria (Frequência de detecção e AEDA) são: metanotiol, eugenol, ácidos graxos de cadeia curta (ácidos acético, propanóico, butanóico, pentanóico e hexanóico), ácidos com ramificação metil (2-metilpropanóico, 2- e 3-metilbutanóico), cetonas (2-heptanona, 1-octen-3-ona, diacetil e 2,3-pentadiona), aldeídos (acetaldeído, hexanal, octanal, 2,4-(*E,Z*)-decadienal, 2- e 3- metilbutanal, metional, entre muitos outros), ésteres (em particular 2-metilpropanoato de etila, 2- e 3-metilbutanoato de etila e butanoato de etila), compostos com enxofre (dimetilsulfeto e dimetiltrisulfeto), aromáticos (2-fenilacetaldeído, 2-feniletanol, p-cresol, guaiacol, 2-furfurantiol e 2-acetil-1-pirrólico) (STAHNKE, 1994 e 1995b; SCHMIDT & BERGER, 1998; MEYNIER *et al.*, 1999; STAHNKE *et al.*, 1999; BLANK *et al.*, 2001; MARCO *et al.*, 2007).

Estudos sobre o perfil sensorial têm dado algumas indicações de como os descritores do aroma de salame estão relacionados com os vários compostos de importância odorífera do produto. Desta forma, o odor de manteiga parece estar correlacionado com diacetil, o odor de curado/maturado com cetonas metílicas, 2-metilpropanal, 2- e 3-metilbutanal, aroma de alho com alguns compostos com enxofre, aroma de defumado com compostos aromáticos com grupo fenol e o-heterocíclicos, aroma ácido com ácidos de cadeia curta (ácido acético, butanóico e hexanóico), odor de ranço com hexanal, octanal, nonanal e decanal e aroma de queijo com ácidos butanóico, 2- e 3-metilbutanóico e 2-metilpropanóico (BERDAGUÉ *et al.*, 1993; STAHNKE, 1994, 1995b; STAHNKE *et al.*, 1999).

Segundo DEMEYER & STAHNKE (2002), o salame recentemente embutido não contém compostos de importância odorífera, assim, neste estágio, o produto apresenta

aroma pouco intenso e não característico. No entanto, nessa ocasião o embutido contém um elevado número de precursores potenciais, como os carboidratos, proteínas e gorduras, que durante as etapas de fermentação, desidratação e maturação, são convertidos por enzimas endógenas, atividades microbianas e reações químicas em um grande número de substâncias voláteis, que por sua vez podem ou não apresentar impacto odorífero e contribuir para o aroma de salame.

Durante a fermentação, os carboidratos adicionados são convertidos em ácido láctico e em alguns compostos voláteis importantes de baixa massa molecular (BERDAGUÉ *et al.*, 1993). A formação destes compostos é dependente do tipo de cultura *starter* aplicada, tipo e quantidade de carboidrato, temperatura e outros parâmetros de processamento. O ácido láctico contribui para o gosto ácido e não apresenta contribuição sensorial ao aroma do produto. Já entre os compostos voláteis formados pela fermentação, vários são relatados como importantes para o aroma de salame (DEMEYER & STAHNKE, 2002). Dentre os principais compostos gerados estão o ácido acético, propanóico e butanóico, acetaldeído, diacetil, acetoína, 2,3-butanodiol, etanol, acetona, 2-propanol, entre outros (STAHNKE, 1999b). Entretanto, estes compostos são derivados do piruvato e, por isso, podem apresentar outras fontes de origem (DEMEYER & STAHNKE, 2002).

O catabolismo de aminoácidos de cadeia ramificada, como a valina, leucina e isoleucina geram 2-metilpropanal, 2- e 3-metilbutanal, respectivamente, bem como os respectivos álcoois e ácidos (STAHNKE, 1995a; SONDERGAARD & STAHNKE, 2002). A partir da cisteína e fenilalanina formam-se, respectivamente, compostos com enxofre (dimetildisulfeto) e aromáticos (fenilacetaldeído) (BERDAGUÉ *et al.*, 1991). Dentre os referidos compostos, alguns estão positivamente correlacionados com descritores característicos do salame, como os aldeídos ramificados, 2- e 3-metilbutanal, com o aroma de maturado (STAHNKE, 1995b; BRUNA *et al.*, 2000; SONDERGAARD & STAHNKE, 2002).

A oxidação de lipídeos gera compostos voláteis alifáticos, como os alcanos, alcenos, cetonas metílicas, aldeídos, álcoois e ácidos, bem como alguns compostos cíclicos, como os furanos (BERDAGUÉ *et al.*, 1993). Segundo STAHNKE (1994), a contribuição dos hidrocarbonetos é quase irrelevante ao aroma, devido aos seus altos valores de *threshold*. Já os álcoois com cadeia curta linear apresentam pouca

importância odorífera, no entanto, à medida que vai aumentando o número de carbonos na estrutura, seu aroma vai se tornando mais intenso e dependendo do caso, contribuem com notas de verde, madeira, gordura e floral (SHAHIDI *et al.*, 1986). Os aldeídos propanal e butanal apresentam um aroma acentuado e irritante. Já os aldeídos de cadeia intermediária (C5-C9) são descritos como verde, floral, óleo e gordura, dependendo da concentração. Os de cadeia longa, entre C10-C12 são caracterizados por aromas cítricos (FORSS, 1972, citado por TOLDRÁ *et al.*, 2001).

Alguns ingredientes, como os condimentos, também contribuem para o aroma/sabor típico do produto, destacando-se a pimenta e o alho (ORDÓÑEZ *et al.*, 1999). Segundo SCHMIDT & BERGER (1998), o maior percentual dos voláteis isolados em salames industrializados são provenientes dos condimentos adicionados. Assim, esta fração é constituída de vários compostos da classe dos terpenos (monoterpenos e sesquiterpenos) que, com raras exceções, apresentam baixa importância odorífera quando avaliados individualmente por olfatométrica. Por outro lado, os compostos voláteis provenientes da adição de alho (sulfetos e tióis) apresentam baixos valores de *threshold*, como dimetildisulfeto, metilalilsulfeto, dialildisulfeto, entre outros, que têm sido descritos com aroma de alho e cebola (STAHNKE, 1994 e 1995; SCHMIDT & BERGER, 1998; MEYNIER *et al.*, 1999; BLANK *et al.*, 2001).

Alguns compostos voláteis aromáticos têm sido reportados como provenientes da alimentação animal, sendo encontrados na matéria-prima, ou então, como contaminantes (laboratório), como tolueno e isômeros do xileno (SHAHIDI *et al.*, 1986).

O processo de defumação acrescenta ao salame uma grande variedade de compostos fenólicos e carbonílicos (JOHANSSON *et al.*, 1994; MATEO & ZUMALACARREGUI, 1996; SCHMIDT & BERGER, 1998; ANSORENA *et al.*, 2001). Muitos deles contribuem com notas de defumado, tostado ou fumaça, como guaiacol, m- e p-creosol (HOLLENBECK, 1994).

Em suma, a revisão da literatura mostrou que as análises químicas e sensoriais dos constituintes voláteis têm sido fundamentais para explorar e monitorar a qualidade do aroma dos salames, bem como para o desenvolvimento de novas formulações. Adicionalmente, o emprego de ferramentas estatísticas multivariadas tem auxiliado a interpretação dos resultados, permitindo visualizar as correlações existentes entre um grande número de variáveis.

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACREE, T. E.; BARNARD, J.; CUNNINGHAM, D. G. A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. **Food Chem.**, 14: 273-286, 1984.
- AICE, Spanish meat industries association. Internet homepage. Available from <http://www.aice.es>, 2004.
- ALLY, G.; COURTS, D.; DEMEYER, D. Effect of nitrate, nitrite and ascorbate on colour and colour stability of dry fermented sausage prepared using 'back slopping'. **Meat Sci.**, 32: 279-287, 1992.
- ALMEIDA, S. B. **Efeito de diferentes aromas cítricos sobre a qualidade e estabilidade sensoriais de suco de laranja pronto para beber**. 2006. 189p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- ALVES, G.L. **Compostos voláteis importantes para o aroma de jenipapo (*Genipa americana* L.) e murici (*Byrsonima crassifolia* L. Rich)**. 136p. Tese (Doutor em Ciência de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- ANDRÉS, A. I.; CAVA, R.; RUIZ, J. Monitoring volatile compounds during dry-cured ham ripening by solid-phase microextraction coupled to a new direct-extraction device. **J. Chromatogr. A**, 963: 83-88, 2002.
- ANSORENA, D.; GIMENO, O.; ASTIASARÁN, I.; BELLO, J. Analysis of volatile compounds by GC-MS of a dry fermented sausage: chorizo de Pamplona. **Food Res. Inter.**, 34: 67-75, 2001.
- ANTONI, I. **Influência dos microrganismos *Staphylococcus xylosum*, *Lactobacillus plantarum* e *Staphylococcus carnosus* no perfil aromático de salames de peru**. Campinas – SP, Tese (doutorado) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- ASTM (American Society for Testing and Materials), **Guidelines for the selection and training of sensory panel members**. ASTM, Sp. Tech. Publ., n.758, 1981.
- AUGUSTO, F.; VALENTE, A. L. P. Applications of solid-phase microextraction to chemical analysis of live biological samples. **Anal. Chem.**, 21: 428-438, 2002.
- BARBIERI, G.; BOLZONI, L.; PAROLARI, G.; VIRGILI, R.; BUTTINI, R.; CARERI, M.; MAGIA, A. Flavor compounds of dry-cured ham. **J. Agric. Food Chem.**, 40: 2389-2394, 1992.
- BÁRCENAS, P.; PÉRES DE SAN ROMÁN, R.; PÉREZ ELORTONDO, F. J.; ALBISU, M. Consumer preference structures for traditional Spanish cheeses and their relationship

- with sensory properties. **Food Qual. Pref.**, 12: 269-279, 2001.
- BERDAGUÉ, J. L.; DENOYER, C.; LE QUÉRÉ, J. L.; SEMON, E. Volatile components of dry-cured ham. **J. Agric. Food Chem.**, 39: 1257-1261, 1991.
- BERDAGUÉ, J. L.; MONTEIL, P.; MONTEL, M. C.; TALON, R. Effect of starter cultures on the formation of flavor compounds in dry sausage. **Meat Sci.**, v.32, p.275-287, 1993.
- BERGER, R. G.; KRINGS, U.; BANAVARA, D. S. Thin layer high vacuum distillation to isolate the flavor of high-fat food. **Eur. Food Res. Technol.**, 217: 70-73, 2003.
- BIASIOLI, F.; GASPERI, F.; APREA, E.; ENDRIZZI, I.; FRAMONDINO, V.; MARINI, F.; MOTT, D.; MÄRK, T. D. Correlation of PTF-MS spectral fingerprints with sensory characterisation of flavour and odour profile of "Trentingrana" cheese. **Food Qual. Pref.**, 17: 63-75, 2006.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Regulamento Técnico de Atribuição de Função de Aditivos, e seus Limites Máximos de Uso para a Categoria 8 - Carne e Produtos Cárneos. Portaria nº 1002/1004, de 11/12/98. Brasília: Ministério da Saúde, 1998.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Anexo XII - Regulamento técnico de identidade e qualidade do salame Tipo Italiano, Instrução Normativa n.º 22, de 31 de julho de 2000. Brasília: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 2000a.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Anexo XIII - Regulamento técnico de identidade e qualidade do salame Tipo Milano, Instrução Normativa n.º 22, de 31 de julho de 2000. Brasília: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 2000b.
- BRAZIL FOCCUS. Produção da Indústria de Carnes no ano de 2000, sob Inspeção Federal. [www.datamark.com.br](http://www.datamark.com.br), 2001.
- CAMPAGNOL, P. C. B.; FRIES, L. L. M.; TERRA, N. N. Salames: da seleção da matéria-prima à qualidade microbiológica. **Revista Nacional da Carne**, 362: 36-42, 2007.
- CAMPOS, R. M. L.; HIERRO, E.; ORDÓÑEZ, J. A.; BERTOL, T. M.; TERRA, N. N.; DE LA HOZ, L. Fatty acid and volatile compounds from salami manufactured with yerba mate (*Ilex paraguariensis*) extract and pork back fat and meat from pigs fed on diets with partial replacement of maize with rice bran. **Food Chem.**, 4: 1159-1167, 2007.
- CARERI, M.; MANGIA, A.; BARBIERI, G.; BOLZONI, L.; VIRGILI, R.; PAROLARI, G. Sensory property relationships to chemical data of Italian-type dry-cured ham. **J. Food Sci.**, 58: 968-972, 1993.

- CHAPMANN, K. W.; LAWLESS, H. T.; BOOR, K. J. Quantitative descriptive analysis and principal component analysis for sensory characterization of ultrapasteurized milk. **J. Dairy Sci.**, 84: 12-20, 2001.
- DAILLANT-SPINLER, B.; MACFIE, H. J. H.; BEYTS, P. K.; HEDDERLEY, D. Relationships between perceived sensory properties and major preference directions of 12 varieties of apples from the southern hemisphere. **Food Qual. Pref.**, 7: 113-126, 1996.
- DAMÁSIO, M. H.; COSTELL, E. Analisis sensorial description: generación de descriptores y selección de catadores. **Ver. Agroquim. Tecnol.**, 31: 165-178, 1991.
- DA SILVA, M. A. A. P.; SAMPAIO, K. L.; BERTOLINI, A. C. **CG-Olfatometria (CG-O): uma revisão**. In: FRANCO, M. R. B. Aroma e sabor de alimentos: temas atuais. São Paulo – Brasil / Livraria Varela, 29-46, 2004.
- DEMEYER, D.; RAEMAEKERS, M. RIZZO, A.; HOLCK, A.; DE SMEDT, A.; TEN BRINK, B.; HAGEN, B.; MONTEL, C.; ZANARDI, E.; MURBREKK, E.; LEROY, F.; VANDENDRIESSCHE, F.; LORENTSE, K.; VENENA, K.; SUNESEN, L.; STAHNKE, L.; DE VUYST, L.; TALON, R.; CHIZZOLINI, R.; EEROLA, S.; Control of bioflavour and safety in fermented sausages: first results of a European project. **Food Res. Inter.**, 33: 171-180, 2000.
- DEMEYER, D. & STANKE, L. **Quality control of fermented meat products**. In: Meat processing: improving quality. KERRY, J.; KERRY, J.; LEDWARD, D. (Eds.), CRC Press, Inc. Boca Raton, FL, USA, p.359-393, 2002.
- DEMEYER, D. **Meat fermentation: principles and applications**. In: Handbook of food and beverage fermentation technology. HUI, Y. H.; MEUNIER-GODDIK, L.; HANSEN, A. S.; JOSEPHSEN, J.; NIP, W.; STANFIELD, P. S.; TOLDÁ, F. Marcel Dekker Inc., New York, NY, USA, cap. 20, 2004.
- DÍAZ, P.; SEÑORÁNS, F. J.; REGLERO, G.; IBAÑEZ, E. Truffle aroma analysis by headspace solid phase microextraction. **J. Agric. Food Chem.**, 50: 6468-6472, 2002.
- DIRINCK, P.; OPSTAELE, F. V.; VANDENDRIESSCHE, F. Flavour differences between northern and southern European cured hams, **Food Chem.**, 59: 511-521, 1997.
- DURANTE, C.; COCCHI, M.; GRANDI, M.; MARCHETTI, A., BRO, R. Application of N-PLS to gas chromatographic and sensory data of traditional balsamic vinegars of modena. **Chemometr. Intell. Lab.**, 83: 54-65, 2006.
- EDWARDS, R. A.; ORDÓÑEZ, J. A.; DAINTY, R. H.; HIERRO, E. M.; DE LA HOZ, L. Characterization of the headspace volatile compounds of selected Spanish dry fermented sausages, **Food Chem.**, 64: 461-465, 1999.

- ETTIÉVANT, P. X.; CALLEMENT, G.; LANGLOIS, D.; ISSANCHOU, S. COQUIBUS, N. Odor intensity evaluation in gas chromatography-olfactometry by Finger Span method. **J. Agric. Food Chem.**, 47: 1673-1680, 1999.
- FEINER, G. **Raw fermented salami**. In: Meat products handbook: Practical science and technology. FEINER, G. (Ed.), CRC Press, Inc. Boca Raton, FL, USA, p. 314-375, 2006.
- FISCHER, S. & PALMER, M. Fermented meat production and consumption in the European Union. In: Fermented Meats. CAMPBELL-PLATT, G. & COOK, P. E. (Eds.), Blackie Academic and Professional, 217-233, 1995.
- FRANCO, M. R. B.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Trapping of soursop (*Annona muricata*) juice volatiles on porapak Q by suction. **J. Sci. Food Agr.**, 34: 293-299, 1983.
- FRANCO, M. R. B. & JANZANTTI, N. S. **Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor**. In: Aroma e sabor de alimentos: temas atuais. FRANCO, M. R. B. (Ed.) São Paulo – Brasil / Livraria Varela, 17-27, 2004.
- FROST, F. Sausage and meat preservation antiquity. **Greek, Roman and Byzantin**. 40: 241-252, 2001.
- GARRUTI, D.S. **Composição de voláteis e qualidade de aroma do vinho de caju**. Campinas, 2001. 218p. Tese (Doutor em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- GIOVANNI, M. Response surface methodology and product optimization. **Food Technol.**, 37: 41-45, 1983
- GREENHOFF, K. & MACFIE, H. J. H. **Preference mapping in practice**. In: MACFIE, H. J. H. & THOMSON, D. M. H., Measurement of food preferences, London: Blackie academic & professional, 137-166, 1994.
- GROSCH, W. Detection of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis. **Trends Food Sci. Tech.**, 4: 68–73, 1993.
- GROB, K. Injection techniques in capillary GC. **Anal. Chem.**, 66: 1009-1019, 1994.
- GROB, R. L. & KAISER, M. A. **Qualitative and quantitative analysis by gas chromatography**. In: Modern practice of gas chromatography. GROB, R. L. & BERRY, E. F. (Eds.), 4<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc., p. 403-460, 2004a.
- GROB, R. L. & KAISER, M. A. **Theory of gas chromatography**. In: Modern practice of gas chromatography. GROB, R. L. & BERRY, E. F. (Eds.), 4<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc., p. 25-63, 2004b.

- GUADAGNI, D. G.; BUTTERY, R. G.; HARRIS, J. Odor intensities of hop oil components. **J. Sci. Food Agr.**, 17: 142-144, 1966.
- HINSHAW, J. V. **Optimization of separations and computer assistance.** In: Modern practice of gas chromatography. GROB, R. L. & BERRY, E. F. (Eds.), 4<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc., p. 193-228, 2004.
- HAMMES, W. P.; HALLER, D.; GÄNZLE, M. G. **Fermented meat.** In: Handbook of fermented functional foods. FARNWORTH, E. R. (Ed.), CRC Press, Inc. Boca Raton, FL, USA, p.251-275, 2003.
- HANSEN, T.; PETERSEN, M. A.; BYRNE, D. V. Sensory based quality control utilizing an electronic nose and GC-MS analyses to predict end-product quality from raw materials. **Meat Sci.**, 69: 621-634, 2005.
- HELGENSEN, H.; SOLHEIN, R.; NAES, T. Consumer preference mapping of dry fermented lamb sausage. **Food Qual. Pref.**, 2: 97-109, 1997.
- HOLLENBECK, C. M. Contribution of smoke flavouring to processed meats. In: Shahidi F. (ed.), Flavour of Meat and Meat Products. London: Blackie Academic and Professional, 199-209, 1994.
- INCZE, K. **Mold-ripened sausages.** In: Handbook of food and beverage fermentation technology. HUI, Y. H.; MEUNIER-GODDIK, L.; HANSEN, A. S.; JOSEPHSEN, J.; NIP, W.; STANFIELD, P. S.; TOLDÁ, F. Marcel Dekker Inc., New York, NY, USA, cap. 24, 2004.
- JAY, J. **Microbiología moderna de los alimentos.** 3<sup>a</sup> ed. Zaragoza: Acribia, pp. 804, 1994.
- JENNINGS, W. & SHIBAMOTO, T. Evolution and application of the fused silica column. **J. High Res. Chromatog.**, 3: 601-608, 1980.
- JESSEN, B. **Starter cultures for meat fermentations.** In: Fermented meats. CAMPBELL-PLATT, G. & COOK, P. E. (Eds.), London: Blackie Academic Professional, p.130-159, 1995.
- JOHANSSON, G.; BERDAGUÉ, J. L.; LARSSON, M.; TRAN, N.; BORCH, E. Lipolysis, proteolysis and formation of volatile components during ripening of a fermented sausage with *Pediococcus pentosaceus* and *Staphylococcus xylosus* as starter cultures. **Meat Sci.**, 38: 203-218, 1994.
- KATAOKA, H.; LORD, H. L.; PAWLISZYN, L. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. **J. Chromatogr. A**, 880: 35-62, 2000.
- KOLB, B. Headspace sampling with capillary column. **J. Chromatogr. A**, 842: 163-205, 1999.

- LACHENMEIER, D. W. Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of transform infrared spectra. **Food Chem.**, 101: 825-832, 2007.
- LAWLESS, H. T. & HEYMANN, H. **Sensory evaluation of food: principles and practices**. Chapman & Hall, New York, NY, p. 606-608, 1998.
- LÊ, S. & LEDAUPHIN, S. You like tomato, I like tomato: Segmentation of consumers with missing values. **Food Qual. Pref.**, 17: 228-233, 2006.
- LE GUEN, S.; PROST, C.; DEMAIMAY, M. Critical comparison of three olfactometric methods for the identification of the most potent odorants in cooked mussels (*Mytilus edulis*). **J. Agric. Food Chem.**, 48: 1307-1314, 2000.
- LINSSEN, J. P. H.; JANSSENS, G. M.; ROOZEN, J. P.; POSTHUMUS, M. A. Combined gas chromatography and sniffing port analysis of volatile compounds of mineral water packed in polyethylene laminated packages. **Food Chem.**, 46: 367-371. 1993.
- LÓPEZ, M. L.; VILLATORO, C.; FUENTES, C.; GRAELL, J.; LARA, I.; ECHEVERRÍA, G. Volatile compounds, quality parameters and consumer acceptance of 'Pink Lady®' apples stored in different conditions. **Postharvest Biol. Tec.**, 43: 55-66, 2007.
- LÜCKE, F. K. **Microbiology of fermented foods**. London: Blackie Academic & Professional, 2<sup>nd</sup> ed., p.441-483, 1998.
- MARCO, A.; NAVARRO, J. L.; FLORES, M. Volatile compounds of dry sausages as affected by solid-phase microextraction (SPME). **Food Chem.**, 84: 633-641, 2004.
- MARCO, A.; NAVARRO, J. L.; FLORES, M. Quantitation of selected odor-active constituents in dry fermented sausages prepared with different curing salts. **J. Agric. Food Chem.**, 55: 3058-3065, 2007.
- MARSILLI, R. T. & MILLER, N. Detection of major impact compounds in fermented cucumbers by soli-phase microextraction-gas chromatography-olfactometry detection. **J. Chrom. Sci.**, 38: 307-314, 2000.
- MATEO, J.; ZUMALACÁRREGUI, J. M. Volatile compounds in chorizo and their changes during ripening. **Meat Sci.**, 44: 244-273, 1996.
- McDANIEL, M. R.; MIRANDA-LOPES, B. T.; WATSON, M.; LIBBEY, L. M. **Pinot Noir aroma: a sensory/gas chromatographic approach**. In: Flavors and off-flavours. Charalambous, G. (Ed.); Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 23-36, 1990.
- MCEWAN, J. A.; EARTHY, P. J.; DUCHER, C. **Preference mapping: a review**. No. 6, Project. 29742, Campden and Chorleywood, UK: Food Research Association, pp.16, 1998.

- McLAFFERTY, F. W.; TURECK, F. **Interpretation of mass spectra**. 4<sup>th</sup> Ed., University Science Books, CA., pp.371, 1993.
- MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory evaluation techniques**. 3<sup>rd</sup> Edition, CRC Press, Inc. Boca Raton, FL, USA, pp.387, 1999.
- MEJÍAS, R. C.; MARÍN, R. N.; MORENO, M. V. G.; BARROSO, C. G. Optimization of headspace solid-phase microextraction for analysis of aromatic compounds in vinegar. **J. Chrom. A**, 953: 7-15, 2002.
- MEYNIER, A.; NOVELLI, E.; CHIZZOLINI, R.; ZANARDI, E.; GANDEMER, G. Volatile compounds of commercial Milano salami, **Meat Sci.**, 51: 175-183, 1999.
- MISTRY, B. S.; REINECCIUS, T.; OLSON, L. K. **Gas chromatography-olfactometry for the determination of odorants in foods**. In. Techniques for Analyzing Food Aroma, MARSILI, R. (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, p.265-292, 1997.
- MONTEL, M. C.; REITZ, J.; TALON, R.; BERDAGUÉ, J. L.; ROUSSET-AKRIM, S. Biochemical activities of *Micrococcaceae* and their effects on the aromatic profiles and odours of a dry sausage model. **Food Microbiol.**, 13: 489-499, 1996.
- MONTEL, M. C.; MASSON, F.; TALON, R. Bacterial role in flavour development, **Meat Sci.**, 49: 111-123, 1998.
- MOSKOWITZ, H.R. **Product testing and sensory evaluation of foods**. Westport: Food & Nutrition. Press Inc., pp.605, 1983.
- MURRAY, J. M. & DELAHUNTY, C. M. Mapping consumer preference for the sensory and packaging attributes of cheddar cheese. **Food Qual. Pref.**, 11: 419-435, 2000.
- NICKERSON, G. B.; LIKENS, S. T. Gas chromatographic evidence for the occurrence of hop oil components in beer. **J. Chromatogr.**, 21: 1-5, 1966.
- ORDÓÑEZ, J. A.; HIERRO, E. M.; BRUNA, J. M.; DE LA HOZ, L. Changes in the components of dry-fermented sausages during ripening. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, 3: 329-367, 1999.
- PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Anal. Chem.**, 62: 2145-2148, 1990.
- PAWLISZYN, J.; ARTHUR, C. L.; KILLAN, L. M.; BUCHHOLZ, K. D. Automation and optimization of solid-phase microextraction. **Anal. Chem.**, 64: 1960-1966, 1992.
- PASTORELLI, G.; MAGNI, S.; ROSSI, R.; PAGLIARINI, E.; BALDINI, P.; DIRINCK, P.; VAN OPSTAELE, F.; CORINO, C. Influence of dietary fat, on fatty acid composition and sensory properties of dry-cured Parma ham. **Meat Sci.**, 65: 571-580, 2003.

- PAWLISZYN, J. **Solid Phase Microextraction – Theory and Practice**. Wiley-VCH, New York, 1997.
- PELLATI, F.; BENVENUTTI, S.; YOSHIZAKI, F.; BERTELLI, D.; ROSSI, M. C. Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry analysis of the volatile compounds of *Evodia* species fruits. **J. Chromatogr. A**, 1087: 265-273, 2005.
- PÉREZ-CACHO, M. P. R.; GALÁN-SOLDEVILLA, H.; CRESPO F. L.; RECIO G. M. Determination of the sensory attributes of a Spanish dry-cured sausage **Meat Sci.**, 71: 20-633, 2005.
- POLLIEN, P.; OTT, A.; MONTIGON, F.; BAUMGARTNER, M.; MUÑOZ-BOX, R.; CHAINTREAU, A. Hyphenated headspace-gas chromatography-sniffing technique: screening of impact odorants and quantitative aromagram comparisons. **J. Agric. Food Chem.**, 45: 2630-2637, 1997.
- PRIPP, A. H.; SKEIE, S.; ISAKSSON, T.; BORGE, G. I.; SORHAUG, T. Multivariate modeling of relationships between proteolysis and sensory quality of Präst cheese. **J. Dairy Sci.**, 16: 225-235, 2006.
- REINECCIUS, G. **Choosing the correct analytical technique in aroma analysis**. In: Flavour in food. VOILLEY, A. & ETIÉVANT, P. (Eds.), CRC Press, Boca Raton, p.81-95, 2006.
- ROOD, D. **A practical guide to the care, maintenance and troubleshooting of capillary gas chromatographic systems**. 2ª ed Hüthig, Alemanha, pp.323, 1995.
- RUIZ, J.; CAVA, R.; VENTANAS, J.; JENSEN, M. T. Headspace solid phase microextraction for the analysis of volatiles in a meat product: dry-cured Iberian ham. **J. Agric. Food Chem.**, 46: 4688-4694, 1998.
- RUIZ, J.; CAVA, R.; VENTANAS, J.; ANDRÉS, A. I.; GARCIA, C. Volatile compounds of dry-cured Iberian ham as affected by the length of the curing process. **Meat Sci.**, 52: 19-27, 1999.
- SÁNCHEZ-PEÑA, C. M.; LUNA, G.; GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L.; APARÍCIO, R. Characterization of French and Spanish dry-cured hams: influence of the volatiles from the muscles and the subcutaneous fat quantified by SPME-GC. **Meat Sci.**, 69: 635-645, 2005.
- SANTA CRUZ, M. J.; GARITTA, L.V.; HOUGH, G. Note: relationships of consumer acceptability and sensory attributes of yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. hilarie) using preference mapping. **Food Sci. Tech. Int.**, 5: 347-352, 2003

- SCHMIDT, S.; BERGER, R. G. Aroma compounds in fermented sausages of different origins. **Lebensm. Wiss Technol.**, 31: 559-567, 1998.
- SELKE, E.; ROHWEDER, W. K.; DUTTON, H.J. A micromethod to generate and collect odor constituents from heated cooking oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 49: 636-640, 1972.
- SHAHIDI, F.; RUBIN, L. J.; D'SOUZA, L. A. Meat flavor volatiles: A review of the composition, techniques of analysis, and sensory evaluations. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, 24: 141-243, 1986.
- SINGLETON, J. A.; PATTEE, H. E.; CHARALAMBOUS, G. **Analysis of food and beverages**, Academic Press, NY, pp.359, 1978.
- SNOW, N. H. **Inlet systems for gas chromatography**. In: Modern practice of gas chromatography. GROB, R. L. & BERRY, E. F. (Eds.), 4<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc., p.461-489, 2004.
- SONDERGAARD, A. K.; STAHNKE, L. H. Growth and aroma production by *Staphylococcus xylosus*, *S. carnosus* and *S. equorum* – a comparative study in model systems. **Int. J. Food Microbiol.**, 75: 99-109, 2002.
- STAHNKE, L. H. Aroma components from dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus*. **Meat Sci.**, 38: 39-54, 1994.
- STAHNKE, L. H. Dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus* at different temperatures and different ingredient levels - Part II, **Meat Sci.**, 41: 193-209, 1995a.
- STAHNKE, L. H. Dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus* at different temperatures and with different ingredient levels—part III. Sensory Evaluation. **Meat Sci.**, 41: 211-223, 1995b.
- STAHNKE, L. H. Volatile produced by *Staphylococcus xylosus* and *Staphylococcus carnosus* during growth in sausage minces. Part I. Collection and identification. **Lebensm. Wiss. Technol.**, 32: 357-364, 1999a.
- STAHNKE, L. H. Volatile produced by *Staphylococcus xylosus* and *Staphylococcus carnosus* during growth in sausage minces. Part II. The of growth parameters. **Lebensm. Wiss. Technol.**, 32: 365-371, 1999b.
- STAHNKE, L. H.; SUSENEN, L. O.; DE SMEDT, A. Sensory characteristics of European, dried, fermented sausages and the correlation to volatile profile, Invited lecture, **13<sup>th</sup> Forum Applied Biotechnonology**, 22-23, 1999.
- STAHNKE, L. H.; HOLCK, A.; JENSEN, A.; NILSEN, A.; ZANARDI, E. Maturity acceleration by *Staphylococcus carnosus* in fermented sausage – relationship between maturity and flavor compounds. **J. Food Sci.**, 67: 1914-1921, 2002.

- STAHNKE, L. H. Flavor formation in fermented sausages – The influence of bacteria. **Braz. J. Food Technol.**, 6: 112-118, Special Issue, 2003.
- STONE, H.; SIDEL, J. L.; OLIVER, S.; WOOSLEY, A.; SINGLETON, R. C. Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. **Food Technol.**, 28: 24-34, 1974.
- STONE, H. & SIDEL, J. L. **Sensory evaluation practices**. Academic Press: New York, pp.338, 1993.
- STONE, H. & SIDEL, J. L. Quantitative descriptive analysis: developments, applications, and the future. **Food Technol.**, 52: 48-52, 1998.
- STOHR, V.; JOFFRAUD, J. J.; CARDINAL, M.; LEROI, F. Spoilage potential and sensory profile associated with bacteria isolated from cold-smoked salmon. **Food Res. Int.**, 34: 797-806, 2001.
- SUNESSEN, L. O.; DORIGONI, V.; ZANARDI, E.; STAHNKE, L. H. Volatile compounds released during in Italian dried sausage, *Meat Science*, 58: 93-97, 2001.
- TALON, R.; LEROY-SÉTRIN, S; FADDA, S. **Dry fermented sausage**. In: Handbook of food and beverage fermentation technology. HUI, Y. H.; MEUNIER-GODDIK, L.; HANSEN, A. S.; JOSEPHSEN, J.; NIP, W.; STANFIELD, P. S.; TOLDÁ, F. Marcel Dekker Inc., New York, NY, USA, 397–416, 2004.
- TERRA, N. N. **Apontamentos de tecnologia de carnes**. Ed. Unisinos, São Leopoldo, pp.216, 1998.
- TERRA, A. B. M.; FRIES, L. L. M.; TERRA, N. N. **Particularidades na fabricação de salame**. ed. Livraria Varela, São Paulo, pp.152, 2004.
- THOMAZINI, M. & FRANCO, M. R. B. Metodologia para análise dos constituintes voláteis do sabor. **Bol. da Soc. Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 34: 52-59, 2000.
- TJENER, K.; STAHNKE, L.H.; ANDERSEN, L.; MARTIMUSSEN, J. A fermented meat model system for studies of microbial aroma formation. **Meat Sci.**, 66: 211-218, 2003.
- TOLDRÁ, F.; SANZ, Y.; FLORES, M. **Meat fermentation technology**. In: Meat science and applications. HUI, Y. H.; NIP, W.; ROGERS, R. W.; YOUNG, O. A. (Eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, cap. 23, 2001.
- ULLRICH, F.; GROSCH, W. Identification of the most intense volatile flavor compounds formed during autoxidation of linoleic acid. **Z. Lebensm. Unters. Forch.**, 184: 277-282, 1987.

- VAN RUTH, S. M. & ROOZEN, J. P. Gas chromatography/sniffing port analysis and sensory evaluation of commercially dried bell peppers (*Capsicum annum*) after rehydration. **Food Chem.**, 51: 165-170, 1994.
- VAN RUTH, S. M.; O'CONNOR, C. H. Evaluation of three gas chromatography-olfactometry methods: comparison of odour intensity-concentration relationships of eight volatile compounds with sensory headspace data. **Food Chem.**, 74: 341-347, 2001.
- VAN RUTH, S. M. Evaluation of two gas chromatography-olfactometry methods: the detection frequency and perceived intensity method. **J. Chrom. A**, 1054: 33-37, 2004.
- VIALON, C.; BERDAGUÉ, J. L.; MONTEL, M. C.; TALON, R.; MARTIN, J. F.; KONDJOYAN, N.; DENOYER, C. The effect of stage of repining and packaging on volatile content and flavour of dry sausage. **Food Res. Int.**, 29: 667-674, 1996.
- WESTAD, F.; HERSLETH, M.; LEA, P. Strategies for consumer segmentation with applications on preference data. **Food Qual. Pref.**, 15: 681-687, 2004.



## Capítulo 2.

# **OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE *HEADSPACE* DINÂMICO POR SUCÇÃO PARA O ISOLAMENTO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DE SALAME**

Wagner, R.<sup>1</sup>; Da Silva, M. A. A. P.<sup>2</sup>; Franco, M. R. B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6121, Campinas – SP, Brasil.

<sup>2</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Alimentos e Nutrição, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6121, Campinas – SP, Brasil.

## RESUMO

Os compostos voláteis importantes para o aroma de salame provêm majoritariamente da ação de enzimas endógenas e do metabolismo microbiano de lipídeos e proteínas e, minoritariamente do catabolismo de carboidratos e dos condimentos. Determinar o perfil dos voláteis importantes para o aroma de salame apresenta dificuldades, pelo fato do produto ser uma matriz com alto teor de lipídeos, com grande capacidade de aprisionamento dos voláteis, dificultando o isolamento dos mesmos. Neste estudo, com o objetivo de se obter um isolado mostrando um perfil de voláteis altamente representativo do aroma característico de salame, um delineamento multivariado de superfície de resposta foi empregado para otimizar os parâmetros de isolamento. Utilizou-se a técnica de extração por *headspace* dinâmico por sucção, associada à captura em polímero poroso e, eluição por solvente. A otimização das variáveis independentes “*tempo*” (níveis: 1h36’; 2h; 3h; 4h; 4h24’) e “*temperatura*” (níveis: 26; 30; 40; 50; 54°C) foi explorada através de delineamento do tipo composto central com pontos axiais. Nove julgadores treinados avaliaram em escala não-estruturada (9 cm) a intensidade de aroma característico de salame (variável dependente) em cada um dos 12 isolados. Os 12 isolados foram analisados por cromatografia gasosa (CG-DIC). Os resultados geraram um modelo estatístico multivariado ( $R^2=0,86$ ;  $p<0,05$ ) que incluiu os seguintes termos: tempo linear, tempo e temperatura quadráticos. As condições ótimas de isolamento corresponderam à 3h e 26’ de captura à temperatura de 40°C. Correlações entre os dados sensoriais e instrumentais revelaram que, a intensidade de aroma característico de salame nos isolados diminuiu a partir das condições ótimas (3h e 26’; 40°C), indicando que a partir daí houve a descaracterização do perfil de voláteis importantes para o aroma do salame.

Palavras-chave: Metodologia de Superfície de Resposta, sensorial, aroma, perfil de voláteis e produto cárneo fermentado.

## 2.1 - INTRODUÇÃO

O conceito básico da preparação de salame envolve cominuição da carne e gordura com sal, nitrato e/ou nitrito e condimentos, freqüentemente com adição de açúcares, culturas starter e outros aditivos, como proteínas não cárneas. Esta mistura é embutida em um invólucro, o qual determina o formato do salame, que é então fermentado, seco e maturado (DEMEYER & STAHNKE, 2002).

A aceitação de produtos cárneos depende em grande parte do seu sabor, determinado principalmente pelo gosto e pelos compostos voláteis constituintes do aroma (RAMARATHNAM & RUBIN, 1994). Nos produtos cárneos fermentados, como o salame, o aroma se origina de uma vasta quantidade de precursores presentes na própria matéria-prima e outros ingredientes. Durante as etapas de fermentação, secagem e maturação, tais compostos são convertidos pelas enzimas endógenas, atividade microbiana e reações químicas, gerando então um grande número de compostos voláteis (ORDÓÑEZ *et al.*, 1999), que podem apresentar ou não importância odorífera (DEMEYER & STAHNKE, 2002).

Diferentes métodos têm sido relatados para a análise dos compostos voláteis de carnes e produtos cárneos, tais como destilação e extração simultânea (ANSORENA *et al.*, 2001; DIRINCK *et al.*, 1997; MATEO & ZUMALACÁRREGUI, 1996), *headspace* dinâmico utilizando dessorção térmica (SUNESSEN *et al.*, 2001; DEMEYER *et al.*, 2000; EDWARDS *et al.*, 1999; STAHNKE 1999; SCHMIDT & BERGER, 1998; DIRINCK *et al.*, 1997; BERDAGUÉ *et al.*, 1993) e microextração em fase sólida (SPME) (SÁNCHEZ-PEÑA *et al.*, 2005; MARCO *et al.*, 2004; MURIEL *et al.*, 2004; GARCIA-ESTEBAN *et al.*, 2004; ANDRÉS *et al.*, 2002; ELMORE *et al.*, 2000; RUIZ *et al.*, 1998).

No Brasil, o método de amostragem do *headspace* por sucção (FRANCO & RODRIGUEZ-AMAYA, 1983) tem sido amplamente empregado para estudar os compostos voláteis e já foi aplicado a diversas matrizes, tais como: mel (BASTOS *et al.*, 1998), umbu-cajá, camu-camu, araçá-boi e cupuaçu (FRANCO & SHIBAMOTO, 2000), caju e fermentado de caju (GARRUTI *et al.*, 2003), além de murici (ALVES & FRANCO, 2003). Esta técnica apresenta requisitos convenientes como mínima manipulação da amostra, permite estudos qualitativos e quantitativos, tem baixo custo e configuração simples (FRANCO & JANZANTTI, 2004), além de mostrar alta reprodutibilidade e representatividade da composição original de voláteis da amostra (FRANCO &

RODRIGUEZ-AMAYA, 1983). No entanto, até o presente momento, essa técnica não foi utilizada para caracterizar produtos cárneos. Nos trabalhos citados anteriormente, os compostos voláteis foram isolados a temperatura ambiente. Porém, matrizes sólidas e, principalmente, com elevado teor de lipídeos como os produtos cárneos, necessitam do emprego de temperatura para aumentar a liberação dos compostos voláteis para o *headspace* da matriz (RUIZ *et al.*, 1998). Por outro lado, o emprego de altas temperaturas associado a tempos prolongados de captura aumentam a formação de compostos da oxidação lipídica, que são observados como artefatos no perfil cromatográfico (GARCIA *et al.*, 1991), podendo modificar o aroma original do produto.

Portanto, as condições de coleta dos compostos voláteis devem ser rigorosamente padronizadas, de tal modo que o aroma do isolado represente satisfatoriamente o aroma da matriz analisada (FRANCO & JANZANTTI, 2004). Nesse sentido, a técnica estatística multivariada denominada Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) pode representar uma ferramenta eficaz para encontrar as condições ótimas de isolamento dos voláteis. Essa técnica, além de permitir a pesquisa de vários parâmetros ao mesmo tempo, determina os efeitos da interação entre os fatores analisados, o que o método clássico univariado não possibilita (GIOVANNI, 1983). Adicionalmente, a MSR tem sido usada com êxito para modelar e otimizar as condições de isolamento de compostos voláteis em alimentos (PELLATI *et al.*, 2005; DÍAZ *et al.*, 2002; MEJÍAS *et al.*, 2002).

O objetivo do presente estudo foi otimizar as condições experimentais de isolamento dos compostos voláteis de salame, através da técnica de *headspace* dinâmico por sucção, empregando a Metodologia de Superfície de Resposta para observar o efeito dos fatores tempo e temperatura no aroma característico do produto, bem como nas medidas instrumentais.

## **2.2 - MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.2.1 - Matéria-prima e preparo das amostras**

Nos supermercados da cidade de Campinas – SP, foram adquiridas 6 peças de salame Tipo Italiano de um mesmo lote, com aproximadamente 750 g (60 mm de diâmetro) cada, totalizando uma amostragem de 4,0 kg. A marca da amostra utilizada é

representativa do mercado nacional. As peças foram armazenadas sob congelamento até a hora do preparo. Os salames, ainda congelados, foram cortados em pequenos pedaços e moídos em triturador de uso doméstico e imediatamente transferidos aos sistemas de captura.

### 2.2.2 - Isolamento dos compostos voláteis

Os compostos voláteis do salame Tipo Italiano foram obtidos através da modificação do método de enriquecimento dos compostos voláteis do *headspace* por sucção e adsorção em polímero poroso, descrito por FRANCO & RODRIGUEZ-AMAYA (1983). Sessenta gramas de amostra homogeneizada foram colocadas em um balão de fundo redondo (1 L), e então acoplado ao sistema de isolamento.

O polímero Porapak Q (80-100 mesh; Waters Associates) foi utilizado para a captura dos compostos voláteis através de um tubo de vidro (3 x 150 mm), empacotado com 100 mg do polímero poroso. Esses tubos de vidro empacotados foram denominados armadilhas e, estas condicionadas a 170°C por 48 horas, sob uma vazão de 40 mL.min<sup>-1</sup> de gás nitrogênio ultra puro e lavagens com 300 µL de hexano e diclorometano (grau cromatográfico) a cada 2 horas. Após cada captura, o polímero foi lavado com 300 µL de solvente e, a armadilha recondicionada nas mesmas condições de temperatura e vazão, por 8 horas.

Durante a etapa do isolamento, o balão com a amostra foi imerso em banho-maria, permanecendo por 30 min na temperatura de isolamento (tempo de equilíbrio), antes do vácuo ser acionado e começar a contagem do tempo de captura. Os sistemas foram submetidos a um vácuo de aproximadamente 100 mm de Hg (trompa d'água), para sugar os compostos voláteis do *headspace* da amostra no balão. Obviamente, a armadilha foi instalada entre o balão e a fonte de vácuo.

Os diferentes isolados foram obtidos pela eluição do polímero com 300 µL de solvente (grau cromatográfico) e armazenados em frascos âmbar devidamente vedados, mantidos sob congelamento até a execução das análises. Uma pequena quantidade de sulfato de sódio foi adicionada aos frascos para absorver o vapor de água que podem condensar na armadilha.

### 2.2.3 - Escolha do solvente para a eluição dos compostos voláteis

Foram testados dois tipos de solvente para a eluição dos compostos voláteis: um apolar (hexano) e outro polar (diclorometano), nas mesmas condições de tempo de captura (3 horas) e temperatura (45°C). Cada experimento foi realizado em triplicata, sendo o material eluído misturado em um único frasco, para as avaliações sensoriais subsequentes. O critério de escolha para o melhor eluente foi a representatividade do aroma com aquele do produto. Os isolados foram também analisados por cromatografia gasosa, para obtenção do perfil dos compostos voláteis.

### 2.2.4 - Otimização das condições de isolamento dos compostos voláteis

A otimização das condições de captura dos voláteis por *headspace* dinâmico foi realizada por um planejamento experimental rotacional do tipo composto central, baseado em um fatorial  $2^2$  com quatro pontos axiais e quatro repetições no ponto central. Os fatores pesquisados foram tempo e temperatura, enquanto o solvente de eluição utilizado foi aquele determinado na etapa 2.2.3. A **Tabela 2.1** apresenta o esquema dos domínios experimentais utilizados em cada fator, enquanto a matriz completa com as variáveis codificadas e os valores reais encontram-se na **Tabela 2.4**.

**Tabela 2.1** - Níveis dos fatores e domínio experimental aplicado para otimizar as condições de isolamento do *Headspace* dinâmico de salame.

Fator	Domínio experimental				
	$-\alpha^a$	-1	0	1	$\alpha^a$
Temperatura (°C)	26	30	40	50	54
Tempo (h)	1,6	2	3	4	4,4

<sup>a</sup>  $\alpha = 1,414$ .

Doze experimentos foram realizados em duplicata e, em ordem aleatória, sendo que cada duplicata foi isolada e misturada em um mesmo frasco. Os diferentes isolados foram analisados por cromatografia gasosa com a finalidade de se obter como resposta o perfil cromatográfico e a área total dos picos. Da mesma forma que na etapa da escolha do solvente, a resposta da análise sensorial foi o parâmetro que definiu a escolha do isolado com maior intensidade de aroma característico.

## 2.2.5 - Análise sensorial

### 2.2.5.1 - Seleção dos julgadores do aroma dos isolados de salame

Os ensaios sensoriais foram realizados no Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Alimentos e Nutrição – FEA/UNICAMP. Foram recrutados 25 julgadores (alunos de pós-graduação da mesma faculdade), de ambos os sexos e faixa etária de 24 a 36 anos, para participar do teste de seleção dos julgadores do aroma dos isolados de salame. Previamente, os julgadores foram familiarizados com o aroma do produto. As amostras foram cortadas em cubos de aproximadamente 4 mm e apresentadas aos participantes em 3 recipientes (xícaras), os quais distinguiam-se pela quantidade de amostra: 0,5, 2 e 5 gramas. Os recipientes foram cobertos com papel alumínio igualmente perfurado e vidro de relógio. Em seguida, foram submetidos a um tempo de 15 minutos de repouso à temperatura ambiente, antes de serem servidos aos julgadores, de tal modo que o *headspace* alcançasse o equilíbrio com a amostra.

Antes das sessões, cada participante foi solicitado a inspirar, em uma sala de treinamento, amostras referências de mínimo (0,4 g) e máximo (6,0 g) de intensidade de aroma de salame. Em seguida, as amostras codificadas com números de três dígitos foram oferecidas aos julgadores e, a eles, foi solicitado inspirar e avaliar a intensidade do aroma característico de salame. O teste foi conduzido em triplicata e apresentado de forma balanceada. A ficha de avaliação continha para cada amostra uma escala linear não estruturada de 9 cm ancorada com expressões de intensidade “fraco” e “forte”, como ilustra a **Figura 2.1**.

### 2.2.5.2 - Análise do aroma dos isolados de salame

Os julgadores selecionados na etapa anterior avaliaram sensorialmente a representatividade dos aromas dos diferentes isolados, primeiramente aqueles obtidos para a escolha do solvente e, em seguida, os da etapa de otimização do tempo e temperatura. Com o auxílio de uma microseringa, cinco microlitros de cada isolado foi transferido a uma fita de papel tipo borrão e oferecido a cada julgador para avaliar a intensidade de aroma característico de salame. Os julgadores avaliaram cada isolado em três repetições, utilizando a ficha de resposta apresentada na **Figura 2.1**.

NOME: \_\_\_\_\_ DATA: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

Por favor, avalie a INTENSIDADE DO AROMA CARACTERÍSTICO DE SALAME em cada uma das amostras codificadas, utilizando a escala abaixo. Faça um traço vertical no ponto da escala que melhor expressa a sua opinião.

AMOSTRA	fraco	forte
_____	----- -----	
_____	----- -----	
_____	----- -----	

Comentários: \_\_\_\_\_

**Figura 2.1** - Modelo de ficha utilizada nas avaliações sensoriais de seleção de julgadores e otimização das condições de isolamento dos compostos voláteis de salame.

### 2.2.6 - Análise dos isolados por cromatografia gasosa

Os isolados obtidos nas diferentes condições foram analisados por cromatografia gasosa de alta resolução. Os compostos voláteis foram separados em uma coluna capilar de fase estacionária apolar, CBP-5 / SHIMADZU (50 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de fase estacionária), instalada em um cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama (SHIMADZU, GC17A). O gás de arraste utilizado foi hélio a uma vazão constante de  $1,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As temperaturas do injetor e do detector foram  $240$  e  $250^\circ\text{C}$ , respectivamente. A programação da temperatura do forno foi iniciada a  $35^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 5 min, em seguida foi acionada uma rampa de  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até atingir  $100^\circ\text{C}$  e, posteriormente, uma segunda rampa de  $4^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $200^\circ\text{C}$ , a qual foi mantida por 5 min. O volume injetado foi de  $2 \mu\text{L}$  no modo *splitless* (período *splitless*, 0,9 min).

### 2.2.7 - Análises estatísticas

Os dados obtidos durante as avaliações sensoriais dos isolados de aroma de salame foram analisados por Análise de Variância (ANOVA) e teste de Tukey através do programa estatístico Statistical Analytical System (SAS<sup>®</sup>, 1996). Já os dados obtidos do delineamento experimental foram analisados através do programa estatístico STATISTICA<sup>®</sup> versão 5.5 (2000).

## 2.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1 - Seleção dos julgadores

A **Tabela 2.2** apresenta os escores médios atribuídos ao aroma das amostras de salame e os resultados da análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey. Foram selecionados os participantes que apresentaram bom poder discriminativo ( $P_{amostra} \leq 0,30$ ), repetibilidade ( $P_{repetição} \geq 0,05$ ) e consenso com a equipe (DAMÁSIO & COSTELL, 1991). O teste apresentou um grau de dificuldade elevado, notado pelo fato de que nove dos participantes não se enquadraram no consenso obtido pela equipe, trocando uma das amostras de intensidade mínima ou máxima pela intermediária. Foram selecionados os julgadores 2, 5, 6, 7, 11, 15, 18, 20 e 25, para compor a equipe final. Os demais participantes foram excluídos da equipe por não satisfazerem um ou mais critérios exigidos.

### 2.3.2 - Otimização das condições de isolamento dos voláteis

#### 2.3.2.1 - Escolha do solvente para eluição dos compostos voláteis

Os resultados da análise sensorial dos isolados de salame obtidos com diclorometano e hexano encontram-se na **Tabela 2.3**. Os julgadores, consensualmente, atribuíram maiores escores ao aroma do isolado obtido com diclorometano, possibilitando afirmar que este apresentou significativamente ( $p < 0,05$ ) aroma mais característico do produto analisado.

**Tabela 2.2** - Escores médios atribuídos ao aroma das amostras de salame, análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey.

Julgador	Amostras			P <sub>AMOSTRA</sub>	P <sub>REPETIÇÃO</sub>
	A	B	C		
1	5,53 <sup>a</sup>	2,93 <sup>a</sup>	5,00 <sup>a</sup>	0,7721	0,9785
2*	3,33 <sup>a</sup>	5,27 <sup>b</sup>	7,07 <sup>c</sup>	0,0003	0,2670
3	1,03 <sup>a</sup>	1,83 <sup>a</sup>	1,87 <sup>a</sup>	0,4844	0,5201
4	5,60 <sup>a</sup>	6,17 <sup>a</sup>	7,17 <sup>a</sup>	0,3304	0,3937
5*	1,90 <sup>a</sup>	6,00 <sup>b</sup>	7,60 <sup>c</sup>	0,0002	0,0668
6*	3,43 <sup>a</sup>	4,97 <sup>ab</sup>	6,33 <sup>b</sup>	0,0233	0,0783
7*	2,47 <sup>a</sup>	6,07 <sup>b</sup>	7,07 <sup>b</sup>	0,1926	0,2244
8	1,43 <sup>a</sup>	5,83 <sup>b</sup>	5,10 <sup>b</sup>	0,0045	0,3538
9	2,40 <sup>a</sup>	2,27 <sup>a</sup>	6,83 <sup>a</sup>	0,0560	0,5722
10	2,80 <sup>a</sup>	6,10 <sup>b</sup>	5,67 <sup>b</sup>	0,0249	0,6276
11*	1,03 <sup>a</sup>	6,50 <sup>b</sup>	7,53 <sup>b</sup>	0,0032	0,4806
12	2,63 <sup>a</sup>	2,00 <sup>a</sup>	3,37 <sup>a</sup>	0,5050	0,0296
13	3,73 <sup>a</sup>	5,90 <sup>a</sup>	6,00 <sup>a</sup>	0,5256	0,3423
14	3,73 <sup>a</sup>	5,67 <sup>a</sup>	4,50 <sup>a</sup>	0,2613	0,2378
15*	2,53 <sup>a</sup>	3,00 <sup>a</sup>	5,97 <sup>a</sup>	0,1285	0,1505
16	1,53 <sup>a</sup>	5,07 <sup>a</sup>	5,97 <sup>a</sup>	0,3748	0,4313
17	3,73 <sup>a</sup>	3,70 <sup>a</sup>	4,63 <sup>a</sup>	0,9351	0,9341
18*	0,50 <sup>a</sup>	3,00 <sup>b</sup>	8,57 <sup>c</sup>	0,0001	0,2700
19	0,47 <sup>a</sup>	8,00 <sup>b</sup>	4,23 <sup>c</sup>	0,0050	0,7734
20*	3,17 <sup>a</sup>	5,33 <sup>a</sup>	7,80 <sup>b</sup>	0,1237	0,9327
21	0,33 <sup>a</sup>	4,13 <sup>a</sup>	4,07 <sup>a</sup>	0,2040	0,5739
22	1,80 <sup>a</sup>	3,90 <sup>a</sup>	4,70 <sup>a</sup>	0,3529	0,9859
23	4,37 <sup>a</sup>	4,60 <sup>a</sup>	4,67 <sup>a</sup>	0,9287	0,0148
24	1,00 <sup>a</sup>	1,20 <sup>a</sup>	1,77 <sup>a</sup>	0,3507	0,8589
25*	3,00 <sup>a</sup>	3,73 <sup>a</sup>	6,47 <sup>b</sup>	0,1119	0,5175
Média	2,54 <sup>a</sup>	4,53 <sup>b</sup>	5,60 <sup>c</sup>	0,0001	---

Amostras: A = 0,5 g ; B = 2 g ; C = 5 g

P<sub>amostra</sub> ≤ 0,30 indica julgador com suficiente poder discriminativo

P<sub>repetição</sub> ≥ 0,05 indica julgador com suficiente repetibilidade

Médias com letras diferentes, na mesma linha diferem significativamente entre si (p<0,05)

\* julgadores selecionados

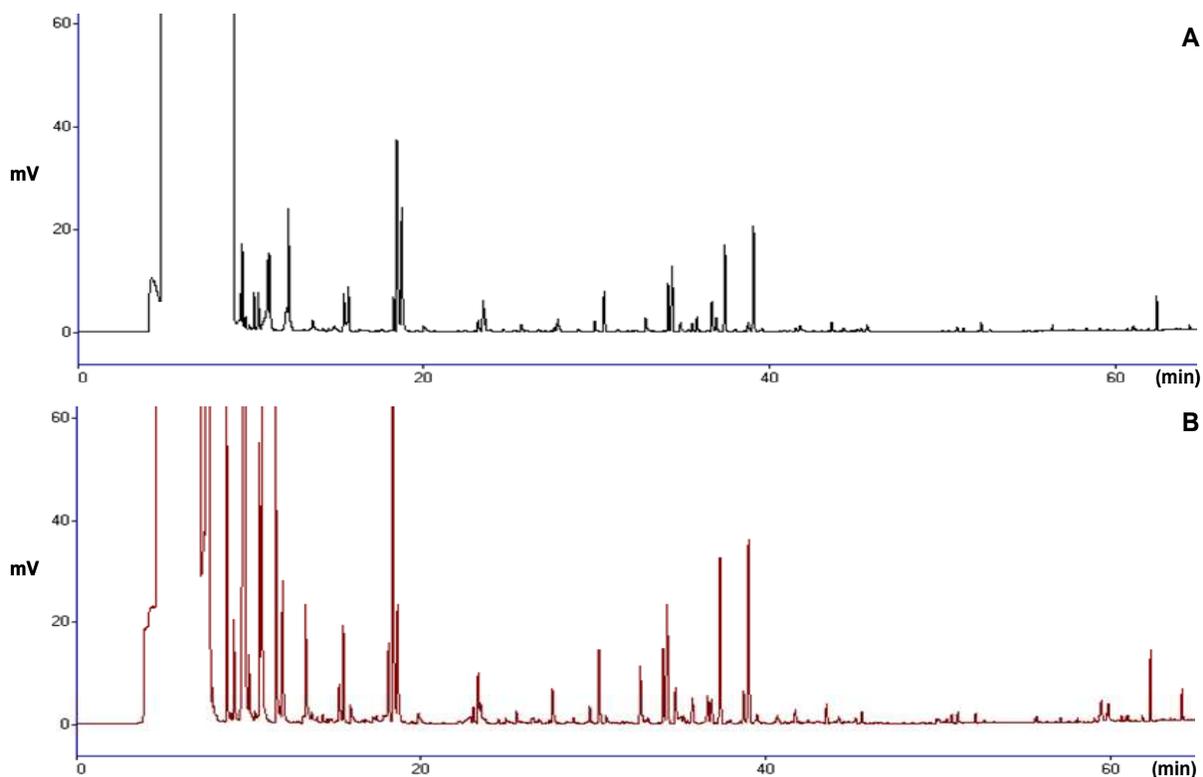
**Tabela 2.3** - Intensidade de aroma característico de salame nos isolados obtidos pela eluição com diferentes solventes.

Solvente	Média <sup>1,2</sup>
Diclorometano	7,39 <sup>a</sup>
Hexano	4,25 <sup>b</sup>

<sup>1</sup> Médias com letras diferentes diferem significativamente entre si (p<0,05)

<sup>2</sup> Escala de intensidade onde 0 = fraco e 9 = forte

A **Figura 2.2** ilustra os cromatogramas resultantes da análise instrumental dos mesmos isolados analisados sensorialmente. Os perfis cromatográficos desses isolados distinguiram-se, principalmente, na primeira região dos cromatogramas, onde se observa a presença de picos com intensidades expressivamente maiores no cromatograma do isolado com o solvente polar. Posterior a essa região, os perfis dos cromatogramas eram similares. O hexano manteve a menor eficiência para a eluição dos compostos presentes, evidenciando a maior recuperação dos compostos adsorvidos na armadilha pelo diclorometano, mostrando plena concordância dos dados sensoriais com os instrumentais.



**Figura 2.2** - Cromatogramas dos isolados de salame eluídos com diferentes solventes; A = hexano; B = diclorometano.

### 2.3.2.2 - Otimização das condições de captura dos voláteis do *headspace* de salame

As respostas sensoriais e instrumentais obtidas na realização dos 12 experimentos estabelecidos no planejamento experimental estão apresentadas na **Tabela 2.4**, juntamente com os níveis aplicados em cada fator a ser otimizado.

**Tabela 2.4** - Condições experimentais, respostas sensoriais e instrumentais do delineamento rotacional composto central utilizado para otimizar as condições de isolamento do aroma de salame.

Experimento	Fatores				Intensidade <sup>a</sup> de Aroma	Área total
	Temperatura (°C)		Tempo (h)			
1	-1 <sup>c</sup>	30	-1 <sup>c</sup>	2	5,54	295161
2	-1	30	1	4	6,04	314545
3	1	50	-1	2	5,53	1391346
4	1	50	1	4	5,44	4488817
5	0	40	- $\alpha^b$	1,6	5,19	555875
6	0	40	$\alpha$	4,4	6,08	2853153
7	- $\alpha$	26	0	3	4,92	541557
8	$\alpha$	54	0	3	5,72	2411530
9 <sup>b</sup>	0	40	0	3	6,26	1944323
10 <sup>b</sup>	0	40	0	3	6,17	2107373
11 <sup>b</sup>	0	40	0	3	6,57	2184079
12 <sup>b</sup>	0	40	0	3	6,43	2458731

\* Valores médios da intensidade do aroma característico de salame (cm), obtidos pela equipe de julgadores; escala de intensidade onde 0 = fraco e 9 = forte.

<sup>b</sup> Replicatas do ponto central.

<sup>c</sup> Coluna com os níveis experimentais codificados.

<sup>d</sup>  $\alpha = 1,414$ ; os valores reais para estes níveis estão aproximados.

O delineamento experimental foi avaliado por análise de variância (ANOVA). Usando esta análise foi possível estudar a significância estatística do efeito dos fatores tempo e temperatura de isolamento, bem como a interação entre eles. A equação final encontrada na regressão multivariada das respostas sensoriais (**Figura 2.3A**) obteve os seguintes termos significativos ( $p < 0,05$ ): tempo linear, tempo e temperatura quadráticos. Esses termos foram os que contribuíram com maior importância para isolar o aroma característico do *headspace* de salame. O erro experimental foi calculado a partir das replicatas do ponto central do delineamento (experimentos 9-12), que teve um coeficiente de variação igual a 2,74%. O valor baixo encontrado indica boa

repetibilidade das respostas sensoriais obtidas pela equipe. Devido a este fato, foi possível obter um modelo capaz de explicar o comportamento de cada fator, apesar da pequena amplitude dos escores sensoriais médios, que variaram de 4,92 a 6,57.

Foram verificadas a significância estatística da regressão e a falta de ajuste do modelo. O primeiro parâmetro foi observado a partir do valor calculado de F, determinado pela razão da média quadrática da regressão pela do resíduo, com um valor igual a 15,67. Sendo esse maior que o valor tabelado  $F_{(3,8)} = 4,07$ , a regressão é estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ). O segundo parâmetro foi verificado pelo valor calculado de F, obtido pela razão da média quadrática da falta de ajuste pela do erro puro, o qual apresentou um valor de  $F_{\text{calculado}} = 4,21$ , menor do que o tabelado ( $F_{(3,5)} = 9,01$ ). Esperava-se mesmo um valor não significativo (nível de 95% de confiança) para este parâmetro, indicando que não houve evidência de falta de ajuste no modelo. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) indica que o modelo pode explicar até 86,13% da variabilidade das respostas.

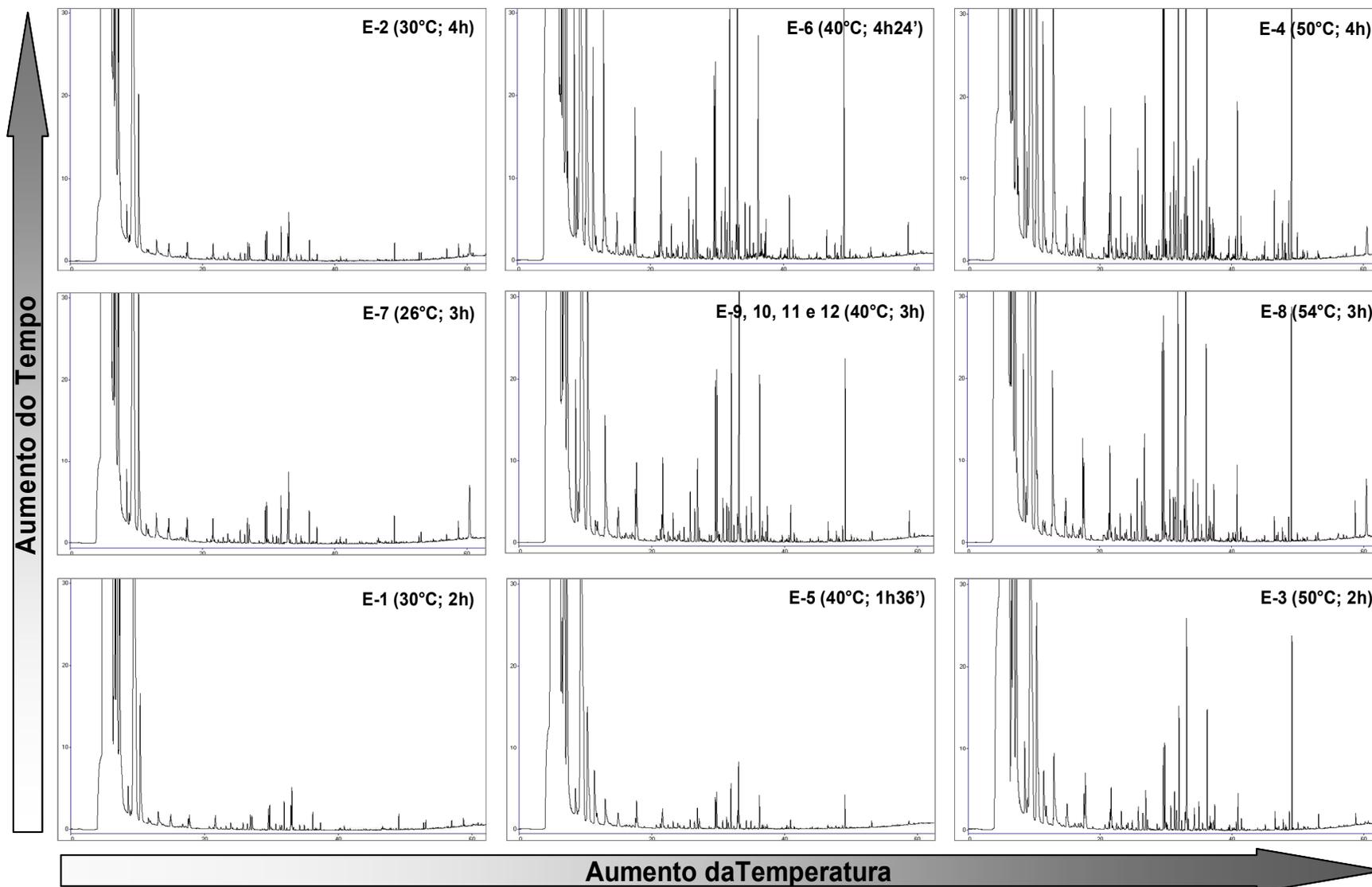
$$\mathbf{A \Rightarrow Z = 6,36 + 0,21Y - 0,48X^2 - 0,32Y^2}$$

$$\mathbf{B \Rightarrow Z = 1992396 + 989474X + 795770Y + 769521XY - 295327X^2}$$

**Figura 2.3** - Equações obtidas das regressões multivariadas dos dados sensoriais (A) e instrumentais (B); onde, x = temperatura, y = tempo e Z = resposta.

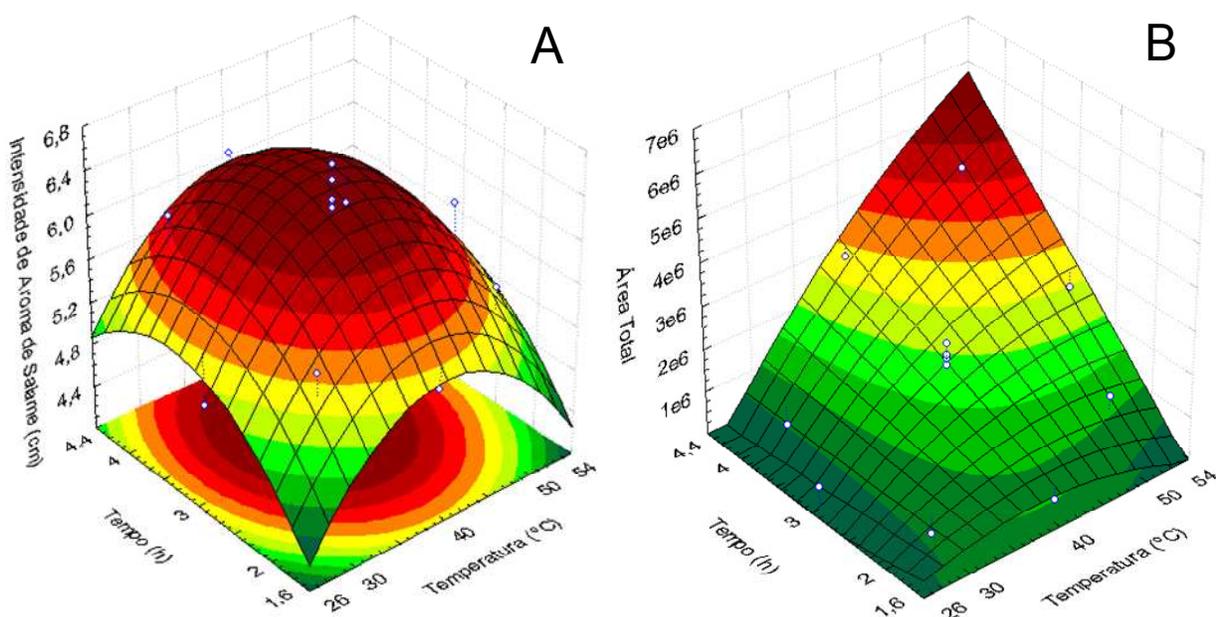
A análise estatística das respostas instrumentais (área total) também gerou um modelo adequado para descrever o delineamento. Os termos significativos ( $p < 0,05$ ) foram: interação tempo x temperatura, tempo linear e temperatura linear e quadrático, como mostra a equação da regressão da **Figura 2.3B**. O modelo não apresentou falta de ajuste, explicando 92,2% da variabilidade dos dados.

A **Figura 2.4** ilustra o perfil cromatográfico obtido de cada isolado descrito no delineamento experimental. Essa figura mostra não somente a influência dos fatores tempo e temperatura, bem como a interação entre eles durante a captura dos compostos voláteis. Dessa forma, o aumento da temperatura propiciou a liberação dos voláteis da matriz gordurosa, enquanto o aumento de tempo permitiu o aprisionamento na armadilha, observado através do incremento e do número dos picos e da área dos picos nos cromatogramas, respectivamente.



**Figura 2.4** - Cromatogramas dos compostos voláteis dos isolados de salame obtidos em cada experimento do delineamento experimental; as setas indicam o sentido do aumento dos níveis dos fatores tempo e temperatura; no canto superior direito está a identificação do cromatograma.

As **Figuras 2.5A e 2.5B** ilustram as superfícies de resposta obtidas dos modelos sensorial e instrumental, respectivamente. Comparando essas superfícies, nota-se que, com o aumento dos níveis dos fatores tempo e temperatura, a resposta área total sofre um acréscimo continuado, enquanto que na figura com superfície de resposta dos dados sensoriais existe um ponto de inflexão, o qual indica o ponto ótimo de isolamento. A equação da regressão (**Figura 2.3A**) dos dados sensoriais foi derivada e, os valores otimizados para o isolamento do aroma de salame foram obtidos. As condições ótimas para o isolamento dos compostos voláteis de salame foram 3 h e 26 min de tempo de coleta a uma temperatura de 40°C.



**Figura 2.5** - Gráficos de Superfície de Resposta para: (A) intensidade de aroma de salame versus tempo (h) e temperatura (°C) e (B) área total (CG-DIC) versus tempo (h) e temperatura (°C).

Empregando as condições ótimas encontradas, obteve-se um coeficiente de variação médio dos 87 picos cromatográficos detectados de 22,99%, enquanto que para a área total dos cromatogramas foi de 5,84% (n=3). Tomando-se os picos individualmente, verificou-se que a maioria deles obteve coeficientes de variação inferior a 25%, sendo então que 38 picos apresentaram CV menor que 10% e 18 entre 10 e 25%. Por outro lado, 40 compostos apresentaram CV superior a 25%, onde 19 encontraram-se na faixa de 25 a 50% e 11 valores de CV superior a 50%, não

ultrapassando os 76%. Os resultados mostraram um CV médio relativamente alto, no entanto, parte deste erro provém da alta complexidade da matriz. Outros pesquisadores também obtiveram CV médio elevado para o método de *headspace* dinâmico, os quais reportaram um CV de 36%, com uma variação entre 7 a 95%, para presunto cru (DIRINCK *et al.*, 1997).

## 2.4 - CONCLUSÕES

A otimização dos parâmetros de isolamento dos compostos voláteis de salame, utilizando a técnica de *headspace* dinâmico, por sucção, foi muito bem assistida pela Metodologia de Superfície de Resposta, a qual mostrou de forma eficiente a importância dos efeitos tempo e temperatura. As condições otimizadas para o isolamento do aroma de salame foram de 3 horas e 26 minutos de captura, à temperatura de 40°C e eluição dos compostos voláteis com solvente polar, diclorometano.

A análise sensorial foi o veículo que viabilizou a avaliação da representatividade dos aromas de forma eficaz, mostrando que é a melhor forma de padronizar as condições de captura, ao invés de se utilizar somente dados instrumentais.

## 2.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, G. L.; FRANCO, M. R. B. Headspace gas chromatography-mass spectrometry of volatile compounds in murici (*Byrsonina crassifolia* (L.) Rich). **J. Chromatogr. A**, 985: 297-301, 2003.
- ANDRÉS, A. I.; CAVA, R.; RUIZ, J. Monitoring volatile compounds during dry-cured ham ripening by solid-phase microextraction coupled to a new direct-extraction device. **J. Chromatogr. A**, 963: 83-88, 2002.
- ANSORENA, D.; GIMENO, O.; ASTIASARÁN, I.; BELLO, J. Analysis of volatile compounds by GC-MS of a dry fermented sausage: chorizo de Pamplona. **Food Res. Inter.**, 34: 67-75, 2001.
- BASTOS, D. H. M.; DA SILVA, M. A. A. P.; FRANCO, M. R. B. Otimização da etapa de isolamento dos compostos voláteis de mel para análise cromatográfica gasosa. **Alim. Nutr.**, 9: 77-88, 1998.
- BERDAGUÉ, J. L.; MONTEIL, P.; MONTEL, M. C.; TALON, R. Effect of starter cultures on the formation of flavor compounds in dry sausage. **Meat Sci.**, 32: 275-287, 1993.

- DAMÁSIO, M. H.; COSTELL, E. Análisis sensorial descriptivo: generación de descriptores y selección de catadores. **Ver. Agroquím. Tecn. Alim.**, 31: 165-178, 1991.
- DEMEYER, D.; STAHNKE, L. H. **Quality control of fermented meat products**. In: KERRY, J.; KERRY, J.; LEDWARD, D. Meat Processing. Boca Raton – USA / CRC Press, 2002.
- DEMEYER, D.; RAEMAEEKERS, M. RIZZO, A.; HOLCK, A.; DE SMEDT, A.; TEN BRINK, B.; HAGEN, B.; MONTEL, C.; ZANARDI, E.; MURBREKK, E.; LEROY, F.; VANDENDRIESSCHE, F.; LORENTSE, K.; VENENA, K.; SUNESEN, L.; STAHNKE, L.; DE VUYST, L.; TALON, R.; CHIZZOLINI, R.; EEROLA, S.; Control of bioflavour and safety in fermented sausages: first results of a European project. **Food Res. Inter.**, 33: 171-180, 2000.
- DÍAZ, P.; SEÑORÁNS, F. J.; REGLERO, G.; IBAÑEZ, E. Truffle aroma analysis by headspace solid phase microextraction. **J. Agric. Food Chem.**, 50: 6468-6472, 2002.
- DIRINCK, P.; VAN OPSTAELE, F.; VANDENDRIESSCHE, F. Flavour differences between northern and southern European cured hams. **Food Chem.**, 59: 511-521, 1997.
- EDWARDS, R. A.; ORDÓÑEZ, J. A.; DAINTY, R. H.; HIERRO, E. M.; DE LA HOZ, L. Characterization of the headspace volatile compounds of selected Spanish dry fermented sausages. **Food Chem.**, 64: 461-465, 1999.
- ELMORE, J. S.; MOTTRAM, D. S.; HIERRO, E. Two-fibre solid-phase microextraction combined with gás chromatography-mass spectrometry for the analysis of volatile aroma compounds in cooked pork. **J. Chromatogr. A**, 905: 233-240, 2000.
- FRANCO, M. R. B.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Trapping of soursop (*Annona muricata*) juice volatiles on porapak Q by suction. **J. Sci. Food Agric.**, 34: 293-299, 1983.
- FRANCO, M. R. B.; SHIBAMOTO, T. Volatile composition of some Brazilian fruits. Umbu-caja (*Spondias citherea*), camu-camu (*Myrciaria dubia*), araçá-boi (*Eugenia stipitata*), and cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*). **J. Agric. Food Chem.**, 48: 1263-1265, 2000.
- FRANCO, M. R. B.; JANZANTTI, N. S. **Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor**. In: FRANCO, M. R. B. Aroma e sabor de alimentos: temas atuais. São Paulo – Brasil / Livraria Varela, 17-27, 2004.
- GARCIA-ESTEBAN, M.; ANSORENA, D.; ASTIASARÁN, I.; RUIZ, J. Study of effect of different fiber coatings and extraction conditions on dry cured ham volatile

- compounds extracted by solid-phase microextraction (SPME). **Talanta**, 64: 458-466, 2004.
- GARCIA, C.; BERDAGUÉ, J. L.; ANTEQUERA, T.; LOPEZ-BOTTE, C.; CORDOBA, J. J.; VENTANAS, J. Volatile components of dry cured Iberian ham. **Food Chem.**, 41: 23-32, 1991.
- GARRUTI, D. S.; FRANCO, M. R. B.; DA SILVA, M. A. A. P.; JANZANTTI, N. S.; ALVES, G. L. Evaluation of volatile flavour compounds from cashew apple (*Anarcadium occidentale* L.) juice by the Osme gas chromatography/olfactometry technique. **J. Sci. Food Agric.**, 83: 1455-1462, 2003.
- GIOVANNI, M. Response surface methodology and product optimization. **Food Technol.**, 37: 41-45, 1983
- MARCO, A.; NAVARRO, J. L.; FLORES, M. Volatile compounds of dry sausages as affected by solid-phase microextraction (SPME). **Food Chem.**, 84: 633-641, 2004.
- MATEO, J.; ZUMALACÁRREGUI, J. M. Volatile compounds in chorizo and their changes during ripening. **Meat Sci.**, 44: 244-273, 1996.
- MEJÍAS, R. C.; MARÍN, R. N.; MORENO, M. V. G.; BARROSO, C. G. Optimization of headspace solid-phase microextraction for analysis of aromatic compounds in vinegar. **J. Chromatogr. A**, 953: 7-15, 2002.
- MURIEL, E.; ANTEQUERA, T.; PETRÓN, M. J.; ANDRÉS, A. I.; RUIZ, J. Volatile compounds in Iberian dry-cured loin. **Meat Sci.**, 68: 391-400, 2004.
- ORDÓÑEZ, J. A.; HIERRO, E. M.; BRUNA, J. M.; DE LA HOZ, L. Changes in the components of dry-fermented sausages during ripening. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, 3: 329-367, 1999.
- PELLATI, F.; BENVENUTTI, S.; YOSHIZAKI, F.; BERTELLI, D.; ROSSI, M. C. Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry analysis of the volatile compounds of *Evodia* species fruits. **J. chromatogr. A**, 1087: 265-273, 2005.
- RAMARATHNAM, N.; RUBIN, L.J. **The flavour of cured meat**. In SHAHIDI, F. Flavor of meat and meat products. London: Blackie Academic Professional, 174-198, 1994.
- RUIZ, J.; CAVA, R.; VENTANAS, J.; JENSEN, M. T. Headspace solid-phase microextraction for the analysis of volatiles in a meat product: dry-cured Iberian ham. **J. Agric. Food Chem.**, 46: 4688-4696, 1998.
- SÁNCHEZ-PEÑA, C. M.; LUNA, G.; GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L.; APARÍCIO, R. Characterization of French and Spanish dry-cured hams: influence of the volatiles

from the muscles and the subcutaneous fat quantified by SPME-GC. **Meat Sci.**, 69: 635-645, 2005.

SAS. Statistical Analytical System. SAS Institute Inc, Campus Drive, Cary, Caroline, USA, Version 6.12, 1996.

SCHMIDT, S.; BERGER, R. G. Aroma compounds in fermented sausages of different origins. **Lebensm.-Wiss Technol.**, 31: 559-567, 1998.

STAHNKE, L. H. Volatiles produced by *Staphylococcus xylosus* and *Staphylococcus carnosus* during growth in sausage minces. Part I. Collection and identification. **Lebensm.-Wiss. Technol.**, 32: 357-364, 1999.

STATISTICA for Windows. Tulsa, OK: StatSoft, Inc., version 5.5, 2000.

SUNESSEN, L. O.; DORIGONI, V.; ZANARDI, E.; STAHNKE, L. H. Volatile compounds released during in Italian dried sausage. **Meat Sci.**, 58: 93-97, 2001.



## Capítulo 3.

# **OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DE SALAME POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME)**

Wagner, R.<sup>1</sup>; Franco, M. R. B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciência de Alimentos,  
Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6121, Campinas – SP, Brasil.

## RESUMO

A fração volátil do salame tem sido pesquisada empregando diferentes métodos de isolamento, no entanto, em pesquisas mais recentes, a aplicação da microextração em fase sólida tem se destacado. O objetivo do presente estudo foi determinar as condições experimentais ótimas para a extração dos compostos voláteis do *headspace* de salame, por microextração em fase sólida, utilizando a Metodologia de Superfície de Respostas para auxiliar na interpretação dos efeitos dos fatores tempo e temperatura de extração na representatividade do aroma original do produto e também nas medidas instrumentais. Para a extração dos voláteis foi empregada a fibra mista Carboxen/PDMS no *headspace* da amostra. A otimização das variáveis independentes “tempo” (níveis: 8,8; 15; 30; 45; 51,2 min) e “temperatura” (níveis: 26; 30; 40; 50; 54°C) foram exploradas através de delineamento do tipo composto central com pontos axiais. Quatro julgadores treinados avaliaram em escala não-estruturada (9cm) a intensidade de aroma característico de salame (variável dependente) em cada um dos 12 extratos. Os isolados obtidos sob as mesmas condições foram analisados por cromatografia gasosa (CG-DIC), sendo que ponto central foi analisado em 6 repetições. Os resultados sensoriais geraram um modelo estatístico multivariado ( $R^2=0,72$ ;  $p<0,05$ ) que incluiu os termos: tempo e temperatura linear. Nas condições ótimas de extração, o isolado recebeu um escore sensorial de 7,15 e os níveis dos fatores corresponderam a 45 minutos de extração à temperatura de 50°C, sendo que o sistema foi previamente mantido a esta temperatura por 15 min (equilíbrio) sem exposição da fibra. Desta forma, o método desenvolvido permite analisar os voláteis de salame em curto espaço de tempo e com um aroma altamente representativo do produto.

Palavras-chave: aroma, Metodologia de Superfície de Resposta, sensorial, perfil de voláteis e produto cárneo fermentado.

### 3.1 - INTRODUÇÃO

O sabor dos salames tem sido amplamente estudado nos últimos anos devido à importância deste produto cárneo (ORDÓÑEZ *et al.*, 1999). No salame existem muitos precursores potenciais de substâncias responsáveis pelo sabor e aroma. Hidrólise e auto-oxidação de lipídeos, proteólises e transformação de aminoácidos em compostos voláteis, além dos condimentos, afetam diretamente o sabor e aroma do produto (ORDÓÑEZ *et al.*, 1999).

Alguns métodos foram relatados para o isolamento dos compostos voláteis de carnes e produtos cárneos, como destilação e extração simultânea (ANSORENA *et al.*, 2001; DIRINCK *et al.*, 1997), *headspace* dinâmico (TJENER *et al.*, 2003; SUNESEN *et al.*, 2001; DEMEYER *et al.*, 2000) e microextração em fase sólida, SPME (CAMPOS *et al.*, 2006; SÁNCHEZ-PEÑA *et al.*, 2005; MARCO *et al.*, 2004; MURIEL *et al.*, 2004; GARCIA-ESTEBAN *et al.*, 2004; ANDRÉS *et al.*, 2002; ELMORE *et al.*, 2000; RUIZ *et al.*, 1998).

A SPME apresenta algumas vantagens, tais como simplicidade (pois a fibra pode ser introduzida no *headspace* da amostra para a obtenção dos compostos voláteis), rapidez, dispensa o uso de solventes, utiliza pequeno volume de amostra, além de apresentar alta sensibilidade e baixo custo (KATAOKA *et al.*, 2000).

Na análise do *headspace* por SPME, duas etapas de equilíbrio são atingidas, a primeira entre a matriz e o *headspace* e a segunda entre o *headspace* e o revestimento da fibra e, ambas são dependentes dos tempos de equilíbrio e extração (ZHANG & PAWLISZYN, 1993). Matrizes sólidas com elevados teores de gordura, como o salame, solubilizam os compostos do aroma, assim o emprego de temperatura propicia uma melhor distribuição destes compostos no *headspace* (SCHMIDT & BERGER, 1998), tornando-se o principal fator para a redução do tempo de equilíbrio e de análise (RUIZ *et al.*, 1998). Por outro lado, o uso de altas temperaturas associado ao tempo prolongado de exposição da fibra pode aumentar a formação de compostos por degradação térmica, gerando artefatos no perfil de voláteis (RUIZ *et al.*, 1998).

Desta maneira, o material de revestimento da fibra, o tempo de amostragem (MARCO *et al.*, 2004; GARCIA-ESTEBAN *et al.*, 2004) e a temperatura (RUIZ *et al.*, 1998) de extração têm sido os parâmetros mais estudados em matrizes cárneas por SPME.

O fator preparo da amostra foi comparado por GARCIA-ESTEBAN *et al.* (2004), entre a amostra apenas moída e amostra moída e homogeneizada com solução saturada de NaCl (1:5). Neste estudo, os autores relataram uma alta proporção de aldeídos no extrato obtido com a amostra homogeneizada e sugeriram que estes compostos provinham da oxidação de lipídeos durante a extração, devido à ruptura da membrana celular associada ao efeito pró-oxidante do cloreto de sódio.

Em outro estudo, compostos derivados do processo de oxidação dos lipídeos foram majoritários no headspace de presunto cru (GARCIA *et al.*, 1991), e fortemente associados ao sabor de produtos cárneos (FLORES *et al.*, 1997).

Trabalhos prévios também relataram a eficiência do filme de revestimento Carboxen/PDMS, para a extração de compostos voláteis em produtos cárneos, como presunto cru (ANDRÉS *et al.*, 2002; RUIZ *et al.*, 2001; RUIZ *et al.*, 1998) e salame (MARCO *et al.*, 2004) permitindo alta sensibilidade e ampla faixa linear de resposta (ANDRÉS *et al.*, 2002; BRUNTON *et al.*, 2000).

Em estudos precedentes, a otimização dos parâmetros empregados na extração de compostos voláteis de carne e produtos cárneos tem se baseado nas áreas individuais de alguns compostos ou classe, ou nas áreas totais dos compostos observados nos cromatogramas (GARCIA-ESTEBAN *et al.*, 2004; MARCO *et al.*, 2004; GIANELLI *et al.*, 2002), e também na quantidade de compostos presentes na extração (MOON & LI-CHAN, 2004). No entanto, nenhum trabalho foi encontrado até o presente momento, associando a padronização do método de SPME para produtos cárneos com um acompanhamento sensorial do extrato obtido.

Este trabalho teve como objetivo otimizar as condições experimentais da extração dos compostos voláteis do *headspace* de salame, por microextração em fase sólida, utilizando a Metodologia de Superfície de Respostas para auxiliar na interpretação dos efeitos dos fatores tempo e temperatura de extração na representatividade do aroma original do produto e também nas medidas instrumentais.

## 3.2 - MATERIAL E MÉTODOS

### 3.2.1 - Material

Uma peça de aproximadamente 750 g de salame Tipo Italiano foi adquirida no comércio da cidade de Campinas – São Paulo (Brasil) para a realização dos ensaios. A amostra encontrava-se embalada a vácuo e, desta forma foi conservada sob congelamento até a análise.

### 3.2.1 - Preparo da amostra e procedimento de extração

Para a extração dos compostos voláteis da amostra de salame foi utilizada a técnica de microextração em fase sólida no espaço confinado (*headspace*) entre a amostra e frasco vedado. Foi empregada neste estudo a fibra de revestimento misto Carboxen/PDMS, de 75 µm de espessura de filme e 10 mm de comprimento (Supelco, Bellefonte, PA, USA). A fibra de SPME foi pré-condicionada a 280°C por 60 min no injetor do cromatógrafo gasoso.

A amostra congelada foi cortada em pequenos cubos e, em seguida, moída em processador de uso doméstico. Porções de 5,00 g de amostra foram pesadas em frascos de 24 mL (Chromatography Research Supplies) e imediatamente tampadas com septos de silicone, com face interna de PTFE. Antes da extração, cada frasco foi colocado em banho-maria por 15 min na mesma temperatura empregada no experimento (tempo de equilíbrio). Em seguida, a fibra de SPME foi introduzida no frasco através do septo e exposta no *headspace*, para a extração dos compostos voláteis. Após o término do tempo de exposição da fibra, a mesma foi removida do frasco e inserida no injetor do cromatógrafo gasoso para dessorção térmica dos analitos e, realizadas as análises instrumentais e sensoriais em ocasiões distintas.

### 3.2.2 - Delineamento experimental

Um delineamento experimental do tipo composto central rotacional (fatorial 2<sup>2</sup>) com pontos axiais foi desenvolvido para otimizar as condições de extração do aroma de salame. Os fatores temperatura e tempo de extração (variáveis independentes) foram estudados em diferentes níveis, os demais parâmetros foram fixados, como a quantidade de amostra, o volume de *headspace*, o tempo de equilíbrio e o tipo de

revestimento da fibra. Nos experimentos foram estudadas as faixas de 26 a 54°C de temperatura e 8,8 a 51,2 minutos de tempo de extração, como mostra a **Tabela 3.1**. A **Tabela 3.2** mostra a matriz completa do planejamento com os níveis codificados e os correspondentes valores reais empregados.

**Tabela 3.1** - Fatores e domínio experimental utilizados na otimização das condições de extração dos compostos voláteis do *Headspace* de salame, por SPME.

Fator	Níveis experimentais				
	- $\alpha^a$	-1	0	1	$\alpha^a$
Temperatura (°C)	26	30	40	50	54
Tempo (min)	8,8	15	30	45	51,2

<sup>a</sup>  $\alpha = 1,414$ .

O delineamento experimental foi realizado em duas etapas, obtendo em cada uma delas respostas distintas (variáveis dependentes), as quais foram analisadas pela técnica Metodologia de Superfície de Resposta (RSM). Na primeira, foram obtidos os dados instrumentais, onde cada experimento foi analisado por cromatografia gasosa e, como resposta se obteve o perfil cromatográfico e a soma das áreas dos picos. Nesta etapa, o delineamento foi constituído de quatorze experimentos, dos quais seis foram replicatas do ponto central. Na segunda etapa, doze experimentos foram analisados sensorialmente com quatro repetições do ponto central. A resposta sensorial definiu a escolha do extrato com maior intensidade de aroma característico.

### 3.2.3 - Análise instrumental dos extratos de salame

Cada experimento foi registrado através de um cromatograma, gerado por um cromatógrafo gasoso (SHIMADZU, GC-17A) acoplado a um detector de ionização em chama (CG-DIC). A dessorção térmica dos compostos voláteis da fibra de SPME foi realizada em um injetor do tipo *split/splitless* a uma temperatura de 250°C, no modo *splitless* por 6 min. A fibra foi mantida no injetor por 10 min para eliminar o efeito memória. Uma coluna capilar de sílica fundida DB-Wax (J&W Scientific, Folsom, Califórnia, USA) de 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e 0,5  $\mu\text{m}$  de espessura de fase estacionária foi utilizada para separar os componentes voláteis. Gás hélio foi utilizado como gás de arraste, a uma vazão constante de 1,0 mL.min<sup>-1</sup>. A temperatura do

detector de ionização de chama foi mantida a 250°C. A programação de temperatura do forno do cromatógrafo gasoso foi iniciada a 35°C, permanecendo nesta temperatura por 5 min, em seguida foi acionada uma rampa de 2°C min<sup>-1</sup> até atingir 80°C e, posteriormente, uma segunda rampa de 4°C.min<sup>-1</sup> até 200°C, a qual foi mantida por 5 min.

### 3.2.4 - Análise sensorial dos extratos de salame por SPME

As respostas sensoriais de cada ponto do planejamento foram obtidas através de um olfatômetro. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Alimentos do Departamento de Ciência de Alimentos - FEA / UNICAMP, por uma equipe composta de quatro provadores, previamente selecionados e treinados. Uma transferência instantânea dos compostos sorvidos na fibra de SPME foi necessária para possibilitar a avaliação e, evitar o fracionamento do isolado. Assim, uma coluna inativada de 1 m de comprimento foi instalada ligando o injetor de um cromatógrafo a gás (VARIAN modelo 3800) a um olfatômetro. A vazão na coluna foi de 10 mL.min<sup>-1</sup> de gás He e o seu efluente rapidamente carregado por uma vazão de ar medicinal de 4,2 L.min<sup>-1</sup> até o nariz do provador, através do olfatômetro. O ar medicinal utilizado foi previamente umedecido, aquecido (28°C) e filtrado em uma coluna de carvão ativo. As temperaturas utilizadas no injetor para a dessorção térmica dos voláteis, na coluna e na base do olfatômetro, foram de 250°C. Individualmente, os provadores colocaram-se à frente do olfatômetro e cheiraram o efluente do sistema. Quando a fibra era exposta no injetor, os compostos voláteis dessorviam-se instantaneamente da fibra e os provadores já respondiam com o estímulo olfatório. Os provadores avaliaram a intensidade de aroma característico de salame em cada extrato (experimento), utilizando uma ficha de avaliação que continha uma escala linear não estruturada de 9 cm, ancorada em seus extremos com os termos “fraco” e “forte”, como ilustra a **Figura 3.1**. Foram analisadas ao total 48 extrações da mesma amostra em momentos diferentes, para completar toda a análise sensorial, assim, foi aleatorizada a apresentação destas entre cada um dos doze experimentos e dos quatro provadores.

NOME: _____	DATA: ___/___/___
Por favor, avalie a INTENSIDADE DO AROMA CARACTERÍSTICO DE SALAME da amostra, utilizando a escala abaixo. Faça um traço vertical no ponto da escala que melhor expressa a sua opinião.	
<b>AMOSTRA</b>	
_____	fraco <span style="display: inline-block; width: 100px; border-bottom: 1px solid black; position: relative; top: -10px;"><span style="position: absolute; left: 0; top: -5px;"> </span><span style="position: absolute; right: 0; top: -5px;"> </span><span style="position: absolute; left: 50%; top: -5px;"> </span></span> forte
Comentários: _____	

Figura 3.1 - Modelo de ficha utilizada nas avaliações sensoriais da otimização do extrato de salame.

### 3.2.5 - Análises estatísticas

Os dados sensoriais e instrumentais do delineamento experimental foram analisados pelo programa estatístico STATISTICA™ versão 5.5 (2000).

## 3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.3.1 - Otimização do método de microextração em fase sólida através da análise sensorial

Neste estudo, a otimização das condições de extração foi fundamentada nos escores sensoriais médios atribuídos pelos provadores a cada ponto do delineamento composto central rotacional. A **Tabela 3.2** mostra os resultados obtidos dos doze experimentos realizados com a análise sensorial (média dos 4 provadores) e os quatorze experimentos utilizando a resposta instrumental, através da soma das áreas dos picos.

As análises foram limitadas a tempos relativamente curtos (máximo 51,2 min) por razões práticas, visando padronizar um método que seja eficiente e rápido, podendo ser empregado no controle de qualidade pelas indústrias e na pesquisa do sabor e aroma de salame. O fator temperatura foi pesquisado em um nível máximo de 54 °C, considerando que o uso de condições mais brandas na SPME, fornece melhores estimativas do perfil do aroma percebido sensorialmente. Assim, temperaturas inferiores a 50°C são recomendadas (BRUNTON *et al.*, 1999), evitando a formação de artefatos durante a extração das amostras, por degradação térmica (RUIZ *et al.*, 1998).

**Tabela 3.2** - Condições experimentais, respostas sensoriais e instrumentais do delineamento composto central rotacional utilizado para otimizar as condições de isolamento do aroma de salame, por SPME.

Experimento	Fatores				Intensidade <sup>a</sup> Aroma	Área Total*
	Temperatura (°C)		Tempo (min)			
1	-1 <sup>c</sup>	30	-1 <sup>c</sup>	15	3,69	12,5
2	1	30	-1	45	5,70	18,7
3	-1	50	1	15	6,43	15,2
4	1	50	1	45	7,15	20,2
5	- $\alpha^d$	26	0	30	5,08	15,4
6	$\alpha$	54	0	30	5,81	17,9
7	0	40	- $\alpha$	8,8	4,98	11,1
8	0	40	$\alpha$	51,2	6,43	19,0
9 <sup>b</sup>	0	40	0	30	5,13	17,2
10 <sup>b</sup>	0	40	0	30	6,10	17,2
11 <sup>b</sup>	0	40	0	30	5,34	17,2
12 <sup>b</sup>	0	40	0	30	5,73	16,7
13 <sup>b</sup>	0	40	0	30	--	17,2
14 <sup>b</sup>	0	40	0	30	--	16,6

<sup>a</sup> Valores médios da intensidade do aroma característico de salame (cm), obtidos pela equipe de provadores; escala de intensidade onde 0 = fraco e 9 = forte.

<sup>b</sup> Replicatas do ponto central.

<sup>c</sup> Coluna com os níveis experimentais codificados.

<sup>d</sup>  $\alpha = 1,414$ ; os valores reais para estes níveis estão aproximados.

\* Área total é multiplicada por  $10^6$ .

O delineamento foi avaliado por análise de variância (ANOVA), possibilitando um estudo da significância estatística de cada efeito e a interação entre os dois fatores. A regressão multivariada das respostas sensoriais gerou um modelo com os seguintes termos significativos ( $p < 0,05$ ): temperatura e tempo linear (que estão descritos na equação da regressão da **Figura 3.2A**). Os fatores exerceram, individualmente, uma importante influência na extração dos voláteis, e nota-se que com o aumento de um ou ambos os fatores, as intensidades de aroma característico de salame aumentaram. Portanto, este modelo não apresentou efeito de interação significativa entre eles. O erro experimental foi calculado a partir das análises das replicatas do ponto central do delineamento (experimentos 9-12), que apresentou um coeficiente de variação igual a 7,7%, fornecendo a informação sobre a repetibilidade do método através das respostas sensoriais. As replicatas no ponto central permitiram também determinar a significância estatística da regressão e se houve ou não falta de ajuste ao modelo. Nesta parte do estudo, somente os termos significativos (nível de 95% de confiança) do modelo

descreveram adequadamente os dados observados. Assim, o valor calculado de  $F$  foi 12,71 ( $SQ_{\text{regressão}}/SQ_{\text{resíduos}}$ ), sendo maior que o valor tabelado de  $F_{(2,9)} = 4,29$ , comprovando a afirmação. Além disso, o modelo não apresentou evidência de falta de ajuste, pois o valor calculado de  $F_{\text{ajuste}} = 1,66$  ( $SQ_{\text{ajuste}}/SQ_{\text{erro puro}}$ ) foi menor que o valor tabelado  $F_{(6,3)} = 8,94$ . O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) indica que o modelo pode explicar até 72,3% da variabilidade das respostas.

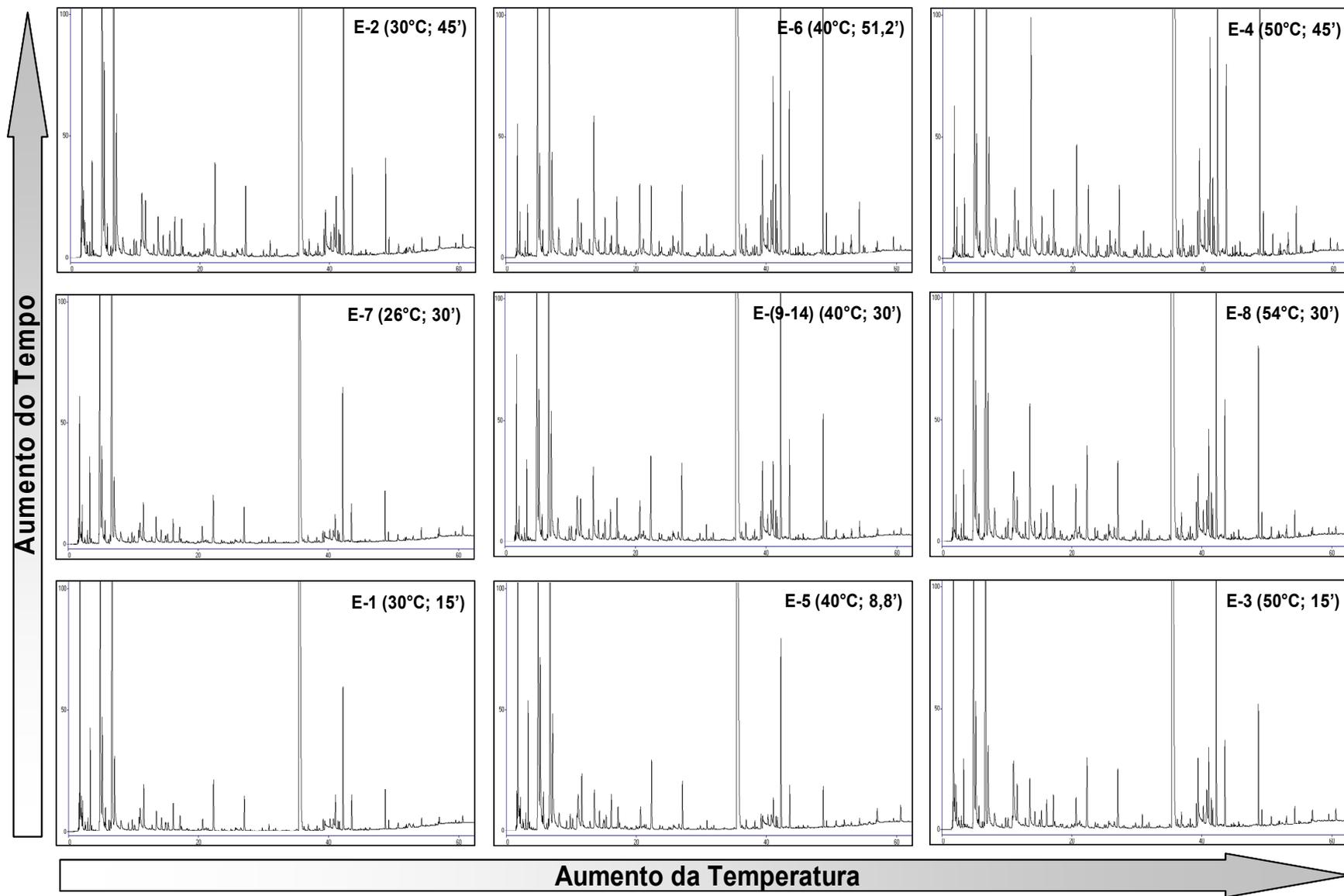
O modelo multivariado que explica a variação das áreas totais de cada ponto do experimento foi descrito pelos termos significativos ( $p < 0,05$ ) tempo e temperatura linear e tempo quadrático, como mostra a equação da regressão da **Figura 3.2B**. O coeficiente de variação entre as replicatas do ponto central, agora calculada com  $n = 6$ , foi de 1,72%, que representa uma ótima repetibilidade. Além disso, este modelo explicou muito bem as variações das respostas instrumentais, fornecendo um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 97,1%. Foram comprovadas também a significância estatística e a ausência de falta de ajuste, como mostram os valores de  $F_{\text{calculado}} = 33,91$ , que é maior que o valor tabelado de  $F_{(3,10)} = 3,71$  e  $F_{\text{ajuste}} = 4,08$ , menor que  $F_{(5,5)} = 5,05$ .

$$\mathbf{A} \Rightarrow \mathbf{Z = 5,63 + 0,65X + 0,60Y}$$

$$\mathbf{B} \Rightarrow \mathbf{Z = 17018081,5 + 971725,7X + 2785759,2Y - 764670,9Y^2}$$

**Figura 3.2** - Equações obtidas das regressões multivariadas dos dados sensoriais (A) e instrumentais (B); onde,  $X$  = temperatura,  $Y$  = tempo e  $Z$  = resposta.

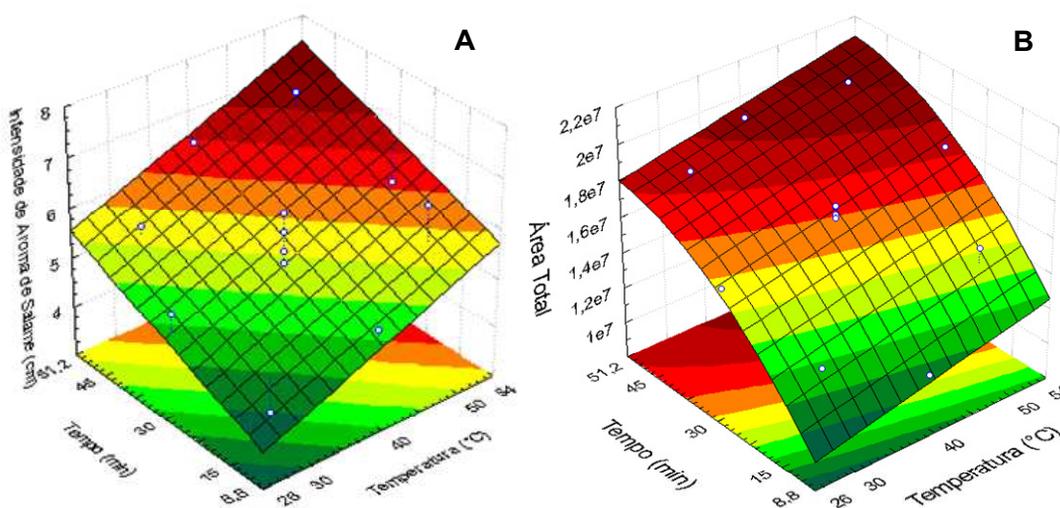
Os perfis cromatográficos obtidos nos pontos do delineamento experimental estão ilustrados na **Figura 3.3**. Cabe ressaltar que a distribuição dos cromatogramas não está apresentada de forma linear ao acréscimo dos fatores, e sim, obedecendo ao planejamento com os pontos de mínimo e máximo de cada parâmetro estudado nas extremidades e, entre estes, os pontos axiais. O cromatograma do centro é representativo das seis repetições do ponto central. Essa figura possibilita observar um acréscimo nas áreas dos picos conforme aumentam os fatores temperatura e tempo, mas esse incremento torna-se ainda mais pronunciado quando ambos aumentam simultaneamente. Esse comportamento também foi relatado por RUIZ *et al.* (1998) em presunto cru Ibérico.



**Figura 3.3** - Cromatogramas dos extratos de salame obtidos em cada experimento do delineamento experimental por SPME; as setas indicam o sentido do aumento dos níveis dos fatores tempo e temperatura.

### 3.3.3 - Interpretação dos fatores tempo e temperatura de extração pela Metodologia de Superfície de Resposta

Os modelos construídos com os dados sensoriais e instrumentais, através das análises de regressão multivariada, permitiram gerar os gráficos de superfícies de resposta, como mostram as **Figuras 3.4A e 3.4B**, respectivamente. Os pontos nas superfícies indicam os valores obtidos experimentalmente e, através de sua projeção na superfície, a ideia do valor previsto. No gráfico de superfície de resposta referente à análise sensorial, observa-se que ambos os fatores estudados contribuíram de forma muito similar (no intervalo estudado) para o aumento dos escores sensoriais, sendo um pouco mais pronunciado o efeito da temperatura. No entanto, para a superfície da soma das áreas dos picos foi evidenciada a maior influência do fator tempo em relação ao fator temperatura. Comparando as duas análises, pode-se observar que os aumentos dos escores sensoriais estão em concordância com os aumentos das áreas totais, apesar das equações não apresentarem os mesmos termos significativos.

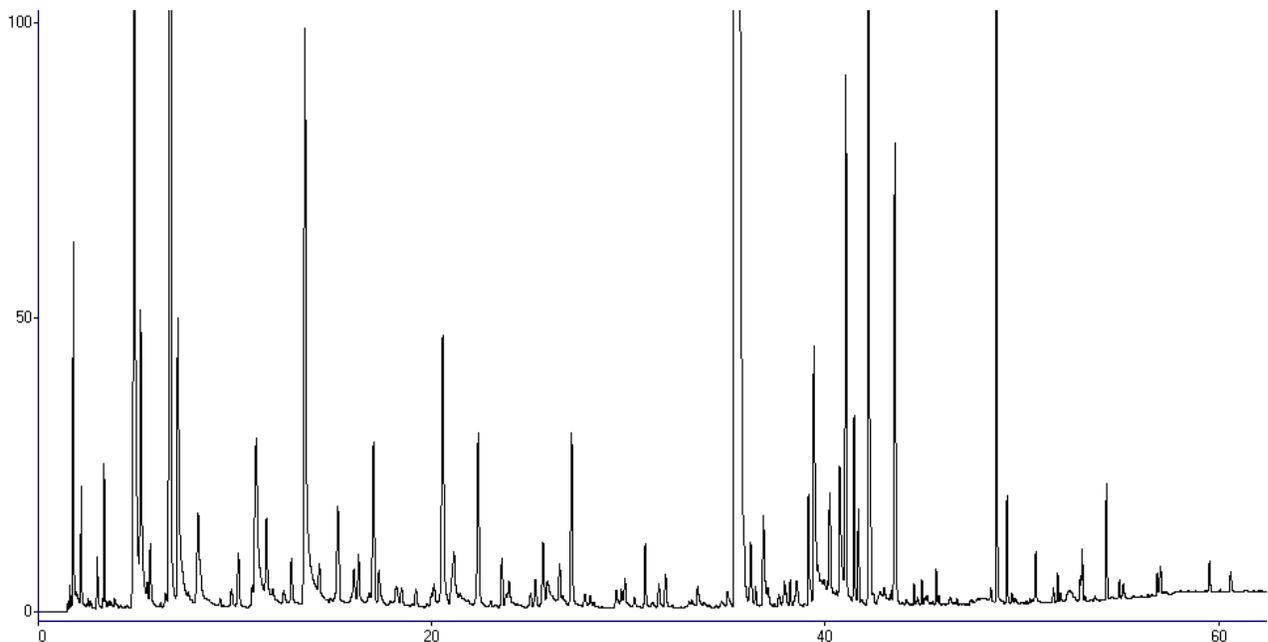


**Figura 3.4** - Gráficos de Superfície de Resposta para: (A) intensidade de aroma de salame versus tempo (min) e temperatura (°C) e (B) área total (CG-DIC) versus tempo (min) e temperatura (°C).

Nota-se que o perfil cromatográfico não foi marcadamente afetado pelos fatores de tempo e temperatura (**Figura 3.3**), a ponto de caracterizar a formação de artefatos, ocorrendo apenas um aumento das intensidades dos picos, considerados

individualmente e, portanto, não obedecem a mesma função do modelo da análise instrumental (**Figura 3.2B**).

Os cromatogramas E-2, E-3 e E-(9-14) da **Figura 3.3** apresentam uma grande semelhança, a qual também foi constatada no gráfico de superfície de resposta das intensidades de aroma de salame (facilmente visualizada na curva de nível de cor amarela). Essa evidência não se comprova na superfície de resposta das áreas totais, devido a forte influência dos termos tempo linear e quadrático observadas neste modelo.



**Figura 3.5** - Cromatograma obtido da amostra de salame nas condições otimizadas de tempo (45 min) e temperatura (50°C) por CG-DIC.

As condições de tempo e temperatura que refletiram a maior representatividade do aroma original do produto foram obtidas no extrato com 45 minutos de extração a 50°C, recebendo um escore sensorial médio de 7,15. A **Figura 3.5** ilustra o perfil cromatográfico dos compostos voláteis obtido nessas condições.

A variação de área encontrada nas condições ótimas de extração por HS-SPME foi similar aquela encontrada em trabalhos anteriores, empregando a mesma fibra (Carboxen/PDMS) para avaliar produtos cárneos (RUIZ *et al.*, 1998; RUIZ *et al.*, 2001). Desta forma, o coeficiente de variação médio dos 108 picos cromatográficos obtidos foi de 14,76%, enquanto que para a área total dos cromatogramas foi de 2,85% (n=6).

Analisando os picos individualmente, encontraram-se 60 compostos voláteis com CVs inferiores a 10%, 32 compostos na faixa de 10 a 25%, 14 entre 25 a 50% e apenas três com coeficiente de variação superior a 50%. Estes resultados mostraram que o método proposto apresentou baixos valores de CV para a maioria dos compostos voláteis, podendo então ser utilizado de forma apropriada na pesquisa dos compostos do aroma de salame. Assim, pode ser empregado em diferentes aplicações, como encontrar os compostos voláteis que caracterizam e diferenciam amostras de salame, avaliar modificações da formulação e do processamento do referido produto, bem como para submeter o aroma isolado a avaliações sensoriais envolvendo olfatosmetria, entre outras.

### 3.4 - CONCLUSÕES

O presente método de microextração em fase sólida, utilizando a fibra mista Carboxen/PDMS, demonstrou ser eficiente para extrair os compostos voláteis do *headspace* de salame, apresentando boa repetibilidade e permitindo a obtenção de um aroma altamente representativo do produto. Além disso, a análise sensorial dos isolados reforçou a importância de se conciliar o emprego de temperatura com o tempo de extração para se obter respostas sensoriais com elevada representatividade de aroma de produtos com altos teores de lipídeos.

### 3.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRÉS, A. I.; CAVA, R.; RUIZ, J. Monitoring volatile compounds during dry-cured ham ripening by solid-phase microextraction coupled to a new direct-extraction device. **J. Chrom. A**, 963: 83-88, 2002.
- ANSORENA, D.; GIMENO, O.; ASTIASARÁN, I.; BELLO, J. Analysis of volatile compounds by GC-MS of a dry fermented sausage: chorizo de Pamplona. **Food Res. Inter.**, 34: 67-75, 2001.
- BRUNTON, N. P.; CRONIN, D. A.; MONAHAN, F. J.; DURCAN, R. A comparison of solid-phase (SPME) fibres for measurement of hexanal and pentanal in cooked turkey. **Food Chem.**, 68: 339-345, 2000.
- DEMEYER, D.; RAEMAEEKERS, M. RIZZO, A.; HOLCK, A.; DE SMEDT, A.; TEN BRINK, B.; HAGEN, B.; MONTEL, C.; ZANARDI, E.; MURBREKK, E.; LEROY, F.; VANDENDRIESSCHE, F.; LORENTSE, K.; VENENA, K.; SUNESEN, L.; STAHNKE,

- L.; DE VUYST, L.; TALON, R.; CHIZZOLINI, R.; EEROLA, S.; Control of bioflavour and safety in fermented sausages: first results of a European project. **Food Res. Inter.**, 33: 171-180, 2000.
- DIRINCK, P.; OPSTAELE, F. V.; VANDENDRIESSCHE, F. Flavour differences between Northern and Southern European cured hams. **Food Chem.**, v.59, p.511-521, 1997.
- ELMORE, J. S.; MOTTRAM, D. S.; HIERRO, E. Two-fibre solid-phase microextraction combined with gás chromatography-mass spectrometry for the analysis of volatile aroma compounds in cooked pork. **J. Chrom. A**, 905: 233-240, 2000.
- FLORES, M.; GRIMM, C. C.; TOLDRÁ, F. A.; SPANIER, A. M. Correlation of sensory and volatile compounds of Spanish Serrano dry-cured ham as a function of two processing times. **J. Agric. Food Chem.**, 45: 2178-2186, 1997.
- GARCIA, C.; BERDAGUÉ, J. L.; ANTEQUERA, T.; LOPEZ-BOTTE, C.; CORDOBA, J. J.; VENTANAS, J. Volatiles componentes of dry cured Iberian ham. **Food Chem.**, 41: 23-32, 1991.
- GARCIA-ESTEBAN, M.; ANSORENA, D.; ASTIASARÁN, I.; RUIZ, J. Study of effect of different fiber coatings and extraction conditions on dry cured ham volatile compounds extracted by solid-phase microextraction (SPME). **Talanta**, 64: 458-466, 2004.
- GIANELLI, M. P.; FLORES, M.; TOLDRÁ, F. Optimization of solid phase microextraction (SPME) for the analysis of volatile compounds in dry-cured ham. **J. Agric. Food Chem.**, 82: 1703-1709, 2002.
- KATAOKA, H.; LORD, H. L.; PAWLISZYN, L. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. **J. Chrom. A**, 880: 35-62, 2000.
- MARCO, A.; NAVARRO, J. L.; FLORES, M. Volatile compounds of dry sausages as affected by solid-phase microextraction (SPME). **Food Chem.**, 84: 633-641, 2004.
- MOON, S.; LI-CHAN, E. C. Y. Development of solid-phase microextraction methodology for analysis of headspace volatiles compounds in simulated beef flavour. **Food Chem.**, 88: 141-149, 2004.
- MURIEL, E.; ANTEQUERA, T.; PETRÓN, M. J.; ANDRÉS, A. I.; RUIZ, J. Volatile compounds in Iberian dry-cured loin. **Meat Sci.**, 68: 391-400, 2004.
- ORDÓÑEZ, J. A.; HIERRO, E. M.; BRUNA, J. M.; DE LA HOZ, L. Changes in the components of dry-fermented sausages during ripening. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, 39: 329-367, 1999.
- RUIZ, J.; CAVA, R.; VENTANAS, J.; CAVA, R. New device for direct extraction of volatiles in solid samples using SPME. **J. Agric. Food Chem.**, 49: 5115-5121, 2001.

- RUIZ, J.; CAVA, R.; VENTANAS, J.; JENSEN, M. T. Headspace solid-phase microextraction for the analysis of volatiles in a meat product: dry-cured Iberian ham. **J. Agric. Food Chem.**, 46: 4688-4694, 1998.
- SÁNCHEZ-PEÑA, C. M.; LUNA, G.; GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L.; APARÍCIO, R. Characterization of French and Spanish dry-cured hams: influence of the volatiles from the muscles and the subcutaneous fat quantified by SPME-GC. **Meat Sci.**, 69: 635-645, 2005.
- SCHMIDT, S.; BERGER, R. G. Aroma compounds in fermented sausages of different origins. **Lebensm.-Wiss Technol.**, 31: 559-567, 1998.
- STATISTICA for Windows. Tulsa, OK: StatSoft, Inc., version 5.5, 2000.
- SUNESSEN, L. O.; DORIGONI, V.; ZANARDI, E.; STAHNKE, L. H. Volatile compounds released during in Italian dried sausage. **Meat Sci.**, 58: 93-97, 2001.
- TJENER, K; STAHNKE, L. H.; ANDERSEN, L.; MARTINUSSEN, I. Growth and production of volatile by *Staphylococcus carnosus* in dry sausage: Influence of level and ripening time. **Meat Sci.**, 67: 447-452, 2003.
- ZHANG, Z.; PAWLISZYN, J. Headspace solid-phase microextraction. **Anal. Chem.**, 65: 1843-1852, 1993.

Capítulo 4.

**COMPOSTOS VOLÁTEIS DE SALAMES NACIONAIS TIPOS ITALIANO  
E MILANO ISOLADOS ATRAVÉS DE *HEADSPACE* DINÂMICO**

Wagner, R.<sup>1</sup>; Franco, M. R. B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciência de Alimentos,  
Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6121, Campinas – SP, Brasil.

## RESUMO

Os compostos de aroma do salame podem ser provenientes de diferentes origens, desta forma cada tipo ou fabricante apresenta características sensoriais peculiares. O objetivo do presente trabalho foi determinar a composição de voláteis dos salames Tipo Italiano (SI-1, 2 e 3) e Milano (SM-1, 2 e 3) de três grandes fabricantes nacionais, e assim discriminar as amostras empregando análise estatística multivariada. Os voláteis das amostras foram isolados por *headspace* dinâmico por sucção, associada à captura em polímero poroso (Porapak Q<sup>®</sup>). Os isolados (5 peças - Lote-1; 3 peças Lotes-2 e 3 de cada tipo de amostra) foram submetidos à análise por CG-DIC para obtenção das áreas relativas e a identificação foi realizada por CG-EM. Foram identificados 137 compostos voláteis pertencentes a diferentes classes químicas, dos quais 80 apresentaram elevado potencial de discriminação das amostras. Os resultados fornecidos pela Análise de Componentes Principais destes compostos, revelaram que as amostras dos fabricantes 1 e 2 foram caracterizadas por compostos provindos principalmente da oxidação de lipídeos, da atividade proteolítica e da fermentação de carboidratos (aldeídos, ésteres, álcoois e cetonas alifáticas), enquanto que as amostras do fabricante 3 apresentaram elevadas áreas dos compostos com o grupo funcional fenol e de algumas cetonas cíclicas (CP-1). Por outro lado, no CP-2 as amostras foram diferenciadas pela proporção de terpenos, sendo que os salames SI-2, SM-2 e SI-3 apresentaram teores mais elevados destes compostos, quando comparado com as amostras SM-3, SI-1 e SM-1, o que sugere um maior grau de condimentação para aquelas amostras. Os resultados obtidos por este método permitiram visualizar as diferenças entre as amostras de salame através das proporções dos compostos voláteis.

Palavras-chave: perfil de voláteis, produto cárneo fermentado, salame brasileiro, aroma e PCA.

## 4.1 - INTRODUÇÃO

Segundo a legislação brasileira, entende-se por Salame Tipo Italiano, um produto cárneo industrializado, elaborado de carnes suínas ou suínas e bovinas, toucinho, adicionado de ingredientes, moídos em granulometria média entre 6 e 9 mm, embutido em envoltórios naturais ou artificiais, curado, defumado ou não, fermentado, maturado e dessecado por tempo indicado pelo processo de fabricação” (BRASIL, 2000a). O salame Tipo Milano, com exceção da granulometria (3 e 6 mm), possui a mesma definição (BRASIL, 2000b).

O metabolismo envolvido na maturação do salame é resultante de uma interação complexa entre a atividade residual do músculo e/ou tecido adiposo e o metabolismo microbiano (bactérias e/ou mofo). O produto dessa interação produz ácidos graxos livres, peptídeos e aminoácidos livres, que são substratos para a produção do aroma e de outros compostos através de reações microbianas e químicas, a última envolvendo principalmente a oxidação de lipídeos (BERGER *et al.*, 1990; MOLLY *et al.*, 1996; MOLLY *et al.*, 1997). O processo de fabricação empregado também pode intervir nessas reações, como por exemplo, as atividades das proteases e lipases da carne podem ser aumentadas pela refrigeração e pelo grau de cominuição, respectivamente (DEMEYER *et al.*, 2000).

A identificação dos compostos voláteis e a utilização de técnicas olfatométricas têm estabelecido quais são os metabólitos importantes para o aroma de salame (STAHNKE, 1994; STAHNKE, 1995; SCHMIDT & BERGER, 1998). Assim, destacam-se os compostos pertencentes às classes químicas dos aldeídos, álcoois, ácidos e ésteres, principalmente aqueles provenientes dos aminoácidos ramificados, que desempenham um papel importante na formação do aroma característico de salames. No entanto, a produção de determinados compostos deve ser controlada, pois alguns deles possuem baixo valor de *threshold* e podem contribuir negativamente para o aroma do produto final, sendo considerados então compostos *off-flavors* (MONTEL *et al.*, 1998).

Diferentes métodos de isolamento dos compostos voláteis aplicados a matrizes alimentícias com alto teor de lipídeos foram estudados por SCHMIDT & BERGER (1998), especificamente em salame. A técnica de destilação molecular apresentou os melhores rendimentos, e dessa forma, os autores a empregaram para quantificar os voláteis obtidos de salames característicos de quatro países, e também para determinar

a importância odorífera desses compostos. O método de isolamento utilizado implicou diretamente no perfil de voláteis e diferentes rendimentos foram obtidos em cada técnica.

Com relação ao grande número de variáveis geradas com o propósito de caracterizar diferentes tratamentos e amostras de produtos alimentícios, técnicas multivariadas têm sido empregadas para a análise dos dados, assim como Análise dos Componentes Principais (ACP), Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (*PLS* - sigla em inglês) e Regressão por Componentes Principais (*PCR* - sigla em inglês) (MARTENS & MARTENS, 1986; PIGGOTT & SHARMAN, 1986; PÉRÈS *et al.*, 2003).

Em produtos cárneos também existem trabalhos utilizando essas técnicas, os quais visam discernir diferentes amostras em relação à sua origem (DIRINCK *et al.*, 1997), determinar a influência da adição de um determinado microrganismo e/ou enzima (BERDAGUÉ *et al.*, 1993; MONTEL *et al.*, 1996; STAHNKE, 1999; SONDERGAARD *et al.*, 2002), avaliar a mudança da alimentação e/ou genética dos animais e sua relação com as matérias-primas (ELMORE *et al.*, 2000; SORIANO *et al.*, 2006), ou ainda a utilização de diferentes ingredientes (SUNESSEN *et al.*, 2004) e o efeito de diferentes estágios de maturação (VIALLON *et al.*, 1996). Além disso, foi reportada em algumas pesquisas uma correlação das propriedades físico-químicas destes produtos com os dados sensoriais (STAHNKE, 1994; HINRICHSEN & PEDERSEN, 1995; STAHNKE, 1995b; PASTORELLI *et al.*, 2003).

O objetivo do presente estudo foi determinar a composição de voláteis dos salames tipos Italiano e Milano de três grandes fabricantes nacionais, e definir quais são os compostos voláteis que caracterizam cada salame com o auxílio de técnicas estatísticas multivariadas.

## **4.2 - MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.2.1 - Preparo das amostras**

Seis amostras de salame foram estudadas, sendo elas pertencentes a dois tipos: Tipo Italiano (amostras SI-1, SI-2 e SI-3) e Tipo Milano (amostras SM-1, SM-2 e SM-3), produzidas por três grandes fabricantes nacionais, comercializadas nos supermercados da cidade de Campinas – SP. Três lotes de cada tipo de amostra foram analisados,

sendo que no primeiro lote foram avaliadas cinco peças de salame (agosto/2005), e nos demais três peças de cada lote (Lote 2 – dezembro/2005; Lote 3 – janeiro/2006), totalizando, portanto, 66 peças de salame (aprox. 50 Kg). As amostras apresentavam-se embaladas a vácuo, e foram armazenadas sob congelamento até a hora do preparo, com exceção das amostras do Lote 1, que foram conservadas em geladeira (4°C) para as análises sensoriais (Capítulo 6) e, logo após foram novamente embaladas sob vácuo e congeladas. Os salames, ainda congelados, foram cortados em pequenos pedaços e moídos em triturador de uso doméstico e imediatamente 60 g foram transferidos aos sistemas de captura.

#### 4.2.2 - Isolamento dos compostos voláteis do salame

A captura dos compostos voláteis das amostras de salame foi realizada através do método de enriquecimento dos compostos voláteis do *headspace*, por sucção e adsorção em armadilhas com polímero poroso (Porapak Q<sup>®</sup>, 80-100 mesh – Waters Associates), descrito por FRANCO & RODRIGUEZ-AMAYA (1983), modificado e otimizado para este tipo de produto por WAGNER *et al.* (2005). As armadilhas foram previamente condicionadas a 170°C por 48 horas, sob uma vazão de 40 mL.min<sup>-1</sup> de gás nitrogênio ultra puro e lavagens com 300 µL de hexano e diclorometano (grau cromatográfico) a cada 2 horas. Após cada captura, as armadilhas foram lavadas novamente com 300 µL de solvente e, recondicionadas nas mesmas condições de temperatura e vazão, por 8 horas.

As armadilhas foram acopladas aos sistemas de captura e desta forma os voláteis do salame foram isolados da matriz sob vácuo de 100 mm de Hg (aprox.), por 3 horas e 26 minutos, à temperatura de 40°C e eluídos da armadilha com 300 µL de solvente (diclorometano grau cromatográfico). Os isolados foram mantidos em frascos âmbar, devidamente vedados e sob congelamento até a realização das análises, sendo que cada peça de salame deu origem a um isolado.

### 4.2.3 - Composição de compostos voláteis

Um cromatógrafo gasoso (SHIMADZU, GC-17A) equipado com um detector de ionização em chama (CG-DIC) foi utilizado para a separação dos compostos voláteis. O volume de amostra injetado foi de 3  $\mu\text{L}$  no modo *splitless*, com abertura automática da válvula após 0,9 min. Foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida de 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e 0,5  $\mu\text{m}$  de espessura da fase estacionária DB-Wax (J&W Scientific, Folsom, Califórnia, USA). Hélio foi usado como gás de arraste, sob vazão constante de 1,0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As temperaturas do injetor e do detector foram de 250°C. A programação de temperatura da coluna foi iniciada a 35°C e mantida por 5 min, em seguida iniciou-se uma rampa de 2°C $\cdot\text{min}^{-1}$  até atingir 80°C, depois uma segunda rampa de 4°C $\cdot\text{min}^{-1}$  até 200°C e esta temperatura foi mantida por 5 min. A série homóloga de alcanos (C6-C24) foi analisada nessas mesmas condições cromatográficas, para cálculo dos Índices de Kovats.

### 4.2.4 - Identificação dos compostos voláteis

Os cinco isolados das amostras de salame correspondente ao Lote 1 foram misturados em um mesmo frasco e a partir deste, foram realizadas as análises instrumentais qualitativas. Os compostos foram identificados utilizando-se o mesmo cromatógrafo gasoso, acoplado a um espectrômetro de massas (SHIMADZU, GC-MS QP-5000). A temperatura da interface CG-EM foi de 240°C e o instrumento foi operado no modo de ionização por elétrons (+70 eV), com varredura de 35 a 350  $m/z$  e voltagem do detector a 1,2 kV. As condições analíticas do CG foram as mesmas descritas anteriormente.

Os compostos foram, primeiramente, tentativamente identificados pela comparação dos espectros de massas obtidos com aqueles fornecidos pela biblioteca do National Institute of Standards and Technology (NIST 98). Posteriormente foram comparados os índices de retenção relativa (Índice de Kovats) e a ordem de eluição dos compostos com aqueles encontrados na literatura (JENNINGS & SHIBAMOTO, 1980; ACREE & HEINRICH, 2006; EL-SAYED, 2006). Quando disponíveis como substância pura, os espectros de massas dos analitos e dos padrões também foram comparados e então considerados positivamente identificados.

#### 4.2.5 - Análises estatísticas

Os resultados geraram uma matriz de dados com um total de 66 amostras versus 165 áreas de compostos voláteis (variáveis). A matriz de dados foi analisada por uma técnica de análise multivariada, a Análise de Componentes Principais (ACP), através do programa estatístico Pirouette 3.11 (2003).

### 4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.3.1 - Composição de voláteis das amostras de salame

A **Tabela 4.1** apresenta a composição de voláteis das amostras de salame tipos Italiano e Milano de três diferentes fabricantes. Os compostos voláteis foram isolados por *headspace* dinâmico e analisados por CG-DIC e CG-EM. Entre amostras de salame, foram detectados mais de 160 compostos voláteis, dos quais 137 foram identificados e agrupados em 12 classes químicas: terpenos (33), álcoois (17), ésteres (17), cetonas (16), aldeídos (14), ácidos (9), fenóis (8), sulfetos (5), nitrilas (6), aromáticos (6), furanos (4) e nitrogenados (2). Alguns hidrocarbonetos alifáticos (ramificados ou não), além de compostos não identificados, foram excluídos da **Tabela 4.1**. Os hidrocarbonetos, segundo trabalhos prévios envolvendo CG-Olfatometria, ou não apresentaram importância odorífera ou foram então caracterizados como contaminantes (STAHNKE, 1994; STAHNKE, 1995; DIRINCK *et al.*, 1997).

Os dados das áreas absolutas dos compostos voláteis foram empregados para a análise estatística dos seis tipos de amostras de salame. As áreas dos picos cromatográficos têm sido intensamente utilizadas, de acordo com a literatura, para comparar a composição de compostos voláteis obtidos de diferentes tratamentos aplicados a produtos cárneos (SUNESSEN *et al.*, 2001; MACHIELS *et al.*, 2003; MARTÍN *et al.*, 2006; CAMPOS *et al.*, 2007).

Tabela 4.1 - Compostos voláteis presentes no *headspace* dos salames tipos Italiano e Milano.

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	I <sup>b</sup>	SI-1		SM-1		SI-2		SM-2		SI-3		SM-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP
1	<1000	propanoato de etila	c	3,22	0,61	0,82	0,25	4,70	1,58	3,63	0,41	1,41	1,42	0,08	0,06
2	<1000	metilalilsulfeto	c	0,21	0,13	0,17	0,10	0,42	0,35	0,08	0,03	--	--	--	--
3	<1000	2-metilpropanoato de etila	c	0,15	0,07	0,30	0,30	0,40	0,09	0,04	0,01	--	--	--	--
4	<1000	acetato de propila	c	1,78	1,12	--	--	--	--	--	--	1,78	1,17	--	--
5	<1000	2-pentanona	c	--	--	--	--	3,48	0,76	--	--	--	--	0,83	0,28
6	<1000	pentanal	c	--	--	3,63	2,40	--	--	2,93	3,64	--	--	--	--
7	<1000	acetato de metilpropila	c	0,18	0,22	0,18	0,05	--	--	--	--	0,07	--	0,05*	0,02
8	1004	acetonitrila	a	--	--	--	--	0,06	0,02	0,04	0,02	--	--	--	--
9	1005	2-metilpropano nitrila	c	--	--	--	--	0,35	0,35	--	--	--	--	--	--
10	1023	α-pineno	a	1,39	0,44	0,94	0,24	19,46	6,77	16,25	4,83	23,82	3,90	2,83	1,72
11	1030	α-tujeno	b	0,84	0,31	0,00	0,00	4,93	0,53	4,46	0,46	8,77	1,75	--	--
12	1043	2-butanol	a	9,65	13,96	1,37	1,02	0,81	0,17	0,65	0,45	14,84	9,11	2,64	1,31
13	--	tolueno	b	--	--	--	--	0,83	0,54	0,72	0,23	--	--	0,69	0,28
14	1048	butanoato de etila	a	4,45	2,30	6,00	2,79	11,07	9,77	4,94	5,33	--	--	0,59	0,27
15	1054	propanol	a	13,05	13,03	1,24	0,62	1,21	1,16	3,29	2,60	54,56	43,10	1,56	0,98
16	1062	2-metilbutanoato de etila	a	0,12	0,07	0,50	0,46	0,57	0,22	0,19	0,03	--	--	--	--
17	1066	canfeno	b	--	--	--	--	0,38	0,11	0,32	0,12	--	--	--	--
18	1071	2,3-pentanodiona	b	0,04	--	0,44	0,40	0,15*	0,12	0,76	--	--	--	--	--
19	1079	3-metilbutirato de etila	a	0,80	0,45	1,84	1,68	1,91	0,95	0,36	0,10	--	--	--	--
20	1083	acetato de butila	b	0,12*	0,06	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
21	1090	hexanal	a	0,76	0,06	16,16	13,34	9,42	7,87	9,84	14,57	0,84	0,34	1,42	0,51
22	1106	β-pineno	a	3,08	0,95	2,19	0,29	35,68	14,86	24,83	9,09	40,03	7,09	3,73	2,11
23	1126	sabineno	b	2,45	1,93	1,06	0,36	42,96	9,00	35,98	2,66	42,15	8,10	5,40	4,39
24	1132	etilbenzeno	b	0,17	--	0,22	0,06	0,77	0,46	0,80	0,94	--	--	--	--
25	1135	acetato de pentila	b	0,64	0,28	0,46	0,27	--	--	0,21	0,09	--	--	--	--
26	1135	butanoato de propila	b	--	--	--	--	--	--	--	--	0,48	0,48	0,62	0,19
27	1140	2-pentanol	b	0,27	0,02	0,33	0,12	1,39	0,49	0,32	0,15	0,29	0,10	0,29	0,13
28	1145	m-xileno	b	--	--	--	--	--	--	0,61	--	0,36	0,12	0,39	0,16
29	1148	valerato de etila	a	0,20	0,02	0,31	0,05	0,51	0,15	0,55	0,49	--	--	--	--
30	1152	3-careno + dialilsulfeto	b	2,53	0,74	1,38	0,36	25,88	35,95	25,95	18,13	16,10	7,00	0,70	0,45
31	1163	butanol	a	0,30	0,29	0,21	0,09	0,30	0,20	0,29	0,26	0,44	0,31	0,13	0,05
32	1168	α-felandreno	b	0,26	0,14	0,12	0,03	2,46	3,38	1,48	1,12	2,78	1,07	0,15*	0,10
33	1173	β-mirceno	b	0,39	0,23	0,17	0,08	5,80	3,92	4,49	2,03	6,02	1,25	0,76	0,53
34	1177	1-penten-3-ol	b	0,02	0,00	0,61	0,28	0,61	0,56	0,62	0,91	--	--	--	--
35	1182	α-terpineno	b	0,20	0,09	0,10	0,04	0,46	0,08	0,26	0,05	0,58	0,07	0,29	0,28
36	1186	ciclopentanona	b	0,46	0,22	0,11	0,09	--	--	--	--	2,33	0,29	2,08	0,64
37	1186	o-xileno	b	--	--	--	--	0,23	0,06	0,19	0,15	--	--	--	--
38	1190	2-heptanona	b	0,14	0,07	0,14	0,10	0,42	0,11	0,55	0,41	0,14	0,04	0,15	0,14
39	1192	heptanal	b	0,11	0,02	0,77	0,51	0,76	0,47	0,58	0,62	--	--	--	--
40	1194	ciclohexanona	c	0,24	0,14	0,07	0,03	0,11	0,04	0,12*	0,10	1,47	0,18	0,52	0,25
41	1199	limoneno	a	3,27	1,39	1,32	0,32	37,37	19,28	28,37	12,35	45,38	10,19	6,13	3,56
42	1207	β-felandreno	b	0,57	0,34	0,21	0,08	3,97	0,50	2,88	0,32	4,45	0,89	0,42	0,35
43	1211	eucaliptol	b	0,21	0,12	0,03	0,01	0,20	0,08	0,18	0,07	0,11	0,04	0,04	0,02
44	1215	3-metilciclopentanona	c	0,07	0,03	--	--	--	--	--	--	0,21	0,03	0,16	0,03
45	1220	pirazina	b	--	--	--	--	--	--	--	--	0,10	0,04	0,28	0,18
46	1226	3-metilbutanol	a	5,44	1,07	4,39	0,76	8,24	3,63	3,50	0,54	0,71	0,34	0,67	0,22
47	1242	2-pentilfurano	b	--	--	--	--	0,06	0,06	0,05	0,05	--	--	--	--
48	1246	hexanoato de etila	a	1,47	0,44	2,45	1,34	5,23	4,72	2,50	2,88	0,08	0,04	0,12	0,07
49	1250	γ-terpineno	b	0,59	0,13	0,32	0,09	1,46	0,45	1,13	0,35	1,06	0,15	1,03	0,69
50	1261	ocimeno	b	--	--	--	--	0,19	0,05	0,16	0,03	0,19	0,04	--	--
51	1263	estireno	b	0,03	0,02	0,01	0,00	--	--	--	--	--	--	0,04	0,01
52	1265	3-metil-3-buten-1-ol	b	0,35	0,12	0,18	0,02	0,28	0,06	0,28	0,07	0,22	0,05	0,28	0,09
53	1270	pentanol	a	0,11	0,02	0,55	0,34	0,51	0,38	0,38	0,47	0,12	0,04	0,07	0,03
54	1274	p-cimeno	b	0,41	0,05	0,32	0,12	1,39	0,88	1,26	0,32	0,91	0,28	0,65	0,28
55	1284	metilalildisulfeto	b	--	--	--	--	0,24	0,35	0,24	0,17	--	--	--	--
56	1285	terpinoleno + metilalildisulfeto	b	0,77	0,10	0,25	0,01	1,12	0,86	1,08	0,54	0,67	0,18	0,37	0,25
57	1291	acetóina	a	0,27	0,21	0,24	0,22	0,33	0,03	0,10	0,05	0,15	0,03	0,29	0,14
58	1295	octanal	a	0,09	0,02	0,20	0,12	0,24	0,11	0,17	0,10	0,07	0,01	0,09	0,04
59	1302	hexanonitrila	c	0,04	0,02	0,16	0,08	0,10	0,02	0,08	0,03	0,05	0,03	--	--
60	1309	1-octen-3-ona	a	0,06	0,02	0,14	0,08	0,10	0,06	0,10	0,13	--	--	--	--
61	1326	ciclopentanol	b	--	--	--	--	--	--	--	--	0,03	0,02	--	--
62	1331	(E)2-heptenal	b	0,16	0,06	1,29	0,84	0,84	0,71	0,94	1,55	0,04	0,01	0,04	0,02
63	1339	2,3-octadienona	c	--	--	--	--	0,16*	0,18	--	--	--	--	--	--
64	1342	2-heptanol	a	--	--	0,50	0,25	0,42	0,16	0,24	0,05	--	--	--	--
65	1342	3-metil-2-butenol	b	0,46	0,06	--	--	--	--	--	--	0,14	0,08	0,25	0,14

Continua...

Continuação da Tabela 4.1.

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	I <sup>b</sup>	SI-1		SM-1		SI-2		SM-2		SI-3		SM-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP								
65	1346	heptanoato de etila	b	0,10	0,04	--	--	0,06	0,05	0,03	0,03	0,13	0,04	0,18	0,08
66	1360	lactato de etila	b	0,19	0,08	0,18	0,12	0,43	0,48	0,08	0,04	0,03	0,04	0,08	0,05
67	1374	hexanol	a	0,09	0,02	0,10	0,02	0,43	0,53	0,14	0,05	0,10	0,05	0,08	0,06
68	1374	2-metil-2-ciclopenten-1-ona	c	0,29	0,20	0,02	0,02	--	--	--	--	0,52	0,17	1,23	0,71
69	1397	2-nonanona	b	0,06	0,01	0,03	0,02	0,07	0,00	0,09	0,05	0,06	0,01	0,06	0,03
70	1400	nonanal	a	0,10	0,03	0,17	0,08	0,25	0,06	0,20	0,04	0,09	0,03	0,13	0,03
71	1408	heptanonitrila	c	0,10	0,05	0,36	0,21	0,17	0,03	0,18	0,09	--	--	--	--
72	1439	2-ciclohexen-1-ona	c	0,04	0,01	0,19	0,15	0,14	0,11	0,13	0,19	0,09	--	--	--
73	1444	4-penten-2-ol	c	--	--	--	--	0,20	0,03	0,20	0,05	--	--	--	--
74	1449	octanoato de etila	a	0,42	0,05	0,61	0,35	1,19	1,05	0,57	0,57	0,07	0,02	0,13	0,03
75	1468	ácido acético	a	--	--	--	--	0,14*	0,11	--	--	0,04	--	0,01	--
76	1472	1-octen-3-ol	b	0,13	0,04	0,90	0,49	0,64	0,49	0,55	0,67	0,10	0,04	0,10	0,04
77	1474	δ-elemeno	b	0,32	0,07	0,21	0,03	0,05	--	0,10	--	0,19	0,13	0,02	0,01
78	1476	2,4-heptadienal	c	--	--	--	--	--	--	0,23	0,05	--	--	--	--
79	1476	heptanol	a	--	--	--	--	0,18	0,10	--	--	0,07	0,07	0,06	0,02
80	1482	ni (terpeno)		0,34	0,06	0,22	0,05	0,66	0,17	0,51	0,08	0,25	0,06	0,11	0,06
81	1487	dialildisulfeto	b	1,51	0,44	0,48	0,06	0,33	0,04	0,67	0,24	--	--	--	--
82	1491	copaeno	b	0,22	0,09	0,07	0,02	0,45	0,54	0,19	0,11	0,91	0,35	0,18	0,15
83	1511	benzofurano	c	0,07	0,04	0,11	0,03	0,06	0,02	0,05*	0,02	0,15	0,05	0,19	0,09
84	1515	2-acetofurano	b	0,15	0,12	0,03	0,01	--	--	--	--	0,43	0,11	0,87	0,42
85	1517	cânfora	b	0,35	0,29	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
86	1518	octanonitrila	c	0,03	--	0,01	0,00	--	--	--	--	--	--	--	--
87	1524	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	c	--	--	--	--	0,09	0,02	0,08	0,02	0,10	0,04	0,07	0,05
88	1530	benzaldeído	a	0,03	0,01	0,10	0,01	0,19	0,03	0,12	0,04	0,16	0,10	0,14	0,04
89	1546	(E)2-nonenal	b	0,06	0,02	0,11	0,07	0,12	0,07	0,09	0,09	0,09	0,02	--	--
90	1549	2,3-dimetilciclopent-2-en-1-ona	c	0,06	0,05	--	--	--	--	--	--	0,07	0,03	0,13	0,01
91	1555	acetato de citrionelol	c	0,03	0,01	0,05	0,03	0,06*	0,03	0,04	0,04	0,37	0,17	0,45	0,25
92	1567	linalol	a	0,23	0,04	0,11	0,00	1,76	0,45	1,33	0,20	13,36	3,86	28,66	14,34
93	1578	isocariofileno	b	0,24	0,11	0,21	0,08	0,19	0,03	0,41	0,23	0,11*	0,05	0,04*	0,03
94	1581	acetato de bornila	c	--	--	--	--	--	--	--	--	0,08	--	0,14	0,02
95	1584	ácido 2-metilpropanóico	b	0,02	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,09	0,03	0,11	0,05
96	1593	dimetilsulfóxido	c	0,13	0,03	0,06	0,02	0,08	0,03	0,09	0,04	0,12	0,04	0,09*	0,03
97	1598	β-cariofileno	b	3,94	1,30	1,95	0,62	3,60	0,83	4,09	1,57	4,26	1,54	0,16	0,05
98	1604	β-acetato de terpenila	c	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,18	0,02
99	1611	benzonitrila	c	--	--	--	--	--	--	0,01	0,00	0,03	--	0,02	0,00
100	1617	4-terpineol + γ-valerolactona	b	1,03	0,18	0,70	0,17	1,01	0,27	0,80	0,13	0,61	0,15	0,87	0,53
101	1646	ácido butanóico	b	0,08	0,04	0,05	0,06	0,11	0,09	0,11	0,11	0,07	0,03	0,07	0,05
102	1652	decanoato de etila + benzoacetadeído	b	0,19	0,01	0,25	0,15	0,48	0,50	0,17	0,14	0,07	0,03	0,05	0,00
103	1656	(E)2-decenal	b	0,27	0,22	0,17	0,03	0,33	0,14	0,17	0,01	0,07	0,06	--	--
104	1661	acetofenona	b	0,10	0,08	0,03	0,01	0,10	0,05	0,06	0,01	0,18	0,05	0,22	0,08
105	1674	α-humuleno	b	0,06	--	0,02	--	--	--	--	--	0,17	--	0,04	0,03
106	1679	benzoato de etila	a	0,33	0,16	0,39	0,50	0,22	0,07	0,21	0,07	--	--	--	--
107	1681	2-furanometanol	b	--	--	--	--	--	--	--	--	0,25	0,15	0,15	0,12
108	1687	ácido 3-metilbutanóico + ácido 2-metilbutanóico	a	0,17	0,05	0,18*	0,04	0,66	0,35	0,13	0,10	--	--	--	--
109	1694	acetato de dihidrocarveol	c	0,07	0,06	--	--	--	--	0,07	0,06	0,10	0,04	0,42	0,31
110	1708	α-acetato de terpenila	c	--	--	--	--	--	--	--	--	0,46	0,19	2,27	1,74
111	1715	2,4-nonadienal	b	--	--	0,08	0,03	0,09	0,01	0,08	0,04	0,05	0,02	0,07	0,06
112	1715	α-terpineol	a	0,08	0,03	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
113	1719	ni		0,06	0,03	--	--	0,01	0,01	0,01	0,00	--	--	--	--
114	1736	geraniol	c	0,09	0,04	0,02	0,01	0,12	0,14	0,05	0,02	0,23	0,10	0,02	0,01
115	1779	3(2H)-piridazinona	c	0,00	0,00	0,10	--	0,06	--	0,10	--	--	--	--	--
116	1825	2,4-decadienal	b	0,02	0,01	0,11	0,04	0,12	0,12	0,07	0,10	0,07	0,05	0,05	0,03
117	1864	ácido hexanóico	a	0,13	0,04	0,08	0,06	0,18	0,14	0,35	0,41	0,01	0,01	0,03	0,02
118	1879	p-guaiacol	b	0,60	0,59	0,03	0,03	0,08	0,03	0,04	0,02	0,92	0,51	1,21	0,66
119	1897	álcool benzílico	a	--	--	--	--	0,02	--	0,16	--	--	--	--	--
120	1928	??-xilenol	c	0,05	0,03	0,02	0,02	--	--	--	--	0,08	0,01	0,06	0,03
121	1975	p-cresol	b	0,44	0,44	--	--	0,09	0,01	0,08	0,01	0,45	0,23	0,47	0,21
122	2022	o-cresol	b	0,07	--	--	--	--	--	--	--	0,43	0,22	0,47	0,26
123	2025	fenol	b	--	--	--	--	--	--	--	--	0,22	0,09	0,25	0,14
124	2033	aldeído cinâmico	b	--	--	--	--	--	--	--	--	0,02	0,01	0,03	0,02
125	2049	1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno	c	0,07	0,08	--	--	--	--	--	--	0,22	0,12	0,21	0,10
126	2078	ácido octanóico	a	0,09	0,04	0,05	0,03	0,10	0,03	0,23	0,28	0,03	0,02	0,05	0,02
127	2097	??-xilenol	c	--	--	--	--	--	--	--	--	0,09	0,03	0,09	0,03
128	2101	p-cresol	b	0,03	0,02	--	--	--	--	--	--	0,15	0,07	0,15	0,07

Continua...

Continuação da Tabela 4.1.

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	I <sup>b</sup>	SI-1		SM-1		SI-2		SM-2		SI-3		SM-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP								
129	2110	m-cresol	b	--	--	--	--	--	--	--	--	0,13	0,06	0,11	0,06
130	2185	ácido nonanóico	a	--	--	--	--	0,03	0,00	0,03	0,01	--	--	--	--
131	2188	eugenol	b	0,25	0,19	0,02	0,01	--	--	--	--	0,09	0,03	0,21	0,11
132	2292	ácido decanóico	b	0,12	0,04	0,08	0,03	0,11	0,01	0,13	0,09	0,05	0,03	0,07	0,02
Total de área				78		65		258		205		304		82	

<sup>a</sup> IK-EM - Índices de Kovats experimentais para espectrometria de massas (DB-Wax; J&W Scientific, Folsom, Califórnia, USA).

<sup>b</sup> Confiabilidade da identificação – a, espectro de massas e tempo de retenção idêntico ao padrão (positivamente identificado); b, espectro de massas e Índice de Kovats em concordância com os dados da literatura; c, espectro de massas de acordo com a biblioteca NIST 98 (tentativamente identificado).

<sup>c</sup> A - área média x10<sup>5</sup> (três lotes; n = 11).

<sup>d</sup> DV = Desvio padrão.

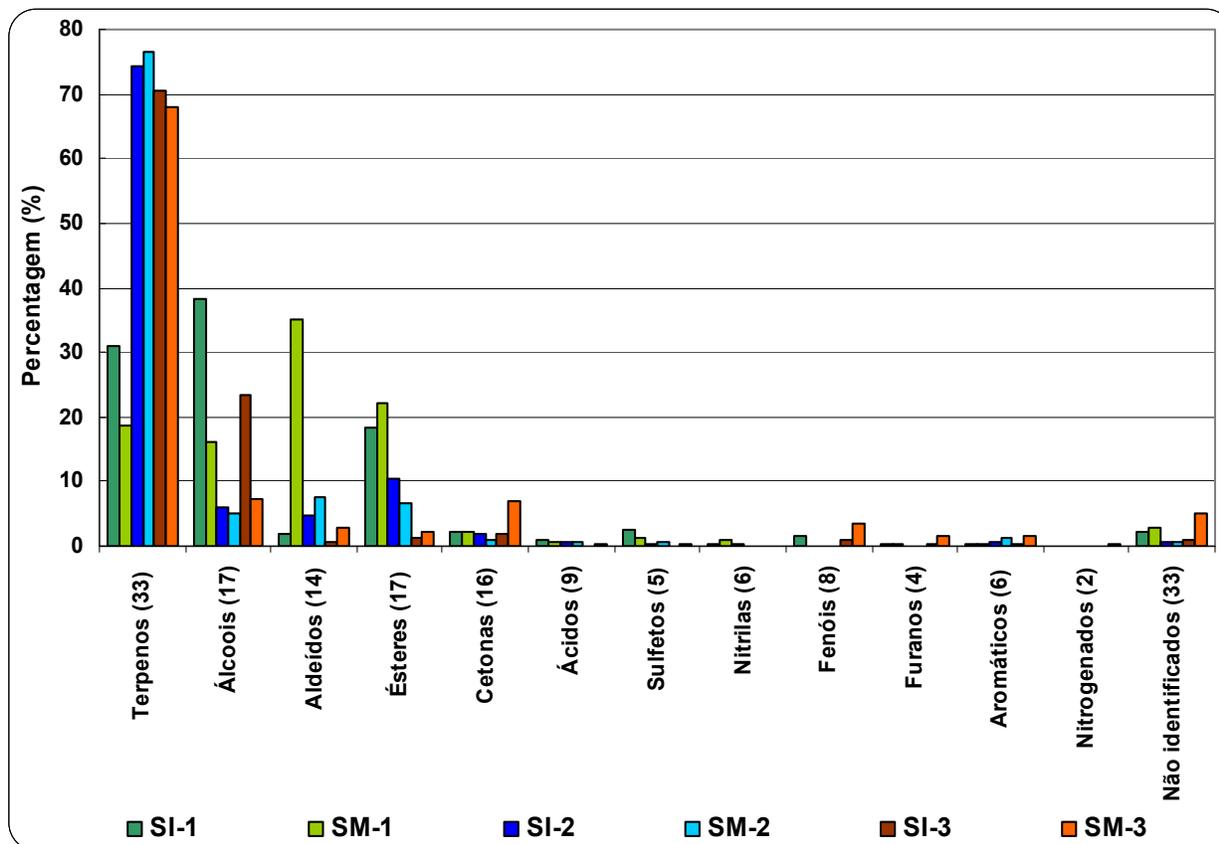
\* Compostos que foram detectados em apenas dois lotes; compostos que não apresentaram desvio padrão foram detectados em apenas um lote.

ni = composto não identificado.

A **Figura 4.1** mostra as percentagens de áreas relativas médias obtidas, através da análise cromatográfica, de três lotes diferentes das amostras de salame. As amostras SI-2, SM-2, SI-3 e SM-3 apresentaram uma elevada abundância de compostos terpênicos, enquanto que as amostras SI-1 e SM-1 apresentaram maiores teores de ésteres e sulfetos, bem como de álcoois para a amostra SI-1 e, de aldeídos, para a amostra SM-1. As amostras SI-3 e SM-3 apresentaram um elevado teor de fenóis quando comparadas às demais amostras.

A **Figura 4.2** ilustra os cromatogramas obtidos da mistura dos cinco isolados do lote 1, de cada tipo de salame, a qual permite visualizar as diferenças entre os perfis cromatográficos das seis amostras diferentes de salame.

Os dados obtidos da composição de voláteis dos diferentes salames foram analisados por Análise de Componentes Principais (ACP), com a finalidade de se determinar a contribuição dos compostos voláteis para o discernimento das amostras. Para que fosse executada essa análise exploratória dos dados com maior eficácia, uma seleção de variáveis se fez necessário. A matriz final utilizada foi sustentada pela área de 80 compostos voláteis selecionados pelo seu elevado potencial de discriminação. Foram então excluídos os compostos que aparentemente apresentaram a mesma faixa de área e aqueles encontrados em apenas uma marca, como butanoato de propila, o-xileno, 2-furanometanol, ciclopentanol, heptanitrila, 2,4-heptadienal, cânfora, acetato de bornila,  $\alpha$ -acetato de terpenila, fenol, aldeído cinâmico, entre outros.



**Figura 4.1** - Percentagem de área relativa e o número total de compostos voláteis encontrados em cada classe química para as diferentes amostras de salame.

Cada tipo de amostra de salame foi representado na matriz de dados pelas áreas de 11 amostras, pertencentes a três lotes diferentes. No entanto, um comportamento anômalo (*outlier*) foi observado em três amostras (SI1-L2A2, SI2-L3A1 e SM3-L3A1) e por esta razão, estas foram excluídas da análise estatística, compreendendo portanto um total de 63 amostras.

As **Figuras 4.3** e **4.4** ilustram, respectivamente os escores (amostras) e os pesos (compostos) dos dois primeiros componentes principais (CP). Estes dois componentes principais forneceram 49,19% da variância total dos dados; este valor baixo encontrado pode ser considerado normal, pelo fato de que muitas variáveis (compostos) apresentaram pouca correlação entre si.

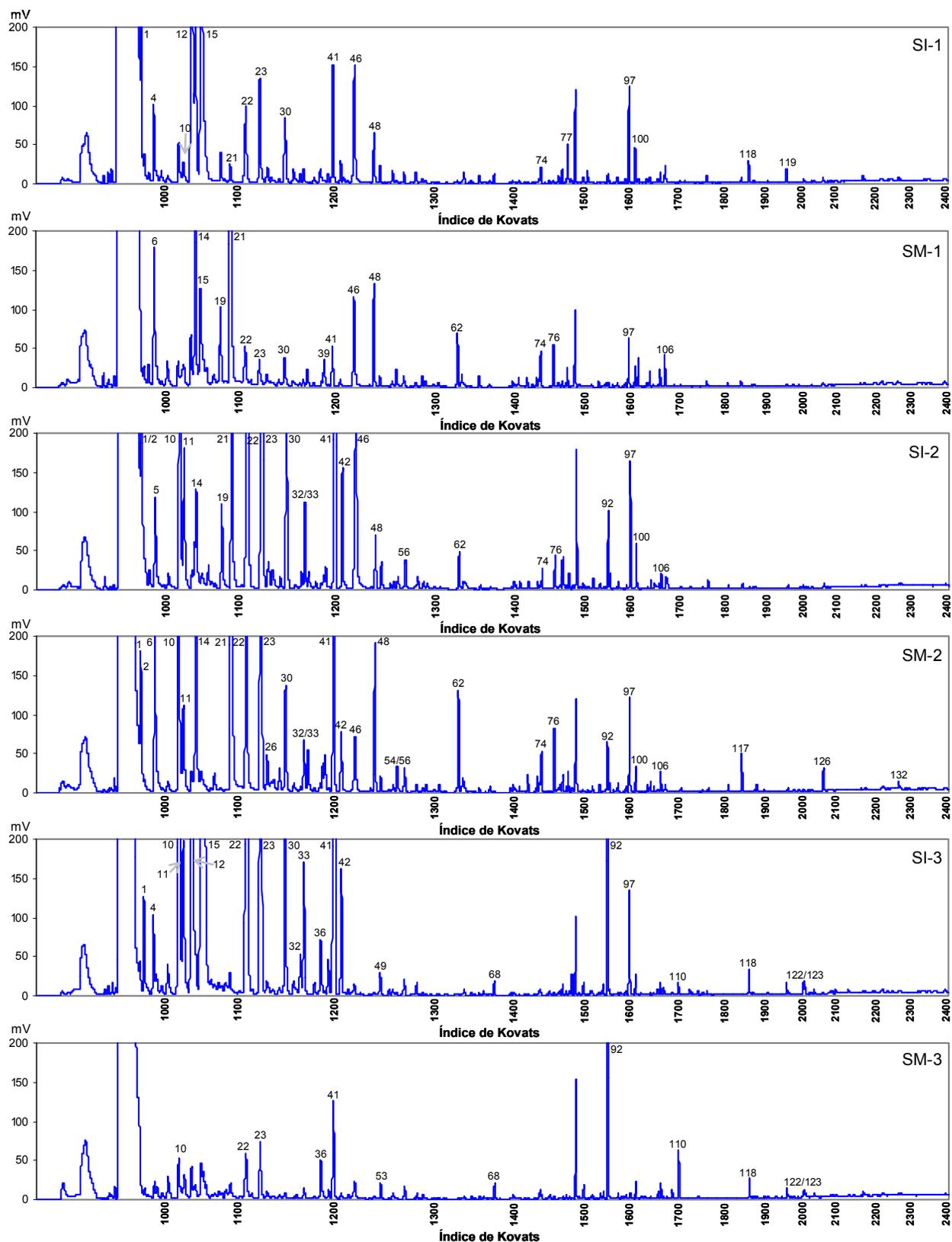


Figura 4.2 - Cromatogramas típicos de compostos voláteis de diferentes amostras de salame.

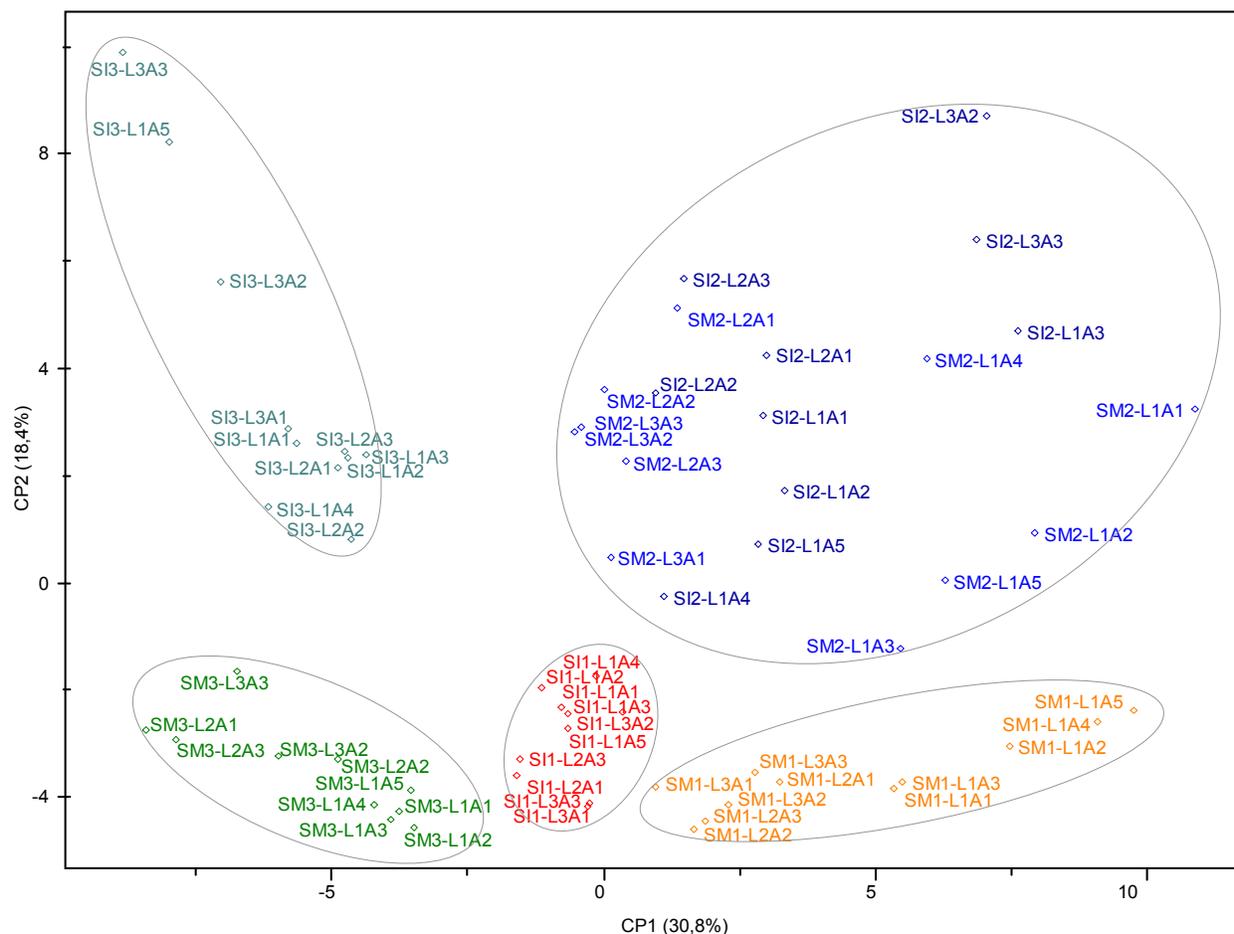
O primeiro componente discriminou claramente as amostras SI-1, SM-1, SI-2 e SM-2 das amostras SI-3 e SM-3 (**Figuras 4.3 e 4.4**), sendo que as quatro primeiras foram caracterizadas por compostos provindos principalmente da oxidação de lipídeos, da atividade proteolítica e da fermentação de carboidratos (quadrantes do lado direito da **Figura 4.4**), e desta forma, caracterizados pela maioria dos compostos pertencentes às classes dos aldeídos, ésteres, álcoois e cetonas alifáticas. Já as amostras do fabricante 3 destacaram-se por apresentar compostos com o grupo funcional fenol, além de algumas cetonas cíclicas e de quatro compostos terpênicos (acetato de citronelol, linalol, acetato de dihidrocarveol e eugenol), observados nos quadrantes esquerdos da **Figura 4.4**.

No segundo componente principal, observou-se a diferenciação das amostras com relação à quantidade de terpenos, mostrando que os salames SI-2, SM-2 e SI-3 apresentaram teores mais elevados destes compostos do que as amostras SM-3, SI-1 e SM-1, o que sugere um maior grau de condimentação para aquelas amostras.

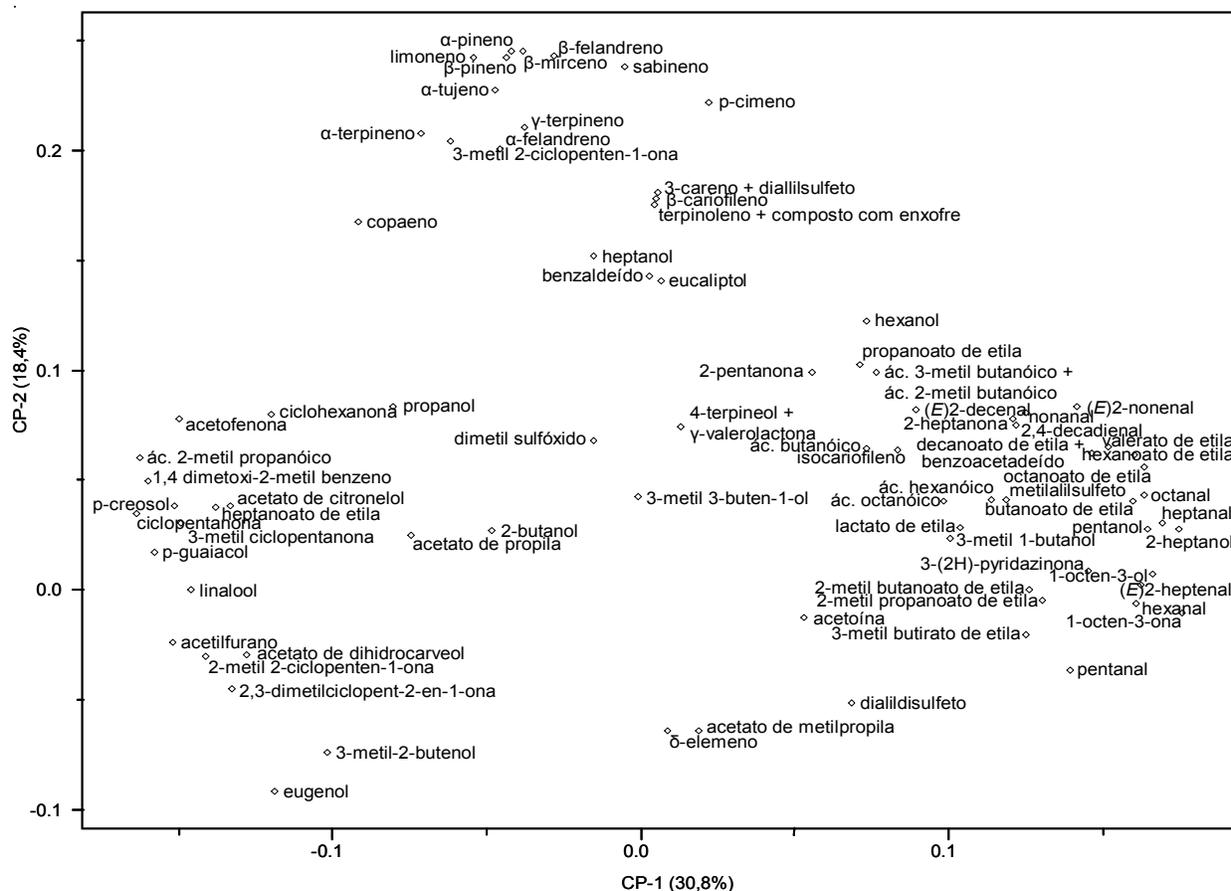
As diferentes amostras foram agrupadas conforme o fabricante e tipo de salame (Italiano e Milano), com exceção das amostras do fabricante 2, as quais apresentaram características muito similares e não se separaram em grupos distintos, além de mostrarem maior dispersão (**Figura 4.3**). As demais amostras foram fortemente influenciadas a se alocarem no gráfico de acordo com o fabricante. Em nenhum outro componente principal foi possível observar a discriminação das amostras somente pelo tipo de salame. Visualmente, notam-se algumas diferenças entre os lotes de um mesmo tipo de amostra devido à dispersão das amostras, contudo, as amostras foram agrupadas em uma mesma região do gráfico, mostrando uma forte característica do perfil de voláteis dos produtos estudados, em concordância com a **Figura 4.2**.

Os **Apêndices 1, 2 e 3** apresentam os dados médios e os respectivos desvios padrões (DP) encontrados para os compostos voláteis em cada lote das diferentes amostras. Os compostos voláteis apresentaram, de um modo geral, menor variabilidade intralotes do que interlotes. Assim, o coeficiente de variação (CV) médio encontrado para as amostras foi de 49,4% (média dos CVs médios dos três lotes de cada amostra). No entanto, o CV médio entre amostras de um mesmo lote foi de 34,7% (18 lotes analisados). Além do erro experimental, esta variabilidade pode ser explicada, principalmente, pelo fato de que se analisaram diferentes peças de salame em cada

lote, as quais podem provir de bateladas distintas. Já a maior variabilidade encontrada entre os lotes, possivelmente esteja relacionada a diferentes matérias-primas cárneas utilizadas na fabricação, uma vez que as amostras foram adquiridas em períodos distintos do ano. Sendo assim, alguns compostos apresentaram valores de CV acima de 50%, e poucos ultrapassaram 100% de variação. SCHMIDT & BERGER, (1998) encontraram CVs entre 5 e mais de 10% para alguns voláteis entre as repetições de um mesmo salame, e entre lotes, a variabilidade em alguns casos excedeu a 50%. No entanto, outros pesquisadores reportaram valores de CV superiores a 100%, utilizando métodos de *headspace* dinâmico com dessorção térmica (HINRICHSEN & PEDERSEN, 1995; MATEO & ZUMALACARREGUI, 1996; DEMEYER *et al.*, 2000; ANSORENA *et al.*, 2001).



**Figura 4.3** - Gráfico dos escores (amostras) dos dois primeiros componentes principais da ACP dos compostos voláteis do *headspace* de amostras de salames.



**Figura 4.4** - Gráfico dos pesos (compostos voláteis) dos dois primeiros componentes principais da ACP dos compostos voláteis das amostras de salames.

#### 4.3.2 - Compostos voláteis provenientes dos condimentos

Os terpenos foram os compostos mais abundantes para as amostras SI-2, SM-2, SM-3 e SI-3, os quais variaram entre 68,1 a 76,6% em área, enquanto que as amostras SI-1 e SM-1 tinham apenas 30,9 e 18,5% desses compostos, respectivamente. Cabe salientar que, apesar da amostra SM-3 apresentar alta percentagem de terpenos, a soma total das áreas para estes compostos foi muito inferior às áreas das outras três amostras (de 3 a 4 vezes menor), sendo que sua percentagem alta foi sustentada pela baixa área das demais classes químicas presentes (**Figuras 4.1 e 4.2**). As amostras SI-2, SM-2 e SI-3 destacaram-se por apresentar elevadas quantidades, principalmente dos compostos  $\alpha$ -pineno,  $\alpha$ -tujeno,  $\beta$ -pineno, sabineno, 3-careno, limoneno,  $\beta$ -felandreno e  $\beta$ -cariofileno. Estes compostos provêm principalmente da pimenta como reportados por diversos pesquisadores (SUNESSEN *et al.*, 2001; MEYNIER *et al.*, 1999; EDWARDS *et al.*, 1999; SCHMIDT & BERGER, 1998; VIALLOON *et al.*, 1996).

ORDÓÑEZ *et al.* (1999) reportaram que, entre os condimentos mais importantes adicionados nos diversos tipos de salame, encontram-se principalmente a pimenta (*Peper nigrum*) e o alho (*Allium sativum*). Segundo os mesmos autores, os condimentos podem compreender de 0,5 a 2% da formulação deste produto. No entanto, os compostos voláteis provenientes da pimenta foram majoritários na fração volátil isolada dos salames, representando 49,4 a 82% (SUNESSEN *et al.*, 2001; MEYNIER *et al.*, 1999). Os compostos voláteis da pimenta foram identificados principalmente como de monoterpenos e sesquiterpenos (JIROVETZ *et al.*, 2002). SUNESSEN *et al.* (2001) salientaram a alta covariância obtida entre a concentração dos compostos terpênicos encontrados no salame e os originalmente presentes na pimenta.

O linalol foi encontrado em todos os salames neste estudo, no entanto, para as amostras SI-3 e SM-3, a quantidade deste composto foi cerca de cem vezes maior do que nas amostras SI-1 e SM-1 e cerca de dez vezes para as amostras restantes, o que possivelmente se deve ao fato da adição de outros tipos de condimentos. Este composto foi reportado por SCHMIDT & BERGER, (1998) como o terpeno de maior importância odorífera em seu trabalho. O composto  $\alpha$ -acetato de terpenila foi detectado apenas nas amostras do fabricante 3, enquanto que o  $\beta$ -acetato de terpenila foi encontrado somente em dois lotes da amostra SM-3.

Quatro compostos com enxofre foram detectados nas amostras de salame (metilalilsulfeto, dialilsulfeto, metilalildisulfeto e dialildisulfeto), os quais são provenientes do alho (ORDÓÑEZ *et al.*, 1999). Os compostos dialildisulfeto e metilalilsulfeto foram encontrados nas amostras dos fabricantes 1 e 2, sendo que maior quantidade do primeiro foi detectada na amostra SI-1 e na amostra SI-2, do segundo sulfeto. O composto metilalildisulfeto foi detectado somente nas amostras do fabricante 2, porém deve ser ressaltado que nas amostras do fabricante 1, este sulfeto co-eluiu com terpinoleno. Dialilsulfeto também foi detectado nas amostras dos fabricantes 1 e 2, mas não pode ser quantificado nestas amostras devido a sua co-eluição com o 3-careno. Um composto tentativamente identificado como dimetilsulfóxido foi encontrado em pequenas quantidades em todos os salames.

SUNESSEN *et al.* (2001) relataram um aumento de todos os compostos com enxofre (sulfetos) no processo de maturação do salame, principalmente do dialildisulfeto, sugerindo que o aumento deste composto pode ser influenciado por

efeitos microbianos e oxidativos. Outros pesquisadores reportaram que salames inoculados com *S. carnosus* apresentaram elevados níveis de sulfetos, quando comparados com o controle (TJENER *et al.*, 2004). Os produtos da degradação dos compostos de enxofre provenientes do alho e do metabolismo de aminoácidos podem contribuir positivamente para o aroma de maturado e curado (STAHNKE *et al.*, 2002).

Os compostos voláteis dos salames analisados pela técnica olfatométrica AEDA revelaram um elevado valor de FD para o composto dialildisulfeto (Fator de diluição 1:10.000), indicando grande importância odorífera. Outros membros dessa mesma classe, como o metilalilsulfeto e o dialilsulfeto, ocuparam o segundo grau de importância, com valores de FD de 1:1.000 (SCHMIDT & BERGER, 1998).

#### 4.3.3 - Compostos voláteis provenientes da oxidação de lipídeos

Os aldeídos alifáticos são os compostos de aroma mais importantes formados a partir da auto-oxidação dos ácidos graxos livres insaturados, e suas concentrações aumentam durante o processo de maturação (GROSCH, 1982). As amostras SM-1, SI-2 e SM-2 apresentaram maior abundância dos produtos da oxidação de lipídeos do que as outras amostras de salame. Como podem ser observadas nas **Figuras 4.3 e 4.4**, estas amostras foram posicionadas no mesmo lado dos aldeídos alifáticos saturados (hexanal, heptanal, octanal e nonanal) e insaturados ((*E*)2-heptenal, (*E*)2-nonenal e (*E*)2-decenal), além de alguns álcoois (pentanol, hexanol, 1-pente-3-ol, 2-heptanol e 1-octen-3-ol), cetonas (2,3-pentadiona, 2-heptanona e 1-octen-3-ona) e ácidos de cadeia longa (ácidos hexanóico, octanóico e decanóico). O ácido nonanóico foi encontrado somente nas amostras do fabricante 2, e em pequena quantidade, enquanto o composto 2-pentanona foi detectado somente nas amostras SI-1 e SM-3, assim como o pentanal foi encontrado apenas nos salames tipo Milano do fabricante 1 e 2. O 2-pentilfurano foi observado em pequena quantidade nos salames produzidos pelo fabricante 2, e também foi relatado no mesmo produto por SUNESEN *et al.* (2004). No entanto, outros compostos desta mesma classe foram encontrados em todas as amostras, como benzofurano e 2-furanometanol (que co-eluiu em alguns casos com benzoato de etila), além do acetilfurano (amostras do fabricante 1 e 3). Em todas as amostras foram detectados o composto 2-nonanona e os álcoois propanol, butanol e 2-pentanol.

Dentre os compostos dessa origem aqui considerados (sem hidrocarbonetos), o hexanal foi o mais abundante em todas as amostras, o que está de acordo com estudos prévios de outros pesquisadores, os quais reportaram que a quantidade deste composto está relacionada com o grau de rancidez do produto (STAHNKE, 1995; MONTEL *et al.*, 1998).

Diversas cepas de *Staphylococcus* têm sido relatadas com grande potencial de reduzir os níveis de oxidação pelo consumo de oxigênio difuso no salame, devido à produção de enzimas com propriedades antioxidantes, como a catalase ou a superóxido dismutase, ou ainda por converter os aldeídos em outros compostos (STAHNKE, 1994; MONTEL *et al.*, 1998; TALON *et al.*, 2000; BARRIERE *et al.*, 2001). Dessa maneira, BRUNA *et al.*, (2003) relataram uma redução significativa na concentração de compostos derivados da oxidação de lipídeos, como aldeídos alifáticos saturados e insaturados, além de algumas cetonas, em salames inoculados com o fungo *P. camemberti* na superfície.

#### **4.3.4 - Compostos voláteis provenientes do catabolismo de aminoácidos e carboidratos**

Compostos originados do metabolismo de aminoácidos foram detectados, como 3-metilbutanol e seu respectivo ácido (ácido 3-metilbutanóico), bem como ácido 2-metilpropanóico, traços de 2-metilbutanóico, o qual coeluiu com o seu isômero (odor de queijo) (STAHNKE, 1995). Os compostos fenilacetaldeído (co-eluiu com o decanoato de etila), acetofenona e benzaldeído foram detectados em todos os salames e provêm da degradação de aminoácidos aromáticos (SONDERGAARD & STAHNKE, 2002). O composto fenilacetaldeído origina-se pela degradação microbiana do aminoácido fenilalanina e tem sido considerado um indicador de proteólise (BERDAGUÉ *et al.*, 1991). Dessa maneira, foi relatado que a concentração deste composto é significativamente maior nos salames com adição de enzimas, quando comparado com o controle (ANSORENA *et al.*, 2000).

O composto 3-metil-3-buten-1-ol foi identificado nas amostras de salame, e segundo STAHNKE, (1999), este se origina supostamente pela degradação da leucina. Este composto também foi tentativamente identificado em presunto cru por BARBIERI

*et al.* (1992), e não existem relatos sobre a sua importância no aroma de produtos fermentados e/ou maturados.

O método de isolamento dos compostos voláteis, por *headspace* dinâmico, empregado neste estudo, o qual utilizou adsorção em polímero poroso e eluição com solvente desfavoreceu a análise de alguns compostos provindos do catabolismo de aminoácidos em dois aspectos, o primeiro relacionado ao baixo poder de eluição dos compostos de alta polaridade, como o caso dos ácidos (ácidos 2-metilpropanóico, 2- e 3- metilbutanóico) e sendo assim, somente áreas pequenas foram obtidas. Um segundo ponto a ser considerado é que compostos freqüentemente citados na literatura como importantes para o aroma do salame, como 2-metilpropanal (valina), 2- e 3-metilbutanal (isoleucina e leucina) (BRUNA *et al.*, 2000; STAHNKE, 1995b) não foram detectados através deste método, pois possivelmente co-eluíram com o solvente empregado na eluição (diclorometano).

Três compostos que se originaram do catabolismo de carboidratos, apresentaram maior abundância, como o 2-butanol, seguido da acetoína e do ácido acético, principalmente nos salames do tipo Italiano dos fabricantes 1 e 3. Pelos mesmos motivos acima discorridos, o ácido acético foi encontrado somente em traços e outros voláteis, característicos da fermentação, não foram detectados, como acetaldeído, etanol e 2,3-butanodiol.

#### **4.3.5 - Compostos voláteis provenientes da esterificação microbiana**

Os ésteres têm sido reportados como voláteis importantes para o aroma de salame, contribuindo com notas frutais (STAHNKE, 1994; STAHNKE, 1995b; MATEO & ZUMALACARREGUI, 1996; MEYNIER *et al.*, 1999), além de serem caracterizados pelos baixos valores de *threshold* (STAHNKE, 1994). Neste estudo, uma maior quantidade de alguns ésteres etílicos (C3-6, C8 e C10) foi encontrada nos salames dos fabricantes 1 e 2, já o heptanoato de etila foi encontrado em apenas pequenas quantidades em todos os salames, exceto para os da amostra SI-1. Outros ésteres de etila apresentando cadeia ramificada caracterizaram o mesmo grupo de amostras, como 2-metilpropanoato de etila, 2- e 3-metilbutanoato de etila, além do benzoato de etila. Lactato de etila também esteve presente em todas as amostras, destacando-se no salame SI-2.

Esses compostos são formados a partir da reação entre o etanol (provenientes da fermentação de carboidratos) e seus respectivos ácidos orgânicos, oriundos da atividade lipolítica e  $\beta$ -oxidação de lipídeos, bem como do catabolismo de aminoácidos e carboidratos, ou ainda pela atividade de esterases microbianas (principalmente carboxilesterases e arilesterases) (MOLIMARD & SPINLER, 1996). Estas enzimas estão presentes em muitas espécies de leveduras, fungos e bactérias (JÉLEN & WASOWICZ, 1998).

Excetuando-se os acetatos de etila e propila, os demais ésteres de acetato não foram freqüentemente identificados em salames. No entanto, no presente trabalho, além do acetato de propila, foram também encontrados os acetatos de metilpropila, butila e pentila, sintetizados supostamente por reações enzimáticas a partir do ácido acético e o respectivo álcool. As amostras do fabricante 3 apresentaram um éster característico que, pelo que consta aos autores, ainda não foi reportado em salame, o butanoato de propila.

Empregando análises estatísticas multivariadas, alguns autores relataram que a quantidade de um éster esteve correlacionada com a quantidade de seu precursor, álcool ou ácido (STAHNKE, 1995; MONTEL *et al.*, 1996). Na **Figura 4.4** notou-se uma correlação positiva entre os ésteres e os seus referentes precursores, provenientes da oxidação de lipídeos e degradação de aminoácidos (quadrantes do lado direito), inclusive seguindo boa proporcionalidade entre as áreas para a maioria desses precursores. Desta forma, estes resultados corroboraram os dos estudos prévios.

#### 4.3.6 - Compostos voláteis de origem variada

Seis compostos foram identificados contendo o grupo funcional nitrila entre as amostras de salame. Os compostos hexanonitrila e heptanonitrila foram detectados nos salames de ambos os tipos dos fabricantes 1 e 2, além da hexanonitrila estar presente também na amostra SI-3. Octanonitrila foi encontrada somente nas amostras SI e SM-1, enquanto que, o composto benzonitrila foi detectado em pequenas quantidades nos salames SI-2, SI-3 e SM-3. Somente nos salames tipo Italiano do fabricante 2 foi constatada a presença do 2-metilpropano nitrila, composto este relatado previamente por STAHNKE, (1999). As alquil-nitrilas foram reportadas em salame por STAHNKE, (1995a), que observou um aumento significativo da quantidade de heptanonitrila com o

aumento da temperatura de fermentação e da quantidade de nitrito e nitrato na formulação.

MOTTRAM *et al.* (1984) relataram a presença de outras nitrilas, como benzonitrila e fenilacetoneitrila, em carne de suíno curada e cozida. Estes autores propuseram que os compostos dessa classe foram formados a partir do aldeído correspondente, durante a oxidação de lipídeos, envolvendo o nitrito. Foi encontrado nas amostras SI e SM-2 o composto acetonitrila, que pode ser um contaminante proveniente do próprio laboratório (solvente), ou então um produto da reação do acetaldeído com o nitrito. Segundo STAHNKE, (1995a) uma influência direta das nitrilas no aroma de salame ainda não foi verificada.

Compostos aromáticos como tolueno, etilbenzeno, estireno, o- e m-xileno, além do 1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno, foram detectados nas amostras de salame. Com exceção do último, esses compostos freqüentemente são relatados em produtos cárneos fermentados, e já estão contidos na própria matéria-prima devido à alimentação dos animais, como relatado por VIALLO *et al.* (1996).

Algumas cetonas cíclicas também foram identificadas nas amostras de salame, assim como ciclopentanona, ciclohexanona, 2-ciclohexen-1-ona, 3-metilciclopentanona, 2-metil-2-ciclopenten-1-ona, 3-metil-2-ciclopenten-1-ona e 2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona. Estes compostos foram anteriormente relatados por MATEO & ZUMALACARREGUI (1996), os quais são originados da defumação.

Em salames, freqüentemente, têm sido relatados compostos com o grupo funcional fenol (JOHANSSON *et al.*, 1994; MATEO & ZUMALACARREGUI, 1996; SCHMIDT & BERGER, 1998; ANSOARENA *et al.*, 2001). No presente estudo foram encontrados oito fenóis, sendo eles p-guaiacol, p-creosol, o-creosol, fenol, p- e m-creosol, além de dois isômeros de xilenol. Segundo HOLLENBECK, (1994), o processo de defumação contribui para aumentar a fração de compostos fenóis presentes em salame; estes compostos são normalmente originados através da pirólise da lignina e alguns deles, como guaiacol, m- e p-creosol possuem aroma de defumado, além de apresentar baixo valor de *threshold*.

Em sua maioria, as cetonas cíclicas e os fenóis foram encontrados majoritariamente nas amostras de salame tipos Italiano e Milano do fabricante 3. Além dos valores de área média obtidos das análises efetuadas dessas amostras (**Tabela**

4.1), essa afirmativa também pode ser constatada facilmente através da técnica estatística de análise de componentes principais, pois essas amostras posicionaram-se nos mesmos quadrantes dos referidos voláteis nos gráficos das **Figuras 4.3 e 4.4**.

#### 4.4 - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir de um método de isolamento dos compostos voláteis em polímero poroso (*headspace* dinâmico) permitiram a discriminação eficiente das amostras de salame através das diferentes proporções dos compostos voláteis, mostrando que o mercado brasileiro oferece opções de escolha ao consumidor nas diferentes características de aroma/sabor deste produto. A análise exploratória evidenciou o discernimento das amostras dos fabricantes 1 e 2, caracterizando-as pela presença majoritária de compostos voláteis advindos da degradação de lipídeos, aminoácidos e carboidratos, além da ação de esterases microbianas. As amostras do fabricante 3, por outro lado, foram marcadamente destacadas pela presença de fenóis e cetonas cíclicas, provenientes do processo de defumação ou condimento que agregue tal característica.

#### 4.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACREE, T. E.; HEINRICH, A. Flavornet and human odor space, Gas chromatography - olfactometry (GC-O) of natural products, em <http://flavornet.org/flavornet.html>, acessado em 05 de agosto de 2006.
- ANSORENA, D.; ASTIASARÁN, I.; BELLO, J. Influence of the simultaneous addition of the protease Flavourzyme and the lipase Novozym 677BG on dry fermented sausage compounds extracted by SDE and analyzed by GC-MS. **J. Sci. Food Agric.**, 48: 2395-2400, 2000.
- ANSORENA, D.; GIMENO, O.; ASTIASARÁN, I.; BELLO, J. Analysis of volatile compounds by GC-MS of a dry fermented sausage: chorizo de Pamplona. **Food Res. Int.**, 34: 67-75, 2001.
- BARBIERI, G.; BOLZONI, L.; PAROLARI, G.; VIRGILI, R.; BUTTINI, R.; CARERI, M.; MANGIA, A. Flavor compounds of dry-cured ham. **J. Agric. Food Chem.**, 40: 2389-2394, 1992.

- BARRIERI, C.; CENTENO, D.; LEBERT, A.; LEROY-SETRIN, S.; BERDAGUÉ, J. L.; TALON, R. Roles of superoxide dismutase and catalase of *Staphylococcus xylosus* in the inhibition of linoleic acid oxidation. **FEMS Microb. Let.** 201: 181-185, 2001.
- BERDAGUÉ, J. L.; DENOYER, C.; LE QUÉRÉ, J. L.; SEMON, E. Volatile components of dry-cured ham. **J. Agric. Food Chem.**, 39: 1257-1261, 1991.
- BERDAGUÉ, J. L.; MONTEIL, P.; MONTEL, M. C.; TALON, R. Effect of starter cultures on the formation of flavor compounds in dry sausage. **Meat Sci.**, 32: 275-287, 1993.
- BERGER, R.; MACKU, C.; GERMAN, J.; SHIBAMOTO, T. Isolation and identification of dry salami volatiles. **J. Food Sci.**, 55: 1239-1242, 1990.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Anexo XII - Regulamento técnico de identidade e qualidade do salame Tipo Italiano, Instrução Normativa n.º 22, de 31 de julho de 2000. Brasília: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 2000a.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Anexo XIII - Regulamento técnico de identidade e qualidade do salame Tipo Milano, Instrução Normativa n.º 22, de 31 de julho de 2000. Brasília: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 2000b.
- BRUNA, J. M.; FERNÁNDEZ, M.; HIERRO, E. M.; ORDÓÑEZ, J. A.; DE LA HOZ, L. Combined use of pronase E and a fungal extract (*Penicillium aurantiogriseum*) to potentiate the sensory characteristics of dry fermented sausages. **Meat Sci.**, 54: 135-145, 2000.
- BRUNA, J. M.; HIERRO, E. M.; DE LA HOZ, L.; MOTTRAM, D. S.; FERNÁNDEZ, M.; ORDÓÑEZ, J. A. Changes in selected biochemical and sensory parameters as affected by the superficial inoculation of *Penicillium camemberti* on dry fermented sausages. **Int. J. Food Microbiol.**, 85: 111-125, 2003.
- CAMPOS, R. M. L.; HIERRO, E.; ORDÓÑEZ, J. A.; BERTOL, T. M.; TERRA, N. N.; DE LA HOZ, L. Fatty acid and volatile compounds from salami manufactured with yerba mate (*Ilex paraguariensis*) extract and pork back fat and meat from pigs fed on diets with partial replacement of maize with rice bran. **Food Chem.**, 4: 1159-1167, 2007.
- DEMEYER, D.; RAEMAEEKERS, M. RIZZO, A.; HOLCK, A.; DE SMEDT, A.; TEN BRINK, B.; HAGEN, B.; MONTEL, C.; ZANARDI, E.; MURBREKK, E.; LEROY, F.; VANDENDRIESSCHE, F.; LORENTSE, K.; VENENA, K.; SUNESEN, L.; STAHNKE, L.; DE VUYST, L.; TALON, R.; CHIZZOLINI, R.; EEROLA, S.; Control of bioflavour and safety in fermented sausages: first results of a European project. **Food Res. Inter.**, 33: 171-180, 2000.

- DIRINCK, P.; VAN OPSTAELE, F.; VANDENDRIESSCHE, F. Flavour differences between northern and southern European cured hams. **Food Chem.**, v.59, p.511-521, 1997.
- EDWARDS, R. A.; ORDÓÑEZ, J. A.; DAINY, R. H.; HIERRO, E. M.; DE LA HOZ, L. Characterization of the headspace volatile compounds of selected Spanish dry fermented sausages. **Food Chem.**, 64: 461-465, 1999.
- ELMORE, J. S.; MOTTRAN, D. S.; ENSER, M.; WOOD, J. D. The effects of diet and breed on the volatile compounds of cooked lamb. **Meat Sci.** 55: 149-159, 2000.
- EL-SAYED, A. M. The Pherobase, em [www.pherobase.com/database/kovats/kovats-index.php](http://www.pherobase.com/database/kovats/kovats-index.php), acessado em 08 de outubro de 2006.
- FRANCO, M. R. B.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Trapping of soursop (*Annona muricata*) juice volatiles on porapak Q by suction. **J. Sci. Food Agric.**, 34: 293-299, 1983.
- GROSCH, W. Lipid degradation products and flavor, in: MORTON I. D. & McLEOD, A. J., *Food Flavors, part A*. Introduction, Amsterdam, Elsevier, 325-398, 1982.
- HINRICHSEN, L. L.; PEDERSEN, S. Relationship among flavor, volatile compounds, chemical changes, and microflora in Italian-type dry-cured ham during processing. **J. Agric. Food Chem.**, 43: 2932-2940, 1995.
- HOLLENBECK, C. M. Contribution of smoke flavourings to processed meats. In: Shahidi F. (ed.), *Flavour of Meat and Meat Products*. London: Blackie Academic and Professional, 199-209, 1994.
- JELÉN, H.; WASOWICZ, E. Volatile fungal metabolites and their relation to the spoilage of agriculture commodities. **Food Rev. Int.**, 14: 391-426, 1998.
- JENNINGS, W.; SHIBAMOTO, T. Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography. NY: Academic Press, 1980.
- JIROVETZ, L.; BUCHBAUER, G.; NGASSOUM, M. B.; GEISLER, M. Aroma compound analysis of *Piper nigrum* and *Piper guineense* essential oils from Cameroon using solid-phase microextraction–gas chromatography, solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry and olfactometry **J. Chrom. A**, 976: 265-275, 2002.
- JOHANSSON, G.; BERDAGUÉ, J. L.; LARSSON, M.; TRAN, N.; BORCH, E. Lipolysis, proteolysis and formation of volatile components during ripening of a fermented sausage with *Pediococcus pentosaceus* and *Staphylococcus xylosus* as starter cultures. **Meat Sci.**, 38: 203-218, 1994.

- MACHIELS, D.; VAN RUTH, S. M.; POSTHUMUS, M. A.; ISTASSE, L. Gas chromatography-olfactometry analysis of the volatile compounds of two commercial Irish beef meats. **Talanta**, 60: 755-764, 2003.
- MARTENS, M.; MARTENS, H. Partial least squares regression. In: PIGGOTT, J. R. Statistical procedures in food research, Elsevier Applied Science Publishers, England, 293-360, 1986.
- MARTÍN, A.; CÓRDOBA, J. J.; ARANDA, E.; CÓRDOBA, M. G.; ANSENSIO, M. A. Contribution of a selected fungal population to the volatile compounds on dry-cured ham. **Int. J. Food Microbiol.**, 110: 8-18, 2006.
- MATEO, J.; ZUMALACÁRREGUI, J. M. Volatile compounds in chorizo and their changes during ripening. **Meat Sci.**, 44: 244-273, 1996.
- MEYNIER, A.; NOVELLI, E.; CHIZZOLINI, R.; ZANARDI, E.; GANDEMER, G. Volatile compounds of commercial Milano salami, **Meat Sci.**, 51: 175-183, 1999.
- MOLLY, K.; DEMEYER, D.; CIVERA, T.; VERPLAETSE, A. Lipolysis in a Belgian sausage: relative importance of endogenous and bacterial enzymes. **Meat Sci.** 43: 235, 1996.
- MOLLY, K.; DEMEYER, D.; JOHANSSON, G.; RAEMAEEKERS, M.; GHIESTELINCK, M.; GEENEN, I. The importance of meat enzymes in ripening and flavour generation in dry fermented sausages. First results of a European project. **Food Chem.** 59: 539-545, 1997.
- MOLIMARD, P.; SPINLER, H. E. Compounds involved in the flavor of surface mold-ripened cheeses: origins and properties. **J. Dairy Sci.**, 79: 169-184, 1996.
- MONTEL, M. C.; REITZ, J.; TALON, R.; BERDAGUÉ, J. L.; ROUSSET-AKRIM, S. Biochemical activities of *Micrococcaceae* and their effects on the aromatic profiles and odours of a dry sausage model. **Food Microbiol.**, 13: 489-499, 1996.
- MONTEL, M. C.; MASSON, F.; TALON, R. Bacterial role in flavour development **Meat Sci.**, 49: 111-123, 1998.
- MOTTRAM, D. S. Organic nitrates and nitriles in the volatiles of cooked pork. **J. Agric. Food Chem.**, 32: 343-345, 1984.
- MOTTRAM, D. S.; CROFT, S. E.; PATTERSON, R. L. Volatile components of cured and uncured pork: the role of nitrite and the formation of nitrogen compounds. **J. Agric. Food Chem.**, 35: 233-239, 1984.
- ORDÓÑEZ, J. A.; HIERRO, E. M.; BRUNA, J. M.; DE LA HOZ, L. Changes in the components of dry-fermented sausages during ripening. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, 3: 329-367, 1999.

- PASTORELLI, G.; MAGNI, S.; ROSSI, R.; PAGLIARINI, E.; BALDINI, P.; DIRINCK, P.; VAN OPSTAELE, F.; CORINO, C. Influence of dietary fat, on fatty acid composition and sensory properties of dry-cured Parma ham. **Meat Sci.**, 65: 571–580, 2003.
- PÉRÈS, C.; BEGNAUD, F.; EVELEIGH, L.; BERDAGUÉ, J. L. Fast characterization of foodstuff by headspace mass spectrometry (HS-MS) **Trends Anal. Chem.**, 22: 858–866, 2003.
- PIGGOTT, J. R.; SHARMAN, K. Methods to aid interpretation of multidimensional data. In: PIGGOTT, J. R. *Statistical procedures in food research*, Elsevier Applied Science Publishers, England, 181-232, 1986.
- PIROUETTE – Version 3.11, Infometrix, Inc. Woodinville, WA, 2003.
- SCHMIDT, S.; BERGER, R. G. Aroma compounds in fermented sausages of different origins. **Lebensm.-Wiss Technol.**, 31: 559-567, 1998.
- SONDERGAARD, A. K.; STAHNKE, L. H. Growth and aroma production by *Staphylococcus xylosus*, *S. carnosus* and *S. equorum* – a comparative study in model systems. **Int. J. Food Microbiol.**, 75: 99-109, 2002.
- SORIANO, A.; CRUZ, B.; GÓMEZ, L.; MARISCAL, C.; RUIZ, A. G. Proteolysis, physicochemical characteristics and free fatty acid composition of dry sausages made with deer (*Cervus elaphus*) or wild boar (*Sus scrofa*) meat: A preliminary study. **Food Chem.**, 96: 173–184, 2006.
- SUNESSEN, L. O.; DORIGONI, V.; ZANARDI, E.; STAHNKE, L. H. Volatile compounds released during ripening in Italian dried sausage. **Meat Sci.**, 58: 93-97, 2001.
- SUNESSEN, L. O.; TRILHAAS, J.; STAHNKE, L. H. Volatiles in a sausage surface model- influence of *Penicillium nalgiovense*, *Pediococcus pentosaceus*, ascorbate, nitrate and temperature. **Meat Sci.**, 66: 447-456, 2004.
- STAHNKE, L. H. Aroma components from dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus*. **Meat Sci.**, 38: 39-53, 1994.
- STAHNKE, L. H. Dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus* at different temperatures and with different ingredient levels – II. Volatile Compounds. **Meat Sci.**, 41: 193-209, 1995a.
- STAHNKE, L. H. Dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus* at different temperatures and with different ingredient levels – III. Sensory evaluation. **Meat Sci.**, 41: 211-223, 1995b.
- STAHNKE, L. H. Volatile produced by *Staphylococcus xylosus* and *Staphylococcus carnosus* during growth in sausage minces. Part I. Collection and identification. **Lebensm.-Wiss. Technol.**, 32: 357-364, 1999.

- STAHNKE, L. H.; HOLCK, A.; JENSEN, A.; NILSEN, A.; ZANARDI, E. Maturity acceleration by *Staphylococcus carnosus* in fermented sausage – relationship between maturity and flavor compounds. **J. Food Sci.**, 67: 1914-1921, 2002.
- TALON, R.; WALTER, D.; MONTEL, M. C. Growth and effect of staphylococci and lactic acid bacteria on unsaturated free fatty acids. **Meat Sci.**, 54: 41-47, 2000.
- TJENER, K.; STAHNKE, L. H.; ANDERSEN, L.; MARTINUSSEN, J. Growth and production of volatiles by *Staphylococcus carnosus* in dry sausages: influence of inoculation level and ripening time. **Meat Sci.**, 67: 447-452, 2004.
- VIALON, C.; BERDAGUÉ, J. L.; MONTEL, M. C.; TALON, R.; MARTIN, J. F.; KONDOYAN, N.; DENOYER, C. The effect of stage of ripening and packaging on volatile content and flavour of dry sausage. **Food Res. Int.**, 29: 667-674, 1996.
- WAGNER, R.; DA SILVA, M. A. A. P.; FRANCO, M. R. B. Método de superfície de resposta como ferramenta para a otimização do isolamento de compostos voláteis do aroma de salame por uma técnica de *headspace* dinâmico. In: **Anais do 6º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos**, Campinas – SP, 2005.



Capítulo 5.

**COMPOSTOS VOLÁTEIS DE SALAMES TIPOS ITALIANO E MILANO  
ISOLADOS POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA**

Wagner, R.<sup>1</sup>; Franco, M. R. B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciência de Alimentos,  
Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6121, Campinas – SP, Brasil.

## RESUMO

Os compostos voláteis têm sido empregados para caracterizar os salames fabricados na Europa de acordo com o tipo, onde as principais diferenças provêm das matérias-primas e ingredientes, bem como das condições envolvidas no processo de fabricação. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi determinar a composição de voláteis dos salames tipos Italiano (SI-1, SI-2 e SI-3) e Milano (SM-1, SM-2 e SM-3) de três grandes fabricantes nacionais por SPME e, assim, investigar quais os voláteis que discriminam as amostras de salame. Os compostos voláteis foram extraídos do *headspace* (com prévios 15 min de equilíbrio) de 5 g de amostra (frasco de 23 mL), com a fibra mista Carboxen/PDMS, por 45 min a 50°C. Os extratos obtidos de 3 lotes diferentes para cada tipo de amostra foram submetidos à análise por CG-DIC para obtenção das áreas relativas enquanto a identificação foi realizada por CG-EM. Foram identificados 177 compostos voláteis, dos quais 99 apresentaram potencial elevado de discernimento entre as amostras. Estes compostos, quando analisados por Análise de Componentes Principais, revelaram que as amostras SI-1, SM-1 e SI-2 e SM-2 foram caracterizadas por compostos originados da oxidação de lipídeos, da atividade proteolítica e da fermentação de carboidratos, como aldeídos, ésteres, álcoois, ácidos e cetonas alifáticas, enquanto que os salames SI-3 e SM-3 apresentaram as maiores áreas dos compostos fenóis e de algumas cetonas cíclicas. Adicionalmente, os salames SI-2, SM-2 e SI-3 distinguiram-se das amostras SI-1, SM-1 e SM-3, pela maior quantidade de terpenos, enquanto que as últimas amostras apresentaram maiores teores de alguns compostos provenientes da fermentação de carboidratos (ácido acético, (R,S)2,3-butanodiol e acetoína), além de compostos com enxofre (metionol e dialilidissulfeto). De forma geral, as diferenças nos perfis de voláteis puderam ser evidenciadas entre as amostras de salames, através dos procedimentos analíticos e estatísticos aplicados. No entanto, esta pesquisa mostrou que não existiram compostos voláteis que permitissem determinar um padrão de identidade e qualidade para os aromas dos salames tipos Italiano e Milano, independentemente do fabricante.

Palavras-chave: produto cárneo fermentado, perfil de voláteis, aroma, salame brasileiro e PCA.

## 5.1 - INTRODUÇÃO

Odor ou aroma é um aspecto muito importante para os alimentos, devido à alta sensibilidade dos receptores nasais aos numerosos compostos voláteis liberados durante a mastigação e ingestão (DEMEYER *et al.*, 2000). Nesse sentido, os constituintes voláteis do salame têm sido alvo de investigação por diversos pesquisadores (STAHNKE, 1994; MATEO & ZUMALACARREGUI, 1996; SCHMIDT & BERGER, 1998; DEMEYER *et al.*, 2000; ANSORENA *et al.*, 2001; SUSENEN *et al.*, 2004; CAMPOS *et al.*, 2007; MARCO *et al.*, 2007).

Na Europa, existem dois tipos distintos deste produto: os salames do Sul ou do Mediterrâneo, fabricados predominantemente com carne suína, com fermentação por período prolongado, atingindo pH final > 5,0 e valores baixos de atividade de água; e os salames do Norte europeu, caracterizados pela utilização de carnes suínas e bovinas, fermentação por período curto, pH final < 5,0 e ainda defumados (DEMEYER *et al.*, 2000; TALON *et al.*, 2004).

Os salames fabricados no Brasil atendem às características daqueles produzidos nos países do Mediterrâneo (TERRA *et al.*, 2004). De acordo com o regulamento técnico de identidade e qualidade de salame brasileiro, este produto pode ser comercializado em tipos diferentes, os quais caracterizam sua origem ou processo de obtenção (salames tipo Italiano, Milano, Hamburguês, Friolano, Calabrês, Alemão e Napolitano, além do salaminho) (BRASIL, 2000).

As principais diferenças existentes entre os salames são atribuídas à formulação, condimentação, tipo de cultura *starter* usada, grau de cominuição (carne e toucinho), diâmetro, fermentação e condições de maturação (STAHNKE, 1999; DEMEYER, 2004; TERRA *et al.*, 2004).

Deste modo, muitos dos compostos voláteis dos salames são provenientes dos condimentos e do processo de defumação. A adição de alho no produto resulta em alta quantidade de compostos com enxofre, e a maioria deles apresentam grande impacto odorífero (MATEO & ZUMALACARREGUI, 1996; SCHMIDT & BERGER, 1998). Já a pimenta contribui com a presença de muitos terpenos, mas estes não afetam fortemente o aroma (SCHMIDT & BERGER, 1998). O processo de defumação ou adição de aroma de fumaça em pó agrega, principalmente, compostos fenóis e alguns compostos carbonílicos, que fornecem ao produto notas de defumado (HOLLENBECK,

1994). Estes voláteis colaboram para o aroma global de salame. No entanto, o grupo de compostos responsáveis pelo aroma/sabor específico de salame, provém do metabolismo de carboidratos (ácidos acético, propanóico e butanóico, acetaldeído, diacetil e acetoína), proteínas (aldeídos de cadeia ramificada e os correspondentes ácidos e álcoois) e lipídeos (principalmente as metil cetonas), além daqueles originados da auto-oxidação dos lipídeos (aldeídos, álcoois, ácidos, furanos, entre outros) (DEMEYER, 2004).

Para análise desses constituintes voláteis em produtos cárneos, diversas técnicas têm sido utilizadas, destacando-se em número de aplicações, a destilação e extração simultânea (DIRINCK *et al.*, 1997; ANSORENA *et al.*, 2001), o *headspace* dinâmico (DEMEYER *et al.*, 2000; SUNESEN *et al.*, 2001; TJENER *et al.*, 2003) e a microextração em fase sólida, SPME (RUIZ *et al.*, 1998; MARCO *et al.*, 2004; SÁNCHEZ-PEÑA *et al.*, 2005; CAMPOS *et al.*, 2006; MARCO *et al.*, 2007). A última, por sua vez, tem sido relatada como uma técnica moderna, que oferece algumas vantagens sobre as demais, tais como simplicidade, rapidez, utiliza pouco volume de amostra, não gera resíduos de solvente, além de apresentar alta sensibilidade e baixo custo (KATAOKA *et al.*, 2000).

Os numerosos compostos voláteis encontrados nessa classe de produtos têm exigido a utilização de técnicas multivariadas para a análise exploratória dos dados. Dessa forma, diversos pesquisadores têm empregado diferentes técnicas estatísticas, tais como Análise dos Componentes Principais (ACP), Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (*PLSR* - sigla em inglês) e Regressão por Componentes Principais (*PCR* - sigla em inglês), para relacionar diferentes amostras ou tratamentos a grupos de compostos voláteis (BERDAGUÉ *et al.*, 1993; MONTEL *et al.*, 1996; DIRINCK *et al.*, 1997; SONDERGAARD *et al.*, 2002; SUNESEN *et al.*, 2004), bem como correlacionar os dados instrumentais com os sensoriais (STAHNKE, 1994; STAHNKE, 1995b; PASTORELLI *et al.*, 2003).

Neste contexto, o objetivo do presente estudo foi determinar a composição dos compostos voláteis presentes nos salames tipos Italiano e Milano de três grandes fabricantes nacionais, empregando a técnica de microextração em fase sólida (SPME) no *headspace*, e com o auxílio de técnica multivariada definir quais são os voláteis que caracterizaram cada amostra.

## 5.2 - MATERIAL E MÉTODOS

### 5.2.1 - Preparo das amostras

Foram analisadas seis amostras de salame, sendo elas pertencentes a dois tipos: tipo Italiano (amostras SI-1, SI-2 e SI-3) e tipo Milano (amostras SM-1, SM-2 e SM-3), produzidas por três grandes fabricantes nacionais e comercializadas nos supermercados da cidade de Campinas – SP. As amostras foram avaliadas em três lotes, sendo que no primeiro lote foram analisadas cinco peças de salame (agosto/2005), e nos outros dois, três peças (Lote 2 – dezembro/2005; Lote 3 – janeiro/2006), totalizando portanto 66 peças de salame (aprox. 50 Kg). As amostras apresentavam-se embaladas a vácuo, e foram armazenadas sob congelamento até a hora do preparo, com exceção das amostras do Lote 1, que foram conservadas em geladeira (4°C) para as análises sensoriais (**Capítulo 6**) e, logo após foram novamente embaladas sob vácuo e então congeladas. Cada tipo de amostra foi então constituída por 11 peças diferentes de salame.

Em cada análise, a amostra congelada foi cortada em pequenos cubos e, em seguida, moída em processador de uso doméstico. Após esse processamento, uma alíquota de 5 g da amostra homogeneizada foi pesada em um frasco de 24 mL (Chromatography Research Supplies), o qual foi imediatamente fechado com septo de face interna de PTFE/silicone, e desta forma submetido à extração.

### 5.2.2 - Extração dos compostos voláteis das amostras de salame

O método de microextração em fase sólida, previamente otimizado no **Capítulo 3**, foi utilizado para a extração dos compostos voláteis do *headspace* das amostras de salame. A fibra empregada neste estudo foi a de revestimento misto Carboxen-PDMS (75 µm; Supelco, Bellefonte, PA, USA). Antes de começar as análises, a fibra de SPME foi condicionada conforme recomendado pelo fabricante.

Durante a etapa do isolamento dos voláteis, a agulha do sistema de SPME foi introduzida no frasco contendo a amostra através do septo e, então, exposta no *headspace*. O tempo de exposição da fibra no *headspace* da amostra foi de 45 minutos a temperatura de 50°C e, logo após o término deste período, a fibra foi recolhida e removida do frasco. Antes da exposição da fibra no *headspace*, o frasco com a amostra

foi imerso em banho-maria na mesma temperatura de extração por um tempo de equilíbrio de 15 minutos. Os compostos voláteis foram dessorvidos termicamente pela inserção da fibra no injetor do cromatógrafo a gás.

### 5.2.3 - Separação dos compostos voláteis por cromatografia gasosa de alta resolução

Cada análise foi registrada em um cromatograma, gerado em um cromatógrafo gasoso (SHIMADZU, GC-17A) equipado com um detector de ionização em chama (CG-DIC). A dessorção térmica dos compostos voláteis adsorvidos na fibra de SPME foi realizada a uma temperatura de 280°C, em um injetor do tipo *split/splitless* no modo *splitless*, por 6 min. A fibra foi mantida no injetor por 10 min para eliminar o efeito memória. A separação dos compostos foi realizada em uma coluna capilar de sílica fundida DB-Wax (J&W Scientific, Folsom, Califórnia, USA) de 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e 0,5 µm de espessura de fase estacionária. Hélio foi utilizado como gás de arraste, sob vazão constante de 1,0 mL.min<sup>-1</sup>. A temperatura do detector de ionização de chama foi mantida a 250°C. A programação de temperatura de aquecimento da coluna iniciou-se a 35°C e foi mantida por 5 min, em seguida, iniciou-se uma rampa de 2°C.min<sup>-1</sup> até atingir 80°C, depois uma segunda rampa de 4°C.min<sup>-1</sup> até 200°C, mantida por 5 min. A série homóloga de alcanos (C6-C24) foi analisada nas mesmas condições cromatográficas e de extração, porém, à amostra foi adicionada um volume de 0,5 µL da mistura dos alcanos e, a partir dos tempos de retenção destes, foram calculados os Índices de Kovats (IK) dos compostos voláteis.

### 5.2.4 - Identificação dos compostos voláteis por espectrometria de massas

Os compostos voláteis foram identificados utilizando-se o mesmo cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (SHIMADZU, GC-MS QP-5000). A interface do CG-EM foi mantida a 240°C. O detector de massas foi operado no modo de ionização por elétrons (+70 eV), utilizando o modo de varredura, realizada de 35 a 350 *m/z* e a voltagem do detector foi de 1,2 kV. As condições analíticas do CG foram iguais às descritas anteriormente.

Os compostos foram, primeiramente, tentativamente identificados pela comparação dos espectros de massas obtidos com aqueles fornecidos pela biblioteca

do National Institute of Standards and Technology (NIST). Posteriormente, os índices de retenção relativa (Índice de Kovats) e a ordem de eluição dos compostos obtidos experimentalmente foram comparados com os valores encontrados na literatura (JENNINGS & SHIBAMOTO, 1980; ACREE & HEINRICH, 2006; EL-SAYED, 2006). Quando disponível como substância pura, os espectros de massas e tempos de retenção dos analitos e dos padrões foram comparados e então considerados positivamente identificados.

### 5.2.5 - Análise estatística

Os resultados obtidos proporcionaram uma matriz de dados com dimensão de 66 amostras *versus* 177 áreas dos picos correspondentes aos diferentes compostos voláteis. Essa matriz de dados foi submetida à análise estatística multivariada denominada Análise de Componentes Principais (ACP), através do programa estatístico Pirouette 3.11 (2003).

## 5.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.3.1 - Identificação e composição dos voláteis de salame

Entre seis amostras de salame, foram detectados mais de duas centenas de picos por cromatografia gasosa, dos quais 177 foram identificados por CG-EM, e agrupados em 12 classes químicas: terpenos (29), cetonas (22), álcoois (21), aldeídos (20), ésteres (18), ácidos (16), fenóis (14), furanos (11), sulfetos (8), aromáticos (8), nitrogenados (6) e nitrilas (4). A **Tabela 5.1** apresenta a composição de voláteis das amostras de salame tipos Italiano e Milano de três fabricantes, extraídos por microextração em fase sólida do *headspace*. Alguns hidrocarbonetos alifáticos (ramificados ou não), além dos compostos não identificados, foram excluídos desta tabela. No caso dos hidrocarbonetos, estes compostos foram caracterizados como contaminantes e/ou não apresentaram importância odorífera quando avaliados por CG-Olfatometria (STAHNKE, 1994; STAHNKE, 1995; DIRINCK *et al.*, 1997).

As áreas absolutas dos picos correspondentes aos compostos voláteis (DIC) foram utilizadas para observar as diferenças existentes entre as amostras de salame. As áreas dos picos cromatográficos tem sido utilizadas para comparar a composição de

voláteis de diferentes tratamentos ou amostras em produtos cárneos (SUNESSEN *et al.*, 2001), especialmente quando envolve a técnica de SPME (RUIZ *et al.*, 2001; GIANELLI *et al.*, 2002; MACHIELS *et al.*, 2003; MARCO *et al.*, 2004; GARCIA-ESTABÁN *et al.*, 2004; MARTÍN *et al.*, 2006; CAMPOS *et al.*, 2007).

A **Figura 5.1** mostra as percentagens relativas médias das classes químicas de três lotes de salame e o número de componentes encontrados em cada classe. Uma elevada abundância de compostos terpênicos foi encontrada nas amostras SI-2, SM-2 e SM-3, destacando-se a amostra SI-3, com mais de 40% da área total. Os ácidos apresentaram alta percentagem em todas as amostras, no entanto, se sobressaíram nos salames SI-1 e SM-2. As amostras SI-1, SM-1 e SI-2 mostraram uma percentagem similar das classes químicas dos álcoois e ésteres, sendo maior que nos demais salames. As amostras SM-1, SI-2 e SM-2 apresentaram consideráveis teores de aldeídos. As amostras do fabricante 3 proporcionaram uma percentagem notavelmente maior à classe dos fenóis e, em menor proporção, das cetonas. O salame SM-1 apresentou a maior percentagem de furanos, enquanto que o SI-1 destacou-se pelos compostos com enxofre.

A **Figura 5.2** ilustra seis cromatogramas, dentre os quais se encontra um representante de cada amostra de salame (Lote 1). Observando essa figura nota-se acentuadas diferenças entre os perfis cromatográficos, que podem auxiliar na interpretação da discriminação entre as amostras do produto analisado.

**Tabela 5.1** - Compostos voláteis presentes no *headspace* dos salames tipos Italiano e Milano (SPME).

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	I <sup>b</sup>	SI-1		SM-1		SI-2		SM-2		SI-3		SM-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP
1	681	metanotiol	b	0,04	0,00	0,03	0,01	0,04	0,01	0,04	0,02	0,05	0,01	0,07	0,01
2	707	acetaldeído	b	0,57	0,21	0,74	0,41	0,97	0,13	0,50	0,12	0,34	0,14	0,50	0,13
3	752	dimetilsulfeto	b	0,12	0,02	0,15	0,03	0,03	0,03	0,09	0,09	0,08	0,06	0,15	0,14
4	801	propanal	b	--	--	--	--	0,97	0,67	0,88	0,80	--	--	--	--
5	814	2-metilpropanal	b	0,04	0,01	0,06	0,03	0,06	0,07	0,06	0,01	0,09	--	0,22	--
6	823	acetona	a	0,35	0,15	0,40	0,10	0,40	0,13	0,27	0,13	0,43	0,10	1,09	0,17
7	836	acetato de metila	b	0,06	0,00*	0,08	0,02	0,04	0,01	0,03	0,01	0,13	0,05	0,15	0,03
8	879	2-metilfurano	b	0,06	0,04	0,19	--	0,10	0,07	0,29	0,06	0,54	0,11	0,64	0,27
9	882	butanal	b	0,45	0,18	0,16	0,05	0,12	0,12	0,16	0,14*	--	--	--	--
10	899	acetato de etila	a	11,47	3,36	11,43	4,25	21,72	7,90	5,66	1,92	1,05	0,59	2,40	1,71
11	905	3-metilfurano	b	--	--	--	--	--	--	--	--	0,17	0,02	0,23	0,05
12	910	2-butanona	a	7,77	12,76	2,08	1,74	0,34	0,23	0,18	0,21	5,57	2,36	0,92	0,15
13	920	2-metilbutanal	b	0,13	0,03	0,22	0,14	0,22	0,22	0,15	0,04	0,03	0,03	0,20	0,08
14	925	3-metilbutanal	b	0,38	0,08	0,56	0,43	0,88	0,99	0,71	0,14	0,16	0,16	0,59	0,46
15	947	2-propanol	a	0,27	0,14	0,22	0,15	0,31	0,21	0,71	0,29	0,64	0,36	0,58	0,24
16	952	etanol	a	24,12	5,38	31,49	10,44	52,73	16,24	15,88	5,95	4,52	1,82	8,72	5,32
17	962	metilalilsulfeto	b	5,70	0,91	2,11	0,19	5,65	1,88	5,35	1,72	1,31	0,22	0,21	0,04
18	968	propanoato de etila	b	0,20	0,27	0,44	0,18	0,72	0,43	0,02	0,01*	1,23	1,70	0,23	0,14
19	976	2,4-dimetilfurano	c	--	--	--	--	--	--	--	--	0,16	0,08	0,13	0,06
20	976	2-metilpropanoato de etila	b	0,26	--	0,34	0,20*	0,42	0,11	0,02	0,01	--	--	--	--
21	986	acetato de propila	b	1,44	1,55	--	--	--	--	--	--	2,52	1,85	--	--
22	986	pentanal	b	--	--	2,47	3,54	4,56	3,22	2,72	2,91	--	--	1,11	0,45
23	994	2-pentanona	b	0,15	0,10*	0,13	0,00*	0,37	--	0,15	--	--	--	0,16	0,02*
24	998	acetato de metilpropila	b	0,18	0,18	0,22	0,07	--	--	--	--	--	--	--	--
25	1012	acetonitrila	a	0,04	0,02	0,17	0,13	0,06	0,04	0,07	0,03	0,04	0,01	0,05	0,02
26	1025	α-pineno	a	0,17	0,07	0,13	0,02	0,73	0,11	0,79	0,11	0,72	0,21	0,16	0,12
27	1033	α-tujeno	b	0,77	0,51	0,75	0,36	2,60	2,20	2,34	1,72	2,11	1,78	0,96	0,26
28	1049	2-butanol	a	2,20	2,00*	1,94	0,53*	--	--	--	--	3,16	2,39	--	--
29	1052	butanoato de etila	a	6,32	2,68	7,57	3,84	11,44	1,79	6,92	5,80	1,97	0,86*	1,70	0,35
30	1062	propanoato de propila	b	--	--	--	--	--	--	--	--	11,42	8,28	1,31	0,29
31	1062	propanol	a	2,11	2,02	0,85	0,30	0,22	0,15	0,89	0,90	--	--	--	--
32	1067	2-metilbutanoato de etila	a	0,19	0,10	0,31	0,21	0,38	0,42	0,09	0,05	--	--	--	--
33	1077	2,3-pentanodiona	b	0,08	0,02*	0,59	0,43*	0,43	0,63	0,76	0,93*	0,20	0,06	0,29	0,07
34	1084	3-metilbutirato de etila	a	0,76	0,56	1,43	1,33	1,49	1,63	0,26	0,10	--	--	--	--
35	1089	acetato de butila	b	0,10	0,02*	0,35	0,23*	0,05	0,00*	0,05	0,05	--	--	0,14	--
36	1094	hexanal	a	0,98	0,54	25,58	42,37	30,70	35,10	24,49	34,71	0,95	0,34	0,88	0,24
37	1106	β-pineno	a	0,28	0,13	0,22	0,04	1,16	0,22	1,01	0,21	1,34	0,40	0,35	0,09
38	1119	2-metilpropanol	b	0,06	0,03	0,07	0,05	0,22	0,16	0,05	--	0,07	0,05	0,07	0,05
39	1122	sabineno	b	1,04	0,88	0,52	0,05	7,36	5,65	6,29	4,05	5,68	4,45	1,18	0,34
40	1132	etilbenzeno	b	--	--	--	--	0,25	0,21	0,93	1,11	0,31	0,26	0,24	0,08
41	1135	butanoato de propila	b	--	--	--	--	--	--	--	--	0,35	0,40	0,10	0,05
42	1138	acetato de pentila	b	0,54	0,31	0,33	0,14	0,42	0,30	0,27	0,18	--	--	--	--
43	1140	p-xileno	b	0,12	0,07*	0,04	0,00*	0,51	--	0,60	0,70	0,16	0,12	0,11	0,04
44	1141	(E)2-pentenal	b	0,11	0,04	0,17	0,06	0,13	0,04*	0,15	0,13*	--	--	--	--
45	1148	2-pentanol	b	0,23	--	0,09	0,05	0,47	0,14	0,22	0,22*	0,14	0,03	0,10	0,03
46	1146	m-xileno	b	0,22	0,02	0,30	0,02	0,50	--	0,95	0,70	0,33	0,16	0,33	0,09
47	1149	3-careno	b	1,52	0,80	1,00	0,03	5,45	4,70	7,11	3,98	3,81	0,45	0,27	0,07
48	1156	dialilsulfeto	b	0,92	0,22	0,35	0,12	0,53	0,35	0,56	0,25	--	--	--	--
49	1164	α-felandreno	b	0,28	--	0,17	0,06	1,35	1,46	1,06	0,64	1,91	0,31	0,09	0,02
50	1169	butanol	a	0,28	0,12	0,08	0,03*	--	--	--	--	--	--	0,15	0,06
51	1172	β-mirceno	b	0,29	0,11	0,16	0,05	3,97	2,36	3,66	1,65	5,46	0,98	0,54	0,19
52	1178	α-terpineno	b	0,18	0,04	0,24	0,20	1,06	0,23	0,80	0,19	1,00	0,59	0,13	0,05
53	1182	o-xileno	b	--	--	--	--	0,14	0,05	0,12	0,03	0,97	0,23	0,24	0,05
54	1189	ciclopentanona	b	0,05	0,00	0,07	0,01	0,19	--	0,33	--	0,89	0,42	0,78	0,41
55	1192	2-heptanona	b	0,22	0,15	0,21	0,07	0,47	0,11	0,72	0,72*	0,28	0,04	0,12	0,04
56	1193	heptanal	b	0,14	0,05	0,81	1,11	1,79	1,83	1,14	1,44	0,72	0,39*	0,86	0,29
57	1195	piridina + ciclohexanona	c	0,50	--	1,01	--	0,70	0,60	1,21	--	0,74	--	0,39	--
58	1197	limoneno	a	3,53	1,13	1,56	0,15	26,50	10,33	24,13	9,35	36,23	1,06	4,15	0,98
59	1202	eucaliptol	b	0,67	0,58	0,28	0,22	4,55	0,99	3,10	1,41	5,29	5,12	0,75	0,40
60	1205	β-felandreno	b	0,95	0,63	0,48	0,14	4,81	0,82	3,80	0,59	5,46	2,27	0,73	0,25
61	1213	ni (terpeno)	-	0,30	0,33	0,14	0,13	2,64	0,97	1,61	1,25	2,03	2,24	0,14	0,01*
62	1223	pirazina	b	0,14	0,19*	--	--	--	--	--	--	0,69	0,70	0,20	0,22
63	1226	(E)2-hexenal	b	0,13	0,05	0,10	0,02	0,10	--	0,23	0,27	1,26	--	0,43	--
64	1229	3-metilbutanol	a	1,66	0,68	1,49	0,58	2,80	2,54	1,46	0,87	0,57	0,24	0,72	0,28
65	1234	2-metilpiridina	b	--	--	--	--	--	--	--	--	0,29	0,17	0,25	0,09

Continua...

Continuação da Tabela 5.1.

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	I <sup>b</sup>	SI-1		SM-1		SI-2		SM-2		SI-3		SM-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP								
66	1247	hexanoato de etila	a	1,31	0,57	2,13	1,54	4,93	3,15	3,34	4,34	0,13	--	0,10	--
67	1249	γ-terpineno	b	0,67	0,38	1,51	--	2,29	0,41	1,49	0,98	0,61	0,06	0,39	0,14
68	1264	estireno	b	0,08	--	--	--	--	--	0,10	0,03*	0,11	0,02	0,07	0,01
69	1268	3-metil-3-buten-1-ol	b	0,27	0,17	0,17	--	0,17	0,04	0,21	0,07	0,16	0,11	0,17	0,07
70	1272	pentanol	a	0,11	0,07	0,70	1,12	0,96	1,14	0,74	0,97	0,20	0,09	0,12	0,02
71	1273	p-cimeno	b	0,79	0,27	0,55	0,11	2,70	0,87	2,45	0,76	2,03	--	0,62	--
72	1277	m-cimeno	b	0,83	0,82	0,49	0,29	2,63	1,90	1,95	1,51	2,84	1,65	0,90	0,31
73	1285	terpinoleno + metilalildisulfeto	b	0,79	0,25	0,27	0,11	1,14	0,38	1,01	0,11	0,70	0,28	0,22	0,08
74	1286	metilalildisulfeto	b	0,19	0,01	0,07	0,00*	--	--	--	--	--	--	--	--
75	1293	acetoina (3-hidróxi-2-butanona)	a	1,32	0,51	1,28	0,58	1,39	0,08	0,52	0,26	0,46	0,27	1,06	0,43
76	1295	octanal	a	0,07	--	0,50	--	0,71	--	0,62	--	0,12	0,02*	0,09	--
77	1303	hexanonitrila	c	--	--	--	--	0,11	--	0,07	--	--	--	--	--
78	1303	3-metilpiridina	b	--	--	--	--	--	--	--	--	0,16	0,05	0,17	0,07
79	1306	1-hidróxi-2-propanona	c	0,05	0,03	0,19	0,09	0,11	0,02	0,11	0,05	0,27	0,26	0,96	0,75
80	1310	1-octen-3-ona	a	0,05	0,02	0,20	0,23	0,22	0,24	0,24	0,25	0,09	0,04	0,09	0,04
81	1331	(E)2-heptenal	b	0,14	0,11	1,04	1,70	1,37	1,75	1,80	2,79	0,05	0,03	0,05	--
82	1340	2,6-dimetilpirazina	b	0,05	--	3,31	--	2,29	--	1,63	2,15*	0,05	0,00	0,05	--
83	1342	2-heptanol	a	--	--	0,45	0,15*	0,72	0,44	0,32	0,07	--	--	0,35	0,08
84	1342	3-metil-2-butenol	b	0,53	0,15	--	--	--	--	--	--	0,25	0,20	--	--
85	1360	lactato de etila	b	0,93	0,62	0,87	0,63	1,27	0,71	0,36	0,16	--	--	--	--
86	1360	2-ciclopenten-1-ona	c	--	--	--	--	--	--	--	--	0,20	0,20	0,52	0,43
87	1374	2-metil-2-ciclopentenona	c	0,09	0,06*	--	--	--	--	--	--	0,89	0,12	0,73	0,24
88	1374	hexanol	a	0,13	0,05	0,21	0,12	0,56	0,38	0,25	0,13	0,17	0,01	0,08	0,02
89	1382	1-hidroxi 2-butanona	c	0,50	0,26	0,05	0,02	0,07	0,02	0,09	0,02	0,94	0,25	1,66	0,48
90	1396	2-nonanona	b	0,03	--	0,05	--	0,08	0,01	0,11	0,06	--	--	--	--
91	1398	nonanal	a	0,11	0,02	0,12	0,12	0,26	0,06	0,17	0,12	0,21	0,09	0,11	0,03
92	1407	heptanonitrila	c	0,14	0,03	0,51	0,07	0,32	0,17	0,32	0,19	0,06	0,01	0,05	0,01
93	1437	(E)2-octenal	b	0,03	--	0,51	--	0,24	0,22	0,26	0,33	0,19	0,14	0,10	0,03
94	1448	octanoato de etila	a	0,52	0,23	0,60	0,42	1,59	0,64	1,06	0,58	--	--	--	--
95	1461	ácido acético	a	30,06	3,15	20,77	4,02	21,12	4,33	21,73	4,17	15,67	0,74	20,52	5,75
96	1471	1-octen-3-ol	b	--	--	2,04	--	0,67	0,90*	0,80	1,25*	0,25	0,02	0,01	0,00*
97	1472	δ-elemeno	b	0,25	0,04*	0,30	0,14	0,25	0,16	0,27	0,17	--	--	--	--
98	1474	furfuraldeído	b	0,22	0,25*	--	--	--	--	--	--	0,42	0,24	0,34	0,07
99	1475	heptanol	a	--	--	0,11	0,13	0,16	0,16	0,19	0,26	--	--	--	--
100	1481	ni (terpeno)	-	0,16	0,04	0,12	0,01	0,19	0,09	0,17	0,05	0,11	0,06	0,05	0,01
101	1486	dialildisulfeto	b	1,27	0,10	0,48	0,09	0,24	0,07	0,60	0,15	--	--	--	--
102	1488	copaeno	b	0,33	0,02	0,12	0,02	0,49	0,52	0,27	0,14	1,43	0,14	0,51	0,17
103	1498	2,4-heptadienal	b	--	--	--	--	0,14	0,10*	0,09	0,10	--	--	--	--
104	1501	2-etilhexanol	c	--	--	--	--	0,17	0,25	0,20	0,33	0,14	--	0,12	--
105	1509	benzofurano	c	0,03	--	0,08	0,02	0,33	--	0,15	0,03	0,20	0,06	0,15	0,05
106	1513	acetilfurano	b	0,42	0,31	0,06	0,02	--	--	--	--	0,53	0,12	0,13	0,07
107	1523	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	c	0,09	0,06	--	--	0,03	0,01	0,02	0,00	1,24	0,16	1,80	0,60
108	1528	benzaldeído	a	0,34	0,22	0,26	0,21*	0,67	0,20	0,40	0,21	0,07	0,04	0,01	--
109	1545	(E)2-nonenal	b	0,16	0,09*	0,23	0,03	0,14	0,13	0,10	0,12	--	--	--	--
110	1548	2,3-dimetilciclopent-2-en-1-ona	c	0,04	--	--	--	--	--	--	--	3,14	0,42	3,05	0,97
111	1552	ácido propanóico	a	0,79	0	0,34	0,02	0,35	0,06	0,53	0,06	9,00	10,90	2,60	1,06
112	1564	(R,S)2,3-butanodiol	b	1,32	1,38	2,41	3,16	1,08	--	--	--	1,36	0,17	1,60	0,53
113	1568	linalol	a	0,67	0,18	0,59	0,30*	2,44	0,40	1,61	0,09	14,24	1,31	22,20	1,02
114	1578	octanol	a	0,39	0,10	0,58	0,26*	0,48	0,26	0,16	0,13	0,18	0,06	0,21	0,05
115	1577	isocariofileno	b	0,23	0,10	0,27	0,18	0,19	0,16	0,17	0,18	0,12	0,09	0,08	0,03
116	1581	acetato de bornila	b	--	--	--	--	--	--	--	--	0,14	0,04	0,05	0,02*
117	1584	ácido 2-metilpropanóico	b	0,69	0,58	0,69	0,62	0,53	0,64	0,62	0,55	0,32	0,24	0,37	0,19
118	1588	2-propionilfurano	b	0,10	0,02	0,06	0,02*	0,06	0,00*	0,05	0,02*	0,20	0,01*	0,20	0,07
119	1597	β-cariofileno	b	0,96	0,82*	1,04	0,72*	0,79	0,64	0,23	0,28	0,40	0,48*	1,12	--
120	1600	(R,R)2,3-butanodiol	b	4,55	0,48	3,41	0,39	4,20	0,43	4,33	0,70	--	--	0,72	0,34
121	1612	benzonitrila	c	--	--	--	--	0,13	--	0,05	--	0,11	0,12	0,19	0,16
122	1618	4-terpineol	b	--	--	--	--	1,28	0,31	1,07	0,06	0,97	0,12	0,96	0,13
123	1622	γ-valerolactona	a	1,39	0,26	1,22	0,16	--	--	--	--	--	--	--	--
124	1638	butirolactona	a	3,57	3,40	20,81	12,19	0,09	0,07	0,07	0,07	0,25	0,04	0,29	0,08
125	1640	3-etilciclopent-2-en-1-ona	c	--	--	--	--	--	--	--	--	0,12	0,04	0,13	0,05
126	1644	ácido butanóico	a	13,92	2,34	13,06	0,77	8,98	1,75	28,74	30,20	5,12	2,55	6,09	1,11
127	1651	benzoacetaldeído	b	--	--	--	--	--	--	--	--	3,17	1,74	4,10	1,48
128	1652	decanoato de etila	b	0,05	0,01	0,15	0,15	0,29	0,26	0,09	0,07	--	--	--	--
129	1661	acetofenona	b	0,08	0,07*	0,09	0,06	0,14	0,06	0,06	0,02	0,98	0,19	0,98	0,27
130	1674	α-humuleno	b	0,19	0,10	0,12	0,05	0,12	0,02	0,09	0,02	0,14	0,04	0,08	0,03*
131	1681	benzoato de etila	a	--	--	--	--	0,58	0,34	0,32	0,06	--	--	--	--

Continua...

Continuação da Tabela 5.1.

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	I <sup>b</sup>	SI-1		SM-1		SI-2		SM-2		SI-3		SM-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP
132	1681	2-furanometanol	b	1,55	1,16	0,36	0,03	0,71	0,08	0,18	0,11	6,16	2,05	6,28	2,17
133	1687	ácido 3-metilbutanóico + ácido 2-metilbutanóico	a	2,53	1,21	2,69	1,40	2,75	2,87	1,66	0,68	0,33	0,14	0,43	0,09
134	1693	acetato de dihidrocarveol	c	--	--	--	--	--	--	--	--	0,17	0,02	0,34	0,01
135	1699	3-furanometanol	c	0,07	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
136	1708	acetato de terpineol	b	--	--	--	--	--	--	--	--	0,56	0,10	1,36	0,26
137	1712	$\alpha$ -terpineol	a	0,12	0,01	0,09	0,03	0,12	0,01	0,11	0,04	0,11	0,01	0,09	0,02
138	1724	ácido 2-butenóico	c	--	--	--	--	--	--	--	--	0,13	0,02	0,16	0,09
139	1731	3-metil-2(5H)-furanona	c	0,14	0,02	--	--	--	--	--	--	0,88	0,11	0,87	0,22
140	1736	metionol	b	0,21	0,12	0,08	0,02	0,13	0,07	0,09	0,03	--	--	--	--
141	1744	1,2-dimetoxibenzeno	c	--	--	--	--	--	--	--	--	0,30	0,18	0,20	0,14
142	1756	ácido pentanóico	a	0,23	0,04	0,18	0,01	0,43	0,07	0,63	0,32	0,46	0,08	0,35	0,08
143	1761	ácido 3-butenóico	c	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,22	0,06
144	1782	3(2H)-piridazinona	c	0,05	0,02	0,04	0,02	--	--	--	--	0,50	0,11	0,71	0,19
145	1814	2-hidroxi-3-metil-2-ciclopentenona	c	0,31	0,46	0,02	0,00*	--	--	--	--	1,56	0,40	0,35	0,15
146	1850	3-metil-1,2-ciclopentanodiona	c	0,3	0,24	0,06	0,03	--	--	--	--	2,36	0,24	1,90	0,55
147	1865	ácido hexanóico	a	5,18	1,17	5,38	0,59	4,98	1,2	17,9	22,6	1,26	0,25	1,45	0,12
148	1879	p-guaiacol	b	1,92	1,42	0,21	0,16	0,27	0,12	0,14	0,07	3,58	0,48	3,39	1,39
149	1897	álcool benzílico	a	0,04	0,01	0,03	0,01	1,18	0,97	0,13	0,17	0,18	0,03	0,2	0,05
150	1916	2-hidroxi-3-etil-2-ciclopenten-1-ona	c	--	--	--	--	--	--	--	--	0,27	0,08	0,32	0,08
151	1922	dimetilsulfone	c	0,04	0,04*	--	--	0,08	0,07	0,07	0,04	--	--	--	--
152	1929	??-xilenol	b	0,07	0,04	--	--	--	--	--	--	0,3	0,04	0,25	0,08
153	1934	álcool fenilético	a	0,19	0,05	0,15	0,03	0,13	0,06	0,28	0,23	0,34	0,19	0,15	0,03
154	1970	ácido 2-etilhexanóico	c	--	--	--	--	--	--	--	--	0,08	0,03	0,07	0,04
155	1973	ácido heptanóico	a	0,06	0,02	0,07	0,03	0,1	0,03	0,19	0,21	0,07	0,02	0,06	0,01
156	1976	p-creosol	c	0,79	0,58	0,06	0,04	0,09	0,04	0,08	0,04	1,10	0,26	0,91	0,36
157	2026	o-cresol + fenol	b	0,60	0,34	0,09	0,03	0,17	0,04	0,17	0,02	1,95	0,19	1,47	0,49
158	2027	fenol	b	--	--	--	--	--	--	--	--	5,72	1,00	6,22	2,25
159	2034	indanona	c	--	--	--	--	--	--	--	--	0,14	0,03	0,10	0,04
160	2051	1,4 dimetoxi-2-metilbenzeno	c	0,10	0,06	0,03	0,03*	--	--	--	--	0,43	0,14	0,29	0,11
161	2080	ácido octanóico	a	0,87	0,08	0,86	0,15	0,74	0,11	2,38	2,78	0,61	0,09	0,64	0,10
162	2093	??-xilenol	-	--	--	--	--	--	--	--	--	0,1	0,01	0,07	0,02
163	2099	??-xilenol	-	--	--	--	--	--	--	--	--	0,22	0,05	0,13	0,02
164	2104	p-cresol	b	0,24	0,11	0,07	0,01	0,11	0,02	0,11	0,04	1,11	0,16	0,96	0,33
165	2112	m-Cresol	b	0,18	0,09	0,05	0,01	0,09	0,02	0,1	0,03	1,73	0,24	1,51	0,51
166	2172	??-Xilenol	-	--	--	--	--	--	--	--	--	0,12	0,02	0,09	0,03
167	2188	ácido nonanóico	a	--	--	--	--	0,05	0,01	0,09	0,08	0,04	0,03	0,05	0,01
168	2189	eugenol	b	0,19	0,04	0,04	0,03	--	--	--	--	0,09	0,02	0,14	0,03
169	2198	??-Xilenol	-	0,04	--	0,02	--	--	--	--	--	0,27	0,04	0,21	0,08
170	2206	3-etilfenol	c	--	--	--	--	--	--	--	--	0,15	0,04	0,32	0,29
171	2220	??-xilenol	-	0,12	0,02	0,06	0,03	0,08	0,02	0,03	0,01*	0,15	0,03	0,18	0,03
172	2291	siringol (2,6-dimetoxifenol)	b	--	--	--	--	--	--	--	--	0,57	0,31	0,5	0,09
173	2295	ácido decanóico	b	0,41	0,07	0,36	0,07	0,31	0,05	0,6	0,45	0,73	0,06*	0,62	0,06*
174	2376	metilsiringol	c	--	--	--	--	--	--	--	--	0,09	0,02	0,10	0,04
175	2464	ácido benzóico	b	0,08	0,02	0,08	0,01	0,09	0,00	0,13	0,05*	0,11	0,01*	0,09	0,01*

<sup>a</sup> IK-EM - Índices de Kovats experimentais para espectrometria de massas (DB-Wax; J&W Scientific, Folsom, Califórnia, USA).

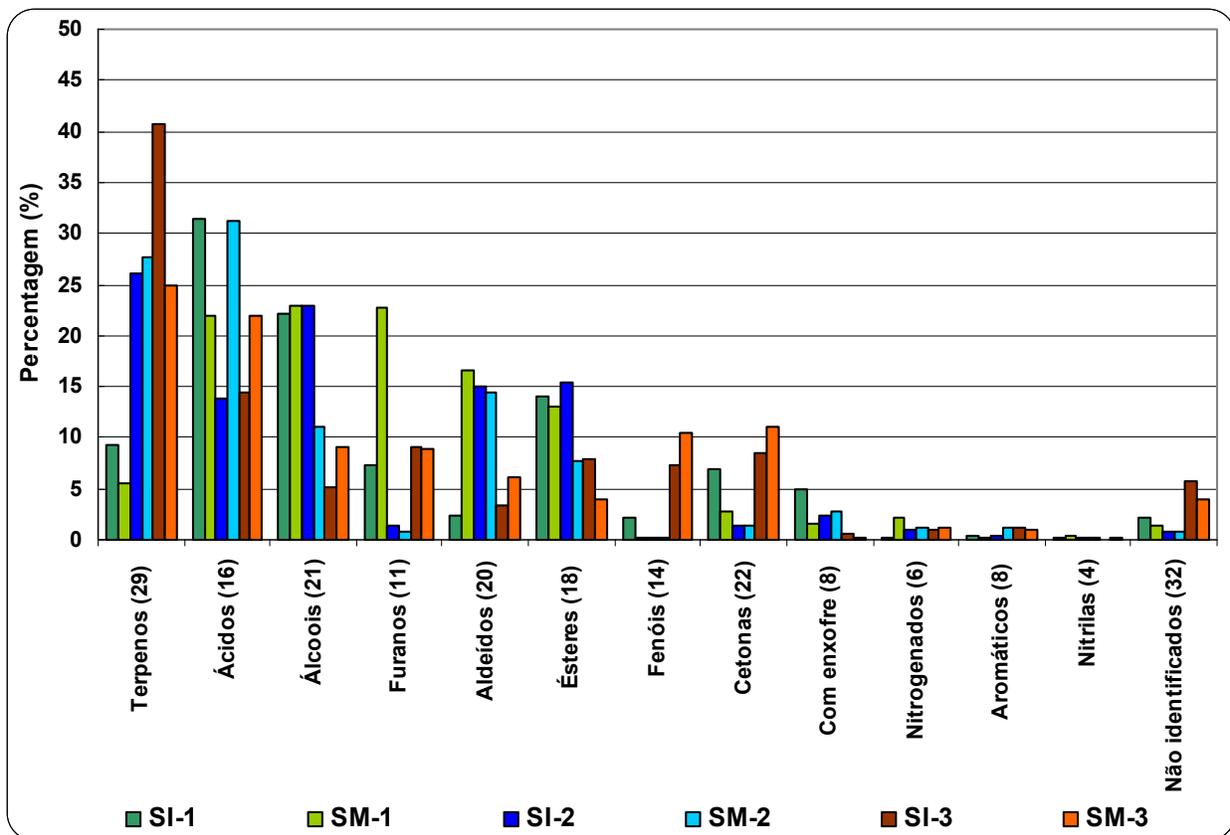
<sup>b</sup> Confiabilidade da identificação – a, espectro de massas e tempo de retenção idêntico ao padrão (positivamente identificado); b, espectro de massas e Índice de Kovats em concordância com os dados da literatura; c, espectro de massas de acordo com a biblioteca NIST 98 (tentativamente identificado).

<sup>c</sup> A - área média x10<sup>5</sup> (três lotes; n = 11).

<sup>d</sup> DV = Desvio padrão.

\* Compostos que foram detectados em apenas dois lotes; compostos que não apresentaram desvio padrão foram detectados em apenas um lote.

ni = composto não identificado.



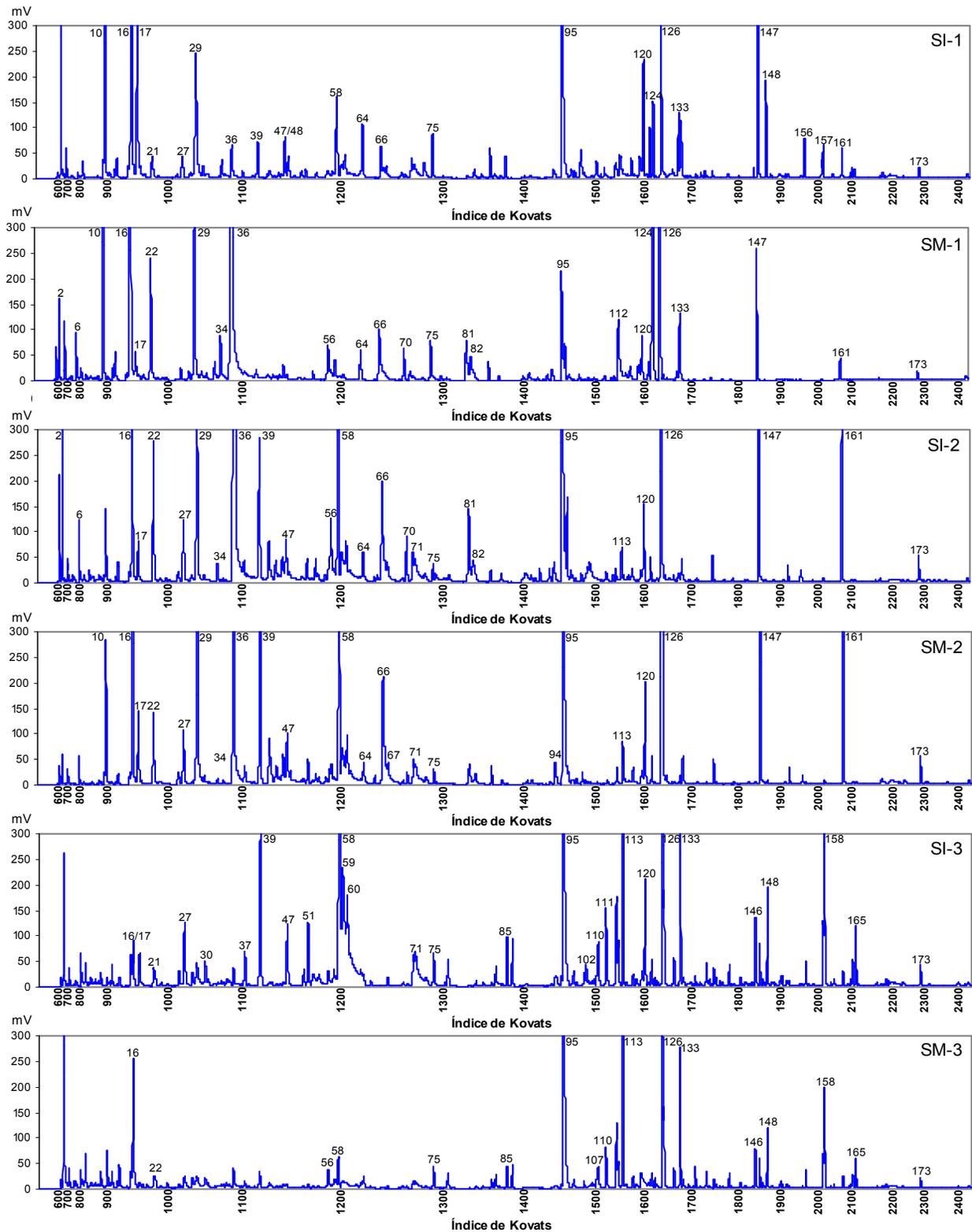
**Figura 5.1** - Percentagem relativa e o número total de compostos voláteis encontrados em cada classe química em diferentes amostras de salame.

As áreas obtidas a partir das análises efetuadas por CG-DIC em várias amostras de salame foram submetidas a uma análise exploratória multivariada, Análise de Componentes Principais (ACP). A finalidade do uso da ACP foi determinar os compostos voláteis que atuaram efetivamente na discriminação das amostras. A utilização da matriz completa dos dados forneceu uma visão distorcida, pois vários compostos foram encontrados nas amostras de apenas um fabricante e/ou tipo, assim, as demais amostras permaneceram sem observação (valor de área substituído por zero). Desse modo, uma seleção de variáveis foi realizada, e a matriz final foi composta pelas áreas de 99 compostos voláteis. Foram então excluídos os compostos que, aparentemente, não apresentaram potencial de discriminação (áreas equivalentes ou com desvios padrões elevados) e também aqueles encontrados em apenas um fabricante, como mencionado. Como exemplo do último critério, os compostos acetato de metilpropila e  $\gamma$ -valerolactona foram detectados nas amostras do fabricante 1;

propanal, 2,4-heptadienal e benzoato de etila, nas amostras do fabricante 2; assim como os compostos 3-metilfurano, propanoato e butanoato de propila, 2- e 3-metilpiridina, benzoacetaldéido, entre outros, foram detectados somente nos salames do fabricante 3 (**Tabela 5.1**). Cada tipo de amostra foi representado na matriz de dados através da área dos compostos relacionados, referentes a 11 amostras analisadas, pertencendo a três lotes diferentes. No entanto, um comportamento anômalo (*outlier*) foi observado em uma amostra do salame tipo Milano do fabricante 3 (SM3-L2A3) e, por esta razão, excluída da análise.

As **Figuras 5.3 e 5.4** ilustram respectivamente os gráficos dos escores (amostras) e dos pesos (compostos) dos dois primeiros componentes principais (CP), resultantes da ACP. Os dois primeiros componentes principais forneceram 50,8% da variância total dos dados, portanto foi possível extrair informações relevantes sobre as características da fração de voláteis das diferentes amostras de salame. O primeiro componente discriminou nitidamente as amostras SI-1, SM-1, SI-2 e SM-2 das amostras SI-3 e SM-3. As quatro primeiras foram diferenciadas, principalmente, pela presença de compostos oriundos da oxidação de lipídeos e da atividade proteolítica, como também pela presença de alguns compostos provenientes da fermentação de carboidratos (quadrantes do lado direito da **Figura 5.4**). Desta forma, a maioria dos compostos pertencentes às classes dos aldeídos, ésteres, álcoois, ácidos e cetonas alifáticas foi observadas nestes quadrantes. As outras duas amostras destacaram-se por apresentar compostos com o grupo fenol, descritos na literatura com aroma de defumado, além de algumas cetonas cíclicas e furanos (quadrantes esquerdos).

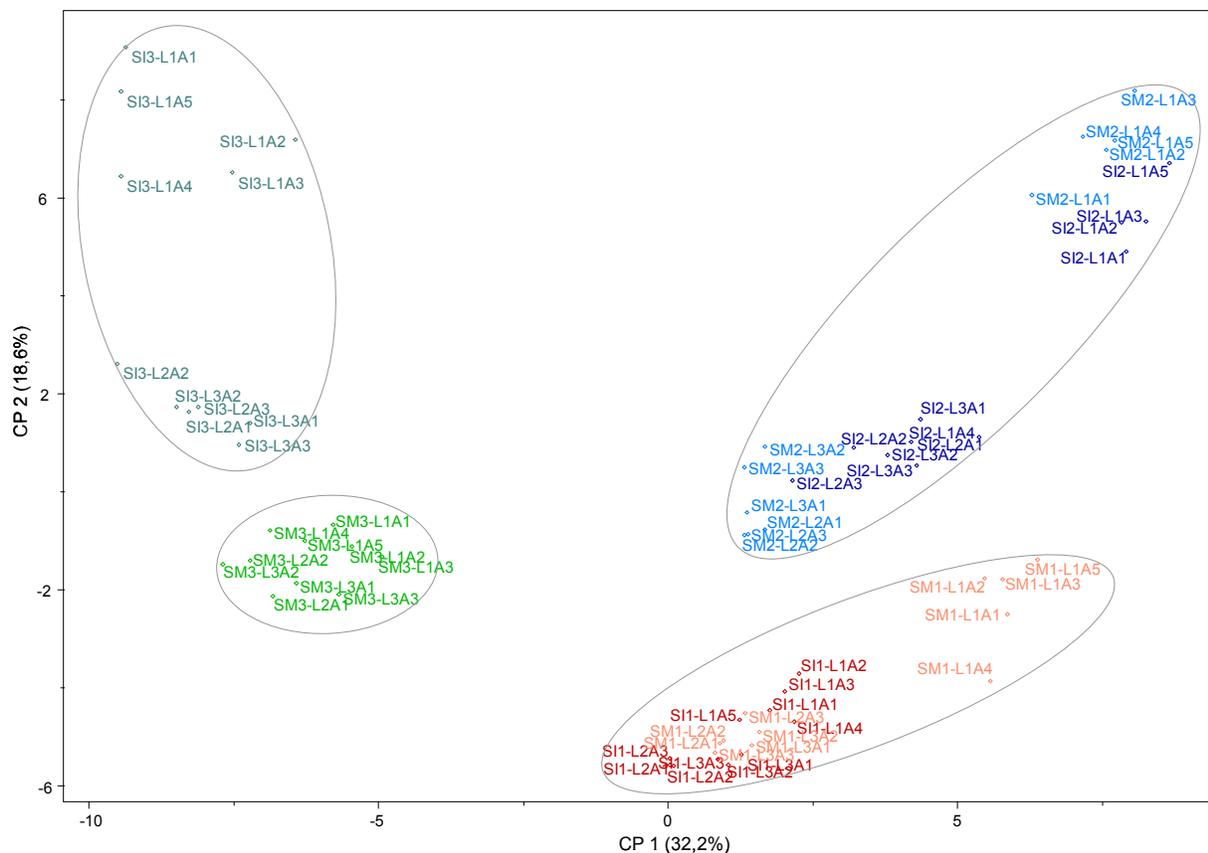
No segundo componente principal, notou-se a diferenciação das amostras de salame SM-3, SI-1 e SM-1 dos salames SI-2, SM-2 e SI-3, estas por conterem maior quantidade de terpenos, enquanto aquelas por proporcionar maior teor de alguns compostos provenientes da fermentação de carboidratos (ácido acético, (R,S)2,3-butanodiol e acetoína), além de compostos com enxofre (metionol e dialildisulfeto).



**Figura 5.2** - Cromatogramas típicos dos compostos voláteis de diferentes amostras de salame extraídos por SPME.

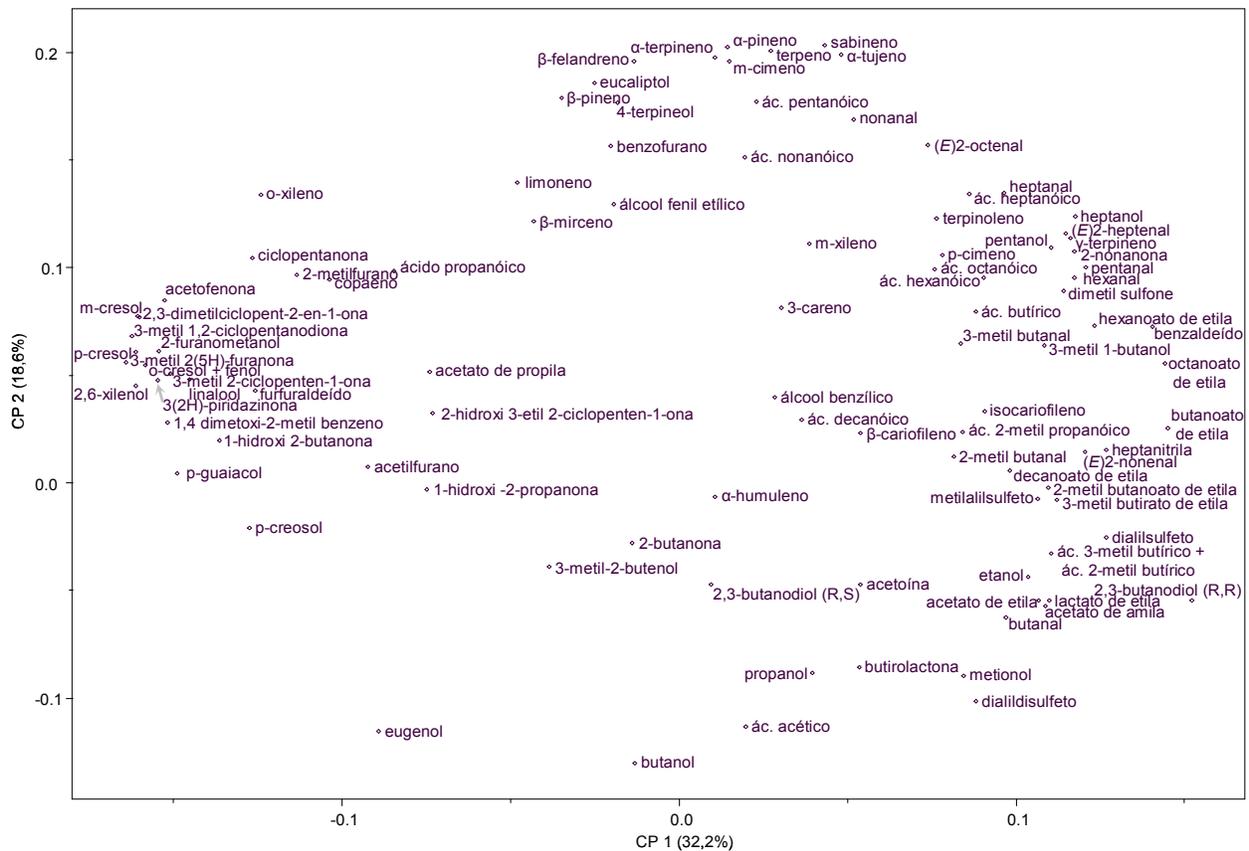
A análise multivariada mostrou que a discriminação das amostras se deu, principalmente, em relação ao fabricante e pouca diferença foi observada entre os tipos de salames, com exceção da amostras do fabricante 3 (**Figura 5.3**). No mesmo gráfico nota-se a existência de diferenças entre lotes de uma mesma amostra, devido à dispersão das repetições, excetuando-se os salames tipo Italiano do fabricante 1 e dos tipo Milano do fabricante 3. Esse fato permite afirmar que as diferenças encontradas podem ser atribuídas à variação das próprias amostras e não ao método empregado. No entanto, apesar do exposto, as amostras foram agrupadas em uma região próxima no gráfico, mostrando uma forte característica dos perfis dos compostos voláteis dos produtos. Em nenhuma outra componente principal foi possível obter informações sobre a discriminação das amostras somente pelo tipo de salame.

Os **Apêndices 4, 5 e 6** apresentam os dados médios e os respectivos desvios padrões (DP) dos compostos voláteis encontrados em cada lote de salame. Em geral, os valores de DP foram inferiores para os compostos voláteis tomados individualmente dentro de um mesmo lote, quando comparado com os respectivos DP entre lotes. Este fato foi confirmado pelo coeficiente de variação (CV) médio encontrado para os lotes (considerando as seis diferentes amostras e os três lotes de cada tipo) que foi de 30,0%. Porém, quando considerado o desvio padrão médio obtido entre os lotes das amostras, o valor subiu para 48,6%. Informação similar foi obtida quando a análise foi realizada com a técnica de *headspace* dinâmico por sucção (**Capítulo 4**). Ficou evidente que, para alguns compostos, os valores de CV excederam a 50%, e em apenas poucos casos, os CVs ultrapassaram os 100% de variação, acentuando-se na análise que considerou a variabilidade dos lotes. Os valores elevados podem ser explicados, além do erro experimental, também pelo fato de se tratar de diferentes peças de salame que foram analisadas em cada lote, as quais não necessariamente foram produzidas em uma mesma batelada. Já a elevada variação obtida entre os lotes de uma mesma amostra pode estar relacionada às matérias-primas utilizadas na fabricação dos produtos, uma vez que, os lotes foram adquiridos em épocas diferentes do ano.



**Figura 5.3** - Gráfico dos escores (amostras) dos dois primeiros componentes principais da ACP dos compostos voláteis de diferentes amostras de salames.

RUIZ *et al.* (1998) reportaram que a alta variabilidade dos compostos da fração de voláteis encontrada na análise de presunto cru por SPME, pode estar relacionada a uma baixa homogeneização da amostra, assim obtendo diferentes áreas superficiais de gordura e carne, indicando a alta complexidade da matriz. Em outro estudo, SCHMIDT & BERGER, (1998) encontraram entre as repetições de um mesmo salame, variações entre 5 e mais de 10% para alguns voláteis, e entre lotes, a variabilidade em alguns casos excedeu a 50%. No entanto, outros pesquisadores reportaram valores de CV superiores a 100%, utilizando o método de *headspace* dinâmico com dessorção térmica (HINRICHSEN & PEDERSEN, 1995; MATEO & ZUMALACARREGUI, 1996; DEMEYER *et al.*, 2000; ANSORENA *et al.*, 2001).



**Figura 5.4** - Gráfico dos pesos (compostos voláteis) dos dois primeiros componentes principais, da ACP dos compostos voláteis de diferentes amostras de salames.

### 5.3.2 - Origem dos compostos voláteis das amostras de salame

Os compostos terpênicos apresentaram elevada abundância nos salames SI-2, SM-2, SM-3 e, principalmente no SI-3, atingindo 40,7% da área total desta amostra, enquanto que nas amostras SI-1 e SM-1, estes compostos alcançaram valores inferiores a 10%. Essa classe de compostos provém, principalmente, dos condimentos inseridos nas formulações de salame, sendo o principal deles a pimenta (*Piper nigrum*) (ORDÓÑEZ *et al.*, 1999). No entanto, traços de alguns terpenos podem resultar da alimentação dos bovinos (SCHMIDT & BERGER, 1998). SUNESEN *et al.* (2001) observaram uma alta covariância entre a concentração dos compostos terpênicos encontrados no salame e os originalmente presentes na pimenta. As amostras SI-2, SM-2 e SI-3 apresentaram elevadas quantidades dos compostos limoneno, sabineno, 3-careno, β- e α-felandreno, β-mirceno, α- e β-pineno, α-tujeno, α-terpineno, eucaliptol, m- e p-cimeno. Esses compostos têm sido freqüentemente identificados em salame

(VIALLO *et al.*, 1996; SCHMIDT & BERGER, 1998; MEYNIER *et al.*, 1999; EDWARDS *et al.*, 1999; SUNESEN *et al.*, 2001). No entanto, apresentam baixa importância odorífera, com exceção do linalol, que proporciona elevado impacto odorífero (SCHMIDT & BERGER, 1998).

As amostras do fabricante 3 apresentaram uma quantidade bastante superior de linalol quando comparado com as demais amostras, além de possuir outros terpenos que não foram detectados nos demais salames, como acetato de bornila, acetato de dihidrocarveol e acetato de terpineol (tentativamente identificados). Além disso, nessas mesmas amostras, não foi encontrado o composto  $\delta$ -elemeno. Porém, o 4-terpineol e eugenol não foram detectados nos salames dos fabricantes 1 e 2, respectivamente.

Oito compostos com enxofre foram detectados nas amostras de salame, dentre eles, o metilalilsulfeto em maior abundância, além do dimetilsulfeto, os quais foram detectados em todos os salames. O metanotiol também foi encontrado em todas as amostras, porém em pequena quantidade. Segundo DAINTY & MACKAY (1992), citado por HERRANZ *et al.* (2005), este composto é um precursor de outros compostos com enxofre e apresenta alto impacto odorífero, assim, quando encontrado em altas concentrações, pode ser considerado um *off-flavor*. Os compostos dialilsulfeto, dialildisulfeto e metionol foram encontrados apenas nas amostras dos fabricantes 1 e 2. O composto metilalildisulfeto foi detectado somente nas amostras do fabricante 1, porém, nas demais amostras, este sulfeto co-eluiu com o terpinoleno. Um composto tentativamente identificado como dimetilsulfona foi encontrado em pequenas quantidades nos salames do fabricante 2 e nos do Tipo Italiano do fabricante 1.

A adição de alho *in natura* ou em pó (*Allium sativum*) como condimento ao salame é a principal fonte de vários compostos com enxofre, conforme relatado previamente por MATEO & ZUMALACÁRREGUI (1996). No entanto, esses compostos também podem ser formados a partir da metionina, que é convertida a metanotiol através de uma reação de transaminação, seguida por descarboxilação e provavelmente, uma subsequente conversão enzimática ou uma desaminação e demetilação (SMIT *et al.*, 2000). Os compostos com enxofre foram correlacionados positivamente com o aroma de maturado e curado do produto (STAHNKE *et al.*, 2002), além de apresentar elevado impacto odorífero (SCHMIDT & BERGER, 1998).

Os compostos pertencentes às classes dos aldeídos, álcoois, ácidos, nitrilas e metil cetonas, todos constituídos de estrutura alifática (saturadas e insaturadas), são originados nos produtos cárneos a partir da oxidação de lipídeos (GROSCH, 1982). As amostras do fabricante 2, seguidas pelas do fabricante 1, apresentaram maior abundância dos compostos provindos desta origem. Assim, na ACP, essa informação ficou evidente (**Figuras 5.3 e 5.4**), pois essas amostras alocaram-se nos mesmos quadrantes dos aldeídos alifáticos saturados (C5-C9) e insaturados ((*E*)2-heptenal, (*E*)2-octenal e (*E*)2-nonenal), além de alguns álcoois (C5-C7), ácidos (ácidos butanóico, hexanóico, heptanóico e octanóico), nitrila (heptanonitrila) e cetona (2-nonanona). Outros compostos dessas classes também foram encontrados nas amostras, mas não contribuíram de forma efetiva para a discriminação entre elas, e, portanto, foram excluídos da ACP. Os compostos butanal, 2-pentenal e ácido nonanóico foram detectados somente nos salames tipos Italiano e Milano dos fabricantes 1 e 2, assim como os ácidos 2- e 3-butenóico e 2-etilhexanóico (tentativamente identificados) foram encontrados somente nos salames do fabricante 3.

Os substratos para formação dos compostos da oxidação lipídica são os ácidos graxos livres, os quais, por sua vez, são originados a partir da ação de enzimas endógenas presentes na carne ou pela ação de lipases microbianas nos triglicerídeos e fosfolipídeos da gordura suína. Através da auto-oxidação e  $\beta$ -oxidação microbiana, têm-se como produto os aldeídos, os quais são reduzidos aos correspondentes álcoois, pela álcool desidrogenase (SHAHIDI, 1994). As alquil-nitrilas são supostamente formadas a partir da reação dos aldeídos, durante a oxidação de lipídeos, envolvendo o nitrito (MOTTRAM *et al.*, 1984). As cetonas metílicas são produtos da  $\beta$ -oxidação microbiana de ácidos graxos saturados, por  $\beta$ -ceto descaboxilação do ácido (GROSCH, 1982). SUSENEN *et al.* (2001) observaram um aumento marcante das cetonas metílicas, especialmente na etapa final da maturação.

Os compostos com o anel furano também são tipicamente formados pela auto-oxidação lipídica, porém, podem ter outras origens, como o catabolismo microbiano de glicose, aminoácidos e lipídeos (BELITZ & GROSCH, 1999). Nas amostras, os compostos pertencentes a essa classe foram predominantemente encontrados nos salames do fabricante 3 ou então somente nestas amostras, como 2- e 3-metilfurano, 2,4-dimetilfurano, benzofurano, acetilfurano, 2-propionilfurano, 2-furanometanol, 3-metil-

2(5H) furanona. A presença desta classe nos salames desse fabricante sugere que estes furanos possivelmente foram provenientes da condimentação, já que a oxidação de lipídeos nessa amostra foi branda. As amostras do fabricante 1 apresentaram uma elevada quantidade de butirolactona e  $\gamma$ -valerolactona, as quais são originadas pela desidratação e ciclização de  $\gamma$ -hidroxi-ácidos (DUFOSSÉ *et al.*, 1994, citado por VIALLON *et al.*, 1996).

O hexanal é um típico produto da oxidação do ácido linoléico, assim como octanal e nonanal são produtos da oxidação do ácido oléico (ORDÓÑEZ *et al.*, 1999). Segundo BRUNTON *et al.* (2000), a quantidade de hexanal está altamente correlacionada com o estado de oxidação da carne de peru cozida, inclusive mostrando excelente correlação entre o teor de hexanal e o método de referência (TBARS). Esse aldeído foi mais abundante nas amostras dos fabricantes 1 e 2, o que indicou um maior grau de oxidação lipídica, nessas amostras. Esse fato foi confirmado também pela maior quantidade de outros compostos da mesma origem.

Tem sido alvo de investigação por muitos pesquisadores, o emprego de microrganismos (*Staphylococcus*) que apresentam um potencial particular para reduzir os níveis de oxidação lipídica através do consumo do oxigênio difuso na matriz cárnea, devido à produção de enzimas, tais como catalase e superóxido dismutase (STAHNKE, 1994; MONTEL *et al.*, 1998; TALON *et al.*, 2000; BARRIERE *et al.*, 2001). Aliada a essa propriedade, está também a habilidade desses microrganismos em transformar os aldeídos em compostos desejáveis para o aroma do produto, como álcoois, ácidos, ésteres e cetonas metílicas, além de produzir enzimas que atuam na degradação de peptídeos e aminoácidos, originando compostos voláteis de impacto relevante, agregando ao aroma elevada qualidade sensorial (STAHNKE, 1994; MONTEL *et al.*, 1996; BRUNA *et al.*, 2003; TJENER *et al.*, 2003; HERRANZ *et al.*, 2005; MARCO *et al.*, 2007).

Compostos originados do catabolismo de aminoácidos de cadeia ramificada foram detectados nas amostras analisadas, como 2-metilpropanal, 3-metilbutanal e 2-metilbutanal, gerados a partir da valina, leucina e isoleucina, respectivamente, bem como os recíprocos álcoois e ácidos encontrados, de forma geral, em maior quantidade nas amostras dos fabricantes 1 e 2 (**Figuras 5.3 e 5.4**). Os aldeídos dessa origem têm sido descritos por muitos pesquisadores como os responsáveis pelo aroma de produtos

cárneos curados (CARERI *et al.*, 1993; STAHNKE, 1995b; BRUNA *et al.*, 2000; SONDERGAARD & STAHNKE, 2002). Em estudos anteriores, salames inoculados com *S. carnosus* e/ou *S. xylosus* apresentaram elevadas concentrações de 2- e 3-metilbutanal e seus respectivos ácidos (BERDAGUÉ *et al.*, 1993; MONTEL *et al.*, 1996) e álcoois (STAHNKE, 1999). HERRANZ *et al.* (2005) obtiveram quantidades 4 a 6 vezes maiores de compostos derivados dos aminoácidos de cadeia ramificada entre (2- e 3-metilbutanol, 2-metilpropanal, 2-metilbutanal) e 7 a 9 vezes mais (3-metilbutanal) do que o controle, em experimentos adicionados de aminoácidos livres.

Os álcoois 3-metil-3-buten-1-ol e 3-metil-2-buten-1-ol foram detectados nas amostras de salame. Segundo STAHNKE (1999) estes compostos se originam, supostamente, pela degradação da leucina. O 3-metil-2-buten-1-ol também foi tentativamente identificado em salame por SCHMIDT & BERGER (1998), assim como o 3-metil-3-buten-1-ol foi detectado em presunto cru por BARBIERI *et al.* (1992).

Dentre os voláteis detectados dessa origem, o 3-metilbutanol e ácido 3-metilbutanóico (co-eluído com 2-metilbutanóico) apresentaram a maior abundância quantitativa nos salames. Na **Figura 5.4** observou-se uma boa correlação entre os produtos da degradação de aminoácidos de cadeia ramificada, posicionando-se ao lado direito e próximos no gráfico, por exemplo, 3-metilbutanal, 3-metilbutanol, 3-metilbutanoato de etila e ácido 3-metilbutanóico.

Os compostos aromáticos benzaldeído, fenilacetaldéido (co-eluiu com o decanoato de etila nas amostras dos fabricantes 1 e 2), álcoois benzílico e feniletílico, além da acetofenona, foram detectados em todos os salames, e provêm da degradação microbiana de aminoácidos aromáticos, como a fenilalanina (BERDAGUÉ *et al.*, 1991; STAHNKE, 1999; SONDERGAARD & STAHNKE, 2002).

As bactérias lácticas apresentam uma influência relevante na formação do sabor dos salames, através da fermentação de carboidratos, produzindo principalmente o ácido láctico, responsável pelo gosto ácido. Por outro lado, sobre certas condições do processo de fabricação, essas bactérias podem mudar a sua rota metabólica, produzindo como produto os ácidos acético, propanóico e butanóico (os dois últimos também são formados a partir da degradação de lipídeos), etanol, acetoina (3-hidroxi-2-butanona), acetaldeído, 2,3-butanodiol, acetona, 2-propanol, entre outros (JESSEN, 1995; STAHNKE, 1999; DEMEYER, 2004). Esses compostos foram detectados em

todas as amostras de salame, com exceção dos compostos (R,R)2,3-butanodiol e (R,S)2,3-butanodiol, que não foram detectados nos salames SI-3 e SM-2, respectivamente. Os compostos ácido acético (vinagre), ácido propanóico e butanóico (queijo e suor), acetofina (manteiga) são componentes essenciais e contribuem, de uma forma geral, para o aroma de maturado (SCHMIDT & BERGER, 1998; MARCO *et al.*, 2007).

Os ésteres, por apresentarem baixos valores de *threshold*, determinam uma pronunciada importância para o aroma final de salames (STAHNKE, 1994; STAHNKE, 1995b; MEYNIER *et al.*, 1999), adicionando notas frutais e mascarando o aroma de ranço no produto (STAHNKE, 1994). Os ésteres etílicos de cadeia linear (C4, C6, C8 e C10) e o lactato de etila são originados da esterificação microbiana de ácidos (catabolismo de carboidratos e lipídeos) com etanol, pela atividade de esterases (carboxilesterases e arilesterases) (MOLIMARD & SPINLER, 1996). Além destes compostos, outros ésteres etílicos, derivados de ácidos de cadeia ramificada (2-metilpropanoato de etila, 2- e 3-metilbutanoato de etila) caracterizaram majoritariamente os salames dos fabricantes 1 e 2. O benzoato de etila foi detectado nas amostras do fabricante 2.

Alguns ésteres de acetato foram detectados nos salames, assim como os de cadeia linear (C1-C5) e, além destes, um de cadeia ramificada, o acetato de metilpropila (SI-1). Supostamente, estes compostos são formados pela ação enzimática dos microrganismos adicionados (*Micrococcus*), a partir do ácido acético e o respectivo álcool (STAHNKE, 1994).

Nos salames SI e SM-3 foram identificados os ésteres propanoato de propila e butanoato de propila, apresentando o primeiro éster elevada quantidade.

A **Figura 5.4** mostra uma clara correlação positiva entre os ésteres e os seus referentes precursores, provenientes da oxidação de lipídeos e degradação de aminoácidos (aldeído, álcool e ácido), como por exemplo, o ácido hexanóico e o hexanoato de etila. Em outros estudos, os pesquisadores também reportaram essa informação (STAHNKE, 1995; MONTEL *et al.*, 1996).

Compostos aromáticos, como tolueno, etilbenzeno, estireno, o-, m- e p-xileno, além de 1,2-dimetoxibenzeno e 1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno, também foram detectados nas amostras de salame. Com exceção dos dois últimos, esses compostos

freqüentemente são relatados em produtos cárneos fermentados, e já estão contidos na matéria-prima, devido à alimentação dos animais (bovinos), conforme relatado por VIALLO *et al.* (1996).

Os compostos com o grupo funcional fenol, como guaiacol, m- e p-creosol, possuem aroma de defumado e apresentam baixo valor de *threshold* (HOLLENBECK, 1994). No presente estudo, quatorze compostos fenóis foram detectados, sendo eles p-guaiacol, p-creosol, fenol, p-, o- e m-cresol, 3-etilfenol e siringol, além dos seis isômeros do xilenol. Dentre os compostos mencionados, todos foram detectados somente ou então em maior quantidade nos salames Tipo Italiano e Milano do fabricante 3 (**Figura 5.4**), indicando assim que estes apresentaram uma característica particular de defumado. Os fenóis decorrem do processo de defumação ou da adição de aroma de fumaça (HOLLENBECK, 1994) e são freqüentemente relatados em salame (JOHANSSON *et al.*, 1994; MATEO & ZUMALACARREGUI, 1996; SCHMIDT & BERGER, 1998; ANSORENA *et al.*, 2001).

Algumas cetonas cíclicas também foram identificadas nas amostras de salame, assim como ciclopentanona, ciclohexanona, 2-ciclohexen-1-ona, 3-metilciclopentanona, 2-metil-2-ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetilciclopent-2-en-1-ona, 3-etilciclopent-2-en-1-ona, 2-hidroxi-3-etil-2-ciclopenten-1-ona, 3-metil-1,2-ciclopentanodiona e 3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona (**Tabela 5.1**). Estes compostos, com exceção da ciclohexanona, caracterizaram marcantemente as amostras do fabricante 3 (**Figura 5.4**). Cetonas cíclicas já foram previamente reportadas em salames (JOHANSSON *et al.*, 1994; SCHMIDT & BERGER, 1998). A origem destes compostos foi atribuída ao processo de defumação, uma vez que foram detectados em salames do norte europeu, os quais são submetidos à etapa de defumação (MATEO & ZUMALACARREGUI, 1996; VAN OPSTAELE & DIRINCK, 1999; STAHNKE *et al.*, 1999).

Alguns compostos com o hetero-elemento nitrogênio foram detectados nas amostras de salame (**Tabela 5.1**), como pirazina, 2,6-dimetilpirazina, piridina, 2- e 3-metilpiridina. Estes compostos resultam das reações de Maillard, a qual envolve componentes originados do catabolismo de carboidratos, lipídeos e aminoácidos VIALLO *et al.* (1996). No entanto, as condições de temperatura e atividade de água do salame não favorecem a formação desses compostos. Dessa forma, a explicação mais

coerente para a presença desses compostos seria pela adição de condimentos ou leite em pó, este freqüentemente adicionado a salames brasileiros. STAHNKE (1995b) alude que isômeros de dimetilpirazina podem ser importantes para o aroma de salame.

Comparando os resultados obtidos através da técnica de SPME com aqueles obtidos por *headspace* dinâmico por sucção (HD) (**Capítulo 4**), notou-se uma grande influência da técnica empregada no perfil dos compostos voláteis. A SPME mostrou maior eficiência na recuperação de determinadas classes de compostos, principalmente as mais polares. Obviamente, isso é explicado pelo fato de que na SPME os voláteis foram dessorvidos termicamente, enquanto que no método de HD, esses compostos foram eluídos com solvente, desfavorecendo a dessorção de constituintes polares. Essa informação pode ser visualizada facilmente, quando comparadas as áreas relativas das classes químicas de voláteis (**Figura 4.1 - Capítulo 4** e **Figura 5.1**). Assim, nota-se que algumas classes, relatadas como sendo importantes para o aroma característico do produto, apresentaram maiores áreas relativas médias, quando empregando a técnica de SPME. Essa técnica, portanto, foi considerada mais sensível, pois além de apresentar um maior número de compostos em cada classe (com exceção dos terpenos e nitrilas), também obteve para os ácidos, compostos nitrogenados, furanos, fenóis, sulfetos, cetonas, aldeídos, ésteres, alcoóis e aromáticos as maiores áreas absolutas (média das amostras), sendo 68,6, 23,2, 19,3, 5,8, 5,3, 2,9, 2,4, 1,9, 1,4 e 1,4 vezes maiores do que a técnica de HD, respectivamente. Além da seletividade do solvente, deve ser considerado que, simultaneamente à eluição, ocorreu uma diluição dos voláteis no método de HD e, portanto, era esperado áreas absolutas menores para este método. Entretanto, para a técnica HD, a classe dos terpenos foi majoritária em área relativa e em valores de áreas absolutas (2,14 vezes maior). Essa diferença entre as áreas absolutas das classes de voláteis certamente influenciou no maior valor de intensidade máxima de aroma de salame obtido pelo método de SPME (7,15; **Capítulo 3**), enquanto que para o método de HD foi de 6,36 (Capítulo 2).

Contudo, algumas vantagens e desvantagens podem ser mencionadas a respeito dos métodos. O método de SPME foi mais sensível, requereu menor tempo para a análise de uma amostra e forneceu maior representatividade sensorial do que o método de HD. Já o HD emprega um sistema barato e fácil de ser reproduzido. Entretanto, quando se pretende ainda analisar a importância odorífera dos voláteis presentes na

amostra e identificá-los, o método de SPME apresenta uma grande desvantagem, pois para cada análise deve-se realizar uma extração, enquanto que para o HD, os mesmos isolados podem ser submetidos a todas as análises (CG-DIC, CG-MS e CG-O).

Por outro lado, a comparação das análises multivariadas realizadas com as matrizes de dados dos componentes voláteis de cada técnica, SPME (**Figuras 5.3 e 5.4**) e HD (**Figuras 4.3 e 4.4 - Capítulo 4**), permitiu afirmar que ambas discriminaram de forma eficaz e similar as amostras de salame por fabricante. Nos dois casos, os grupos de voláteis, de acordo com sua origem, caracterizaram as mesmas amostras. Desta maneira, os dados obtidos por ambas as técnicas de isolamento podem ser considerados complementares na busca dos constituintes relevantes ao aroma de cada produto.

#### **5.4 - CONCLUSÕES**

Com o emprego do método de SPME, obteve-se um grande número de compostos voláteis, dos quais vários contribuíram fortemente para o discernimento das amostras de salame. Esta pesquisa sobretudo mostrou que não existiram compostos voláteis que permitissem determinar um padrão de identidade para os aromas dos salames tipos Italiano e Milano, independentemente do fabricante. Assim, os três fabricantes determinaram características distintas na composição dos voláteis, as quais certamente devem estar relacionadas a diferentes tecnologias do processo de fabricação e a culturas *starter*, bem como às características das matérias-primas, ingredientes e condimentação. Os resultados revelaram que as amostras dos fabricantes 1 e 2 foram caracterizadas pela maior proporção de compostos advindos do catabolismo de carboidratos, proteínas e lipídeos, bem como da auto-oxidação de lipídeos, enquanto que os salames do fabricante 3 apresentaram majoritariamente compostos originados da defumação ou aroma de fumaça. Essas diferenças devem refletir diretamente no aroma/sabor das amostras analisadas, portanto, deve ser estudado como isso é projetado na aceitação do produto pelo consumidor brasileiro.

## 5.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACREE, T. E.; HEINRICH, A. Flavornet and human odor space, Gas chromatography - olfactometry (GC-O) of natural products, em <http://flavornet.org/flavornet.html>, acessado em 05 de agosto de 2006.
- ANSORENA, D.; GIMENO, O.; ASTIASARÁN, I.; BELLO, J. Analysis of volatile compounds by GC-MS of a dry fermented sausage: chorizo de Pamplona. **Food Res. Int.**, 34: 67-75, 2001.
- BARRIERI, C.; CENTENO, D.; LEBERT, A.; LEROY-SETRIN, S.; BERDAGUÉ, J. L.; TALON, R. Roles of superoxide dismutase and catalase of *Staphylococcus xylosus* in the inhibition of linoleic acid oxidation. **FEMS Microb. Let.** 201: 181-185, 2001.
- BELITZ, H.; GROSCH, W. Food Chemistry., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999.
- BERDAGUÉ, J. L.; DENOYER, C.; LE QUÉRÉ, J. L.; SEMON, E. Volatile components of dry-cured ham. **J. Agric. Food Chem.**, 39: 1257-1261, 1991.
- BERDAGUÉ, J. L.; MONTEIL, P.; MONTEL, M. C.; TALON, R. Effect of starter cultures on the formation of flavor compounds in dry sausage. **Meat Sci.**, 32: 275-287, 1993.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Anexo XII - Regulamento técnico de identidade e qualidade do salame, Instrução Normativa n.º 22, de 31 de julho de 2000. Brasília: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 2000.
- BRUNA, J. M.; FERNÁNDEZ, M.; HIERRO, E. M.; ORDÓÑEZ, J. A.; DE LA HOZ, L. Combined use of pronase E and a fungal extract (*penicillium aurantiogriseum*) to potentiate the sensory characteristics of dry fermented sausages. **Meat Sci.**, 54: 135-145, 2000.
- BRUNA, J. M.; HIERRO, E. M.; DE LA HOZ, L.; MOTTRAM, D. S.; FERNÁNDEZ, M.; ORDÓÑEZ, J. A. Changes in selected biochemical and sensory parameters as affected by the superficial inoculation of *Penicillium camemberti* on dry fermented sausages. **Int. J. Food Microbiol.**, 85: 111-125, 2003.
- BRUNTON, N. P.; CRONIN, D. A.; MONAHAN, F. J.; DURCAN, R. A comparison of solid-phase (SPME) fibres for measurement of hexanal and pentanal in cooked turkey. **Food Chem.**, 68: 339-345, 2000.
- CAMPOS, R. M. L.; HIERRO, E.; ORDÓÑEZ, J. A.; BERTOL, T. M.; TERRA, N. N.; DE LA HOZ, L. Fatty acid and volatile compounds from salami manufactured with yerba

- mate (*Ilex paraguariensis*) extract and pork back fat and meat from pigs fed on diets with partial replacement of maize with rice bran. **Food Chem.**, 4: 1159-1167, 2007.
- CARERI, M.; MANGIA, A.; BARBIERI, G.; BOLZONI, L.; VIRGILI, R.; PAROLARI, G. Sensory property relationships to chemical data of Italian-type dry-cured ham. **J. Food Sci.**, 58: 968-972, 1993.
- DEMEYER, D.; RAEMAEEKERS, M. RIZZO, A.; HOLCK, A.; DE SMEDT, A.; TEN BRINK, B.; HAGEN, B.; MONTEL, C.; ZANARDI, E.; MURBREKK, E.; LEROY, F.; VANDENDRIESSCHE, F.; LORENTSE, K.; VENENA, K.; SUNESEN, L.; STAHNKE, L.; DE VUYST, L.; TALON, R.; CHIZZOLINI, R.; EEROLA, S.; Control of bioflavour and safety in fermented sausages: first results of a European project. **Food Res. Inter.**, 33: 171-180, 2000.
- DEMEYER, D. **Meat fermentation: principles and applications.** In *Handbook of food and beverage fermentation technology*; HUI, Y. H.; MEUNIER-GODDIK, L.; HANSEN A. S.; JOSEPHSEN, J.; NIP, W.; STANFIELD, P. S.; TOLDRÁ, F., (Eds.); Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004.
- DIRINCK, P.; VAN OPSTAELE, F.; VANDENDRIESSCHE, F. Flavour differences between Northern and Southern European cured hams. **Food Chem.**, 59: 511-521, 1997.
- EDWARDS, R. A.; ORDÓÑEZ, J. A.; DAINITY, R. H.; HIERRO, E. M.; DE LA HOZ, L. Characterization of the headspace volatile compounds of selected Spanish dry fermented sausages. **Food Chem.**, 64: 461-465, 1999.
- EL-SAYED, A. M. The Pherobase, em [www.pherobase.com/database/kovats/kovats-index.php](http://www.pherobase.com/database/kovats/kovats-index.php), acessado em 08 de outubro de 2006.
- GROSCH, W. **Lipid degradation products and flavor.** In: Food Flavors, part A. Introduction.; MORTON I. D. & MCLEOD, A. J., Eds., Inc.: Amsterdam, Elsevier, 325-398, 1982.
- HERRANZ, H.; DE LA HOZ, L.; HIERRO, E.; FERNÁNDEZ, M.; ORDÓÑEZ, J. A. Improvement of the sensory properties of dry-fermented sausages by the addition of free amino acids. **Food Chem.**, 91: 673-682, 2005.
- HINRICHSEN, L. L.; PEDERSEN, S. Relationship among flavor, volatile compounds, chemical changes, and microflora in Italian-type dry-cured ham during processing. **J. Agric. Food Chem.**, 43: 2932-2940, 1995.

- HOLLENBECK, C. M. **Contribution of smoke flavourings to processed meats.** In: Shahidi F. (ed.), *Flavour of Meat and Meat Products*. London: Blackie Academic and Professional, 199-209, 1994.
- JENNINGS, W.; SHIBAMOTO, T. **Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography.** NY: Academic Press, 1980.
- JOHANSSON, G.; BERDAGUÉ, J. L.; LARSSON, M.; TRAN, N.; BORCH, E. Lipolysis, proteolysis and formation of volatile components during ripening of a fermented sausage with *Pedococcus pentosaceus* and *Staphylococcus xylosus* as starter cultures. **Meat Sci.**, 38: 203-218, 1994.
- MARCO, A.; NAVARRO, J. L.; FLORES, M. Volatile compounds of dry sausages as affected by solid-phase microextraction (SPME). **Food Chem.**, 84: 633-641, 2004.
- MARCO, A.; NAVARRO, J. L.; FLORES, M. Quantitation of selected odor-active constituents in dry fermented sausages prepared with different curing salts. **J. Agric. Food Chem.**, 55: 3058-3065, 2007.
- MATEO, J.; ZUMALACÁRREGUI, J. M. Volatile compounds in chorizo and their changes during ripening. **Meat Sci.**, 44: 244-273, 1996.
- MEYNIER, A.; NOVELLI, E.; CHIZZOLINI, R.; ZANARDI, E.; GANDEMER, G. Volatile compounds of commercial Milano salami, **Meat Sci.**, 51: 175-183, 1999.
- MOLIMARD, P.; SPINLER, H. E. Compounds involved in the flavor of surface mold-ripened cheeses: origins and properties. **J. Dairy Sci.**, 79: 169-184, 1996.
- MONTEL, M. C.; REITZ, J.; TALON, R.; BERDAGUÉ, J. L.; ROUSSET-AKRIM, S. Biochemical activities of *Micrococcaceae* and their effects on the aromatic profiles and odours of a dry sausage model. **Food Microbiol.**, 13: 489-499, 1996.
- MONTEL, M. C.; MASSON, F.; TALON, R. Bacterial role in flavour development **Meat Sci.**, 49: 111-123, 1998.
- MOTTRAM, D. S. Organic nitrates and nitriles in the volatiles of cooked pork. **J. Agric. Food Chem.**, 32: 343-345, 1984.
- MOTTRAM, D. S.; CROFT, S. E.; PATTERSON, R. L. Volatile components of cured and uncured pork: the role of nitrite and the formation of nitrogen compounds. **J. Agric. Food Chem.**, 35: 233-239, 1984.

- ORDÓÑEZ, J. A.; HIERRO, E. M.; BRUNA, J. M.; DE LA HOZ, L. Changes in the components of dry-fermented sausages during ripening. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, 3: 329-367, 1999.
- TALON, R.; LEROY-SÉTRIN, S.; FADDA, S. **Dry fermented sausages. In Handbook of food and beverage fermentation technology.** HUI, Y. H.; MEUNIER-GODDIK, L.; HANSEN A. S.; JOSEPHSEN, J.; NIP, W.; STANFIELD, P. S.; TOLDRÁ, F., (Eds.); Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004.
- PIROUETTE - Version 3.11, Infometrix, Inc. Woodinville, WA, 2003.
- SCHMIDT, S.; BERGER, R. G. Aroma compounds in fermented sausages of different origins. **Lebensm.-Wiss Technol.**, 31: 559-567, 1998.
- SHAHIDI, F. **Assessment of lipid oxidation and off-flavour development in meat and meat products.** In: Flavor of meat and meat products. London: Blackie Academic & Professional, 247-266, 1994.
- SMIT, G.; VERHEUL, A.; VAN KRANENBURG, R.; AYAD, E.; SIEZEN, R.; ENGELS, W. Cheese flavour development by enzymatic conversions of peptides and amino acids. **Food Res. Int.**, 33:153-160, 2000.
- SONDERGAARD, A. K.; STAHNKE, L. H. Growth and aroma production by *Staphylococcus xylosum*, *S. carnosus* and *S. equorum* – a comparative study in model systems. **Int. J. Food Microbiol.**, 75: 99-109, 2002.
- SUNESSEN, L. O.; DORIGONI, V.; ZANARDI, E.; STAHNKE, L. H. Volatile compounds released during in Italian dried sausage. **Meat Sci.**, 58: 93-97, 2001.
- STAHNKE, L. H. Aroma components from dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosum*. **Meat Sci.**, 38: 39-53, 1994.
- STAHNKE, L. H. Dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosum* at different temperatures and with different ingredient levels – II. Volatile Compounds. **Meat Sci.**, 41: 193-209, 1995a.
- STAHNKE, L. H. Dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosum* at different temperatures and with different ingredient levels – III. Sensory evaluation. **Meat Sci.**, 41: 211-223, 1995b.
- STAHNKE, L. H. Volatile produced by *Staphylococcus xylosum* and *Staphylococcus carnosus* during growth in sausage minces. Part I. Collection and identification. **Lebensm.-Wiss. Technol.**, 32: 357-364, 1999.

- STAHNKE, L.H.; SUNESEN, L.O; SMEDT, A. **Sensory characteristics of European dried fermented sausages and the correlation to volatile profile**. Proceeding part II In: Thirteenth Forum for Applied Biotechnology, ed. Med. Fac. Landbouw. Univ. Gent, 559-566, 1999.
- STAHNKE, L. H.; HOLCK, A.; JENSEN, A.; NILSEN, A.; ZANARDI, E. Maturity acceleration by *Staphylococcus carnosus* in fermented sausage – relationship between maturity and flavor compounds. **J. Food Sci.**, 67: 1914-1921, 2002.
- TALON, R.; WALTER, D.; MONTEL, M. C. Growth and effect of staphylococci and lactic acid bacteria on unsaturated free fatty acids. **Meat Sci.**, 54: 41-47, 2000.
- TERRA, A. B. M.; FRIES, L. L. M.; TERRA, N. N. **Particularidades na fabricação de salame**. São Paulo, Ed. Livraria Varela, p. 152, 2004.
- TJENER, K.; STAHNKE, L. H.; ANDERSEN, L.; MARTINUSSEN, J. A fermented meat model system for studies of microbial aroma formation. **Meat Sci.**, 66: 211-218, 2003.
- TJENER, K.; STAHNKE, L. H.; ANDERSEN, L.; MARTINUSSEN, J. Growth and production of volatiles by *Staphylococcus carnosus* in dry sausages: influence on inoculation level and ripening time. **Meat Sci.**, 67: 447-452, 2004.
- VAN OPSTAELE, F.; DIRINCK, P. **Volatile composition of fermented products (dry-cured hams and dry sausages)**. Proceeding part II In: Thirteenth Forum for Applied Biotechnology, ed. Med. Fac. Landbouw. Univ. Gent, 551-558, 1999.
- VIALON, C.; BERDAGUÉ, J. L.; MONTEL, M. C.; TALON, R.; MARTIN, J. F.; KONDOYAN, N.; DENOYER, C. The effect of stage of ripening and packaging on volatile content and flavour of dry sausage. **Food Res. Int.**, 29: 667-674, 1996.

## Capítulo 6.

# **PERFIL SENSORIAL E MAPA INTERNO DE PREFERÊNCIA DE SALAMES TIPO ITALIANO E MILANO DO MERCADO NACIONAL**

Wagner, R.<sup>1</sup>; Da Silva, M. A. A. P.<sup>2</sup>; Franco, M. R. B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6121, Campinas – SP, Brasil.

<sup>2</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Alimentos e Nutrição, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6121, Campinas – SP, Brasil.

## RESUMO

Dentre os produtos cárneos, os salames são aqueles cuja origem da matéria-prima, e os processos biotecnológicos empregados mais influem sobre as características sensoriais do produto e a preferência dos consumidores. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi determinar através da ADQ, o Perfil Sensorial de salames industrializados nacionais de dois tipos -Italiano (SI-1, SI-2 e SI-3) e Milano (SM-1, SM-2 e SM-3)- produzidos por três grandes fabricantes. Na ADQ, a equipe julgadora foi composta por 14 julgadores, que avaliaram em cinco repetições, os vinte descritores consensualmente desenvolvidos. Noventa e seis consumidores de salame avaliaram o aroma, sabor, textura, impressão global, e intenção de compra das seis amostras utilizando escalas hedônicas de 9 categorias. Os resultados do ADQ foram analisados por ACP em dois grupos de atributos: o primeiro compreendendo atributos de aparência e textura, e o segundo, os de aroma e sabor das amostras. No primeiro grupo, houve a discriminação das amostras SM-1 e SM-2 da amostra SI-3: as duas primeiras apresentaram maior quantidade de gordura, maciez e aspecto engordurado, enquanto a última, maior mastigabilidade. Os atributos distribuição da gordura e tamanho dos glóbulos de gordura discriminaram as amostras em função dos tipos dos salames e a cor vermelha diferenciou os fabricantes. Na ACP referente aos atributos de aroma e sabor, foi evidenciado que as amostras SI-3 e SM-3 apresentaram maior intensidade de aroma e sabor defumado, gosto salgado e sabor de condimento. Já os salames SM-1, SI-2 e SM-2 apresentaram maior intensidade de sabor de gordura, aroma ácido e de gordura. Adicionalmente, a amostra SM-2 foi caracterizada por aroma e sabor ranço e gosto ácido. O salame SI-1 caracterizou-se pelo aroma de condimento e gosto ácido. Em termos globais, a amostra SM-1 apresentou maior aceitação que as amostras SI-3 e SM-3, não diferindo significativamente ( $p < 0,05$ ) das amostras SI-2, SM-2 e SI-1. Entretanto, o Mapa Interno de Preferência gerou dois segmentos de consumidores ajustados significativamente ( $p < 0,10$ ). O primeiro segmento ajustou 25 consumidores, os quais mostraram preferência clara pelas amostras SI-1, SM-1 e SI-2. Estas amostras foram relacionadas com os atributos quantidade de gordura, maciez, aroma e sabor de gordura e aroma ácido, bem como aroma de condimento e gosto ácido em grau intermediário. O segundo segmento (10 consumidores) mostrou que os salames SM-3 e SI-3 foram preferidos por serem mais defumados e salgados. Este trabalho evidenciou a distinção entre os Perfis Sensoriais adotados pelos fabricantes nacionais de salame e que estas características refletiram na preferência individual dos consumidores brasileiros.

Palavras-chave: produto cárneo fermentado, ADQ, aroma, sabor e MDPREF.

## 6.1 - INTRODUÇÃO

O salame é um produto cárneo embutido, cru, curado, fermentado, maturado, dessecado e que, pode ou não, ser defumado (BRASIL, 2000). As particularidades sensoriais observadas nos salames de diferentes tipos e fabricantes provêm da matéria-prima, do grau de cominuição da carne e da gordura, da condimentação e dos processos tecnológicos e biotecnológicos empregados na fabricação (ORDÓÑEZ *et al.*, 1999).

O impacto dessas variáveis no perfil sensorial dos salames pode ser determinado através de medidas sensoriais, como a Análise Descritiva Quantitativa (ADQ), com uma equipe de julgadores treinados (STONE & SIDEL, 1985), bem como pelo Teste de Aceitação com a interpretação pelo Mapa Interno de Preferência (MDPREF), utilizando consumidores reais do produto (GREENHOFF & MACFIE, 1994). A junção dessas duas técnicas sensoriais torna-se uma ferramenta valiosa que auxilia, principalmente, no controle de qualidade e na pesquisa de mercado, assim como no desenvolvimento de novos produtos (MEILGAARD *et al.*, 1999).

Os métodos descritivos quantitativos têm sido empregados para caracterizar sensorialmente diversas matrizes alimentícias (MEILGAARD *et al.*, 1999), dentre elas encontram-se os produtos cárneos, como os salames (ANTONI, 2005; STAHNKE *et al.*, 2002; HAGEN *et al.*, 2000; VIALLO *et al.*, 1996). Esse produto apresenta descritores sensoriais relevantes, frequentemente citados na literatura (DEMEYER & STAHNKE, 2002) para descrever a aparência, a textura, o sabor e o aroma, como os relatados no estudo de STAHNKE *et al.* (2002).

Recentemente, o uso de técnicas estatísticas multidimensionais como o Mapa Interno de Preferência (MDPREF), associado às técnicas de agrupamento, tem possibilitado a segmentação de grupos específicos de consumidores, mostrando padrões de expectativas distintos em relação ao produto, permitindo a otimização do mesmo em função das expectativas desses nichos de mercado (MONTELONE *et al.*, 1998; GREENHOFF & MACFIE, 1994). Nesse sentido, vários pesquisadores vêm aplicando essas ferramentas em diversos produtos, como tomates (LÊ & LEUDAUPHIN, 2006; BERNA *et al.*, 2005), cafés instantâneo (GEEL *et al.*, 2004), biscoitos (MARTÍNEZ *et al.*, 2002), queijos (WESTAD *et al.*, 2004; MURRAY & DELAHUNTY, 2000) e salames de carne de cordeiro (HELGESEN *et al.*, 1997).

O objetivo deste trabalho foi determinar através da Análise Descritiva Quantitativa, o Perfil Sensorial de salames comerciais nacionais de dois tipos - Italiano e Milano -, produzidos por três grandes fabricantes, bem como avaliar o grau de aceitação, a preferência e a segmentação em grupos de consumidores ajustados significativamente.

## **6.2 - MATERIAL E MÉTODOS**

### **6.2.1 - Amostras**

Foram estudadas seis amostras de salame, pertencentes a dois tipos: Tipo Italiano (amostras SI-1, SI-2 e SI-3) e Tipo Milano (amostras SM-1, SM-2 e SM-3), produzidas por três grandes fabricantes nacionais, comercializadas nos supermercados da cidade de Campinas – SP. Cada amostra foi analisada em cinco repetições, totalizando 30 peças de salame (aprox. 21 Kg). As amostras apresentavam-se embaladas a vácuo, e foram conservadas em geladeira (4 °C) até as análises.

### **6.2.2 - Análises sensoriais**

Os testes sensoriais foram realizados no Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Alimentos e Nutrição – FEA / UNICAMP, o qual possui em suas instalações salas apropriadas para discussão em grupo, bem como cabinas individuais com controle de iluminação e temperatura.

#### **6.2.2.1 - Análise Descritiva Quantitativa**

A Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) das amostras de salame foram realizadas conforme metodologia proposta por STONE & SIDEL (1985). Para tal análise, decorreram os testes de pré-seleção dos candidatos a julgadores, desenvolvimento da terminologia descritiva, treinamento, seleção final da equipe julgadora e a análise das amostras.

##### **6.2.2.1.1 - Recrutamento e pré-seleção dos candidatos a julgadores**

Alunos de graduação e pós-graduação da Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP foram recrutados para participar dos testes de pré-seleção. Foi entregue aos recrutados um questionário para obter informações sobre a faixa etária, sexo,

ocupação, disponibilidade de tempo e o quanto gosta e qual a frequência de consumo de salame de cada indivíduo (**Figura 6.1**).

<b>RECRUTAMENTO DE PROVADORES PARA DEGUSTAÇÃO DE SALAME</b>	
<b>DADOS PESSOAIS:</b>	
Nome:	_____
Telefone para contato:	_____ Ramal Lab.: _____
e-mail:	_____
Faixa etária: ( ) menos de 25 anos ( ) de 25 a 35 anos ( ) de 36 a 50 anos ( ) mais de 50 anos	
Sexo: ( ) masculino ( ) feminino	
Ocupação: ( ) estudante de graduação ( ) estudante de pós-graduação ( ) funcionário ( ) outros: _____	
Disponibilidade de tempo:	
Manhã:	_____ dias da semana: _____
Tarde:	_____ dias da semana: _____
<b>INFORMAÇÕES SOBRE O CONSUMO</b>	
1. O quanto você gosta de <b>salame</b> ?	
( ) gosto muito ( ) gosto moderadamente ( ) gosto ligeiramente ( ) nem gosto / nem desgosto ( ) desgosto ligeiramente ( ) desgosto moderadamente ( ) desgosto muito	
2. Com que frequência você costuma consumir o produto cárneo <b>salame</b> ?	
( ) mais que uma vez por semana ( ) uma vez por semana ( ) duas vezes por mês ( ) uma vez por mês ( ) menos de uma vez por mês	
Comentários: _____ _____	

**Figura 6.1** - Questionário utilizado no recrutamento dos julgadores para o teste de pré-seleção da equipe de ADQ e Teste de Aceitação.

A pré-seleção dos candidatos a julgadores foi constituída de dois testes, o primeiro foi o Teste de Reconhecimento de Odor (ASTM, 1981), com objetivo de verificar a capacidade dos indivíduos em diferenciar e descrever diferentes estímulos odoríferos. O segundo teste foi o Teste de Discriminação com uso de escala, para averiguar a habilidade dos julgadores em discriminar três amostras (fabricantes) de salame de um mesmo tipo (Italiano) e a sua repetibilidade nas avaliações.

No Teste de Reconhecimento de Odor, foram utilizados seis produtos diferentes, com potencial para serem relacionados aos odores das amostras de salame. Duas séries de seis xícaras pequenas (tampadas com papel alumínio igualmente perfurado e vidro de relógio) foram codificadas e servidas aos candidatos. Em ambas as séries, as xícaras continham diferentes produtos: carne de salga (ranço), fumaça líquida, manteiga, pimenta do reino, vinagre de vinho tinto e alho em pó. Em cabines individuais, os candidatos foram solicitados a relacionarem os odores da primeira série com os equivalentes da segunda e, logo após, descrever a percepção utilizando a ficha da **Figura 6.2**. O critério de seleção da equipe, neste teste, foi a soma dos pontos atribuídos à relação correta entre as séries (seis pontos) e para as descrições coerentes com o produto utilizado (seis pontos), totalizando doze pontos.

NOME: _____		DATA ____ / ____ / ____
<p>Por favor, avalie o <b>aroma</b> da primeira série de amostras codificadas. Em seguida, identifique na segunda série de amostras, aquelas idênticas às amostras apresentadas na primeira série. Descreva o aroma das amostras idênticas.</p>		
<b>Primeira série</b>	<b>Segunda série</b>	<b>Descrição</b>
493	_____	_____
514	_____	_____
160	_____	_____
428	_____	_____
202	_____	_____
143	_____	_____
Comentários: _____		

**Figura 6.2** - Modelo de ficha utilizada nas avaliações sensoriais para o Teste de Reconhecimento de Odor.

O Teste de Discriminação foi realizado em cabines individuais com iluminação vermelha, para não haver reconhecimento visual das amostras. Foram servidas em

copos plásticos três fatias (cortadas em quadrados de 3,5 x 0,2 cm) de cada uma das três amostras mais o padrão (sendo uma das amostras igual ao padrão). O teste foi realizado em triplicata. Em cada sessão os candidatos receberam uma ficha para avaliar o quão diferente as amostras estavam do padrão. Os candidatos expressaram sua opinião marcando um traço vertical em uma escala linear não estruturada de 9 cm, ancorada com os termos “nenhuma diferença” e “extremamente diferente”, para cada amostra (**Figura 6.3**). Os resultados obtidos das avaliações de cada julgador, para cada amostra, foram analisados por Análise de Variância (ANOVA), onde foram tomadas como fonte de variação as amostras ( $p_{amostra}$ ) e as repetições ( $p_{repetição}$ ). Os critérios de seleção nesse teste foram os níveis de significância das fontes de variação, onde permaneceram na equipe os indivíduos com  $p_{amostra} \leq 0,30$  e  $p_{repetição} \geq 0,05$  (DAMÁSIO & COSTELL, 1991). Foram excluídos da equipe ainda, aqueles que inverteram a ordem de diferenciação entre a amostra igual ao padrão com uma das demais, ou os que não atingiram a pontuação mínima de 9 pontos no Teste de Reconhecimento de Odor.

NOME: \_\_\_\_\_ DATA: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Você está recebendo uma amostra **padrão (P)** e 3 amostras codificadas de salame **Tipo Italiano**. Por favor, prove primeiramente a amostra padrão e em seguida, cada uma das amostras codificadas, da esquerda para a direita. Avalie nas respectivas escalas, o quanto cada amostra difere do padrão. Faça um traço vertical no ponto da escala que melhor expressa a sua opinião.

**AMOSTRA**

	Nenhuma diferença	Moderadamente diferente	Extremamente diferente
_____	----- ----- -----		
	Nenhuma diferença	Moderadamente diferente	Extremamente diferente
_____	----- ----- -----		
	Nenhuma diferença	Moderadamente diferente	Extremamente diferente
_____	----- ----- -----		

Comentários: \_\_\_\_\_

**Figura 6.3** - Modelo de ficha utilizada nas avaliações sensoriais para o Teste de Discriminação.

### 6.2.2.1.2 - Desenvolvimento da terminologia descritiva e treinamento dos julgadores

O desenvolvimento da terminologia descritiva das amostras de salame foi realizado através do Método de Rede descrito por KELLY (1955), citado por MOSKOWITZ (1983). Em combinações pareadas, os julgadores descreveram as três amostras de salame Tipo Italiano, considerando suas similaridades e diferenças quanto à aparência, aroma, sabor e textura, utilizando a ficha ilustrada na **Figura 6.4**. O mesmo procedimento se deu em outras duas sessões para as descrições dos salames Tipo Milano e dos pares formados pelos dois tipos (Italiano x Milano) de cada marca.

NOME: _____		DATA: __/__/__	
<b>AMOSTRAS: _____ e _____</b>			
Por favor, avalie as duas amostras codificadas de salame e descreva suas <b>similaridades</b> e <b>diferenças</b> quanto à <b>aparência</b> , <b>aroma</b> , <b>sabor</b> e <b>textura</b> .			
	<b>Similaridades</b>		<b>Diferenças</b>
APARÊNCIA			
AROMA			
SABOR			
TEXTURA			
Comentários: _____			

**Figura 6.4** - Modelo de ficha utilizada no levantamento dos termos descritivos das amostras de salame.

Em reuniões de equipe, com a supervisão de um moderador, os termos descritivos ou descritores gerados pelos julgadores foram discutidos e consensualmente agrupados os semelhantes e eliminados os redundantes. A cada descritor gerado foi atribuído uma definição. As referências foram definidas de forma consensual para representar a máxima variação entre as amostras para cada um dos descritores. Nessa

etapa foi elaborada a ficha de avaliação usada no treinamento, seleção final da equipe julgadora e avaliação final, onde a intensidade de cada descritor foi expressa em uma escala linear não estruturada de 9 cm, ancoradas com termos de intensidade mínima e máxima.

Algumas sessões de treinamento foram oferecidas aos julgadores (individualmente e em grupo) para que pudessem associar os descritores às referências e aprimorassem o uso da escala, assim mesas foram arrumadas disponibilizando as referências e as amostras durante o período de treinamento. Em seguida, os julgadores foram encaminhados para as avaliações de treinamento em cabines individuais, onde procederam em duas etapas. Na primeira, foram servidas a cada julgador três fatias de cada amostra em pratos de fundo branco, sob luz branca, para avaliar aparência. Na segunda etapa, em outra cabine sob luz vermelha, os julgadores avaliaram o aroma, o sabor e a textura, onde três fatias de cada amostra foram servidas em pratos de fundo preto, para que não houvesse o reconhecimento visual das amostras. Para eliminar o sabor residual entre uma amostra e outra foram oferecidos biscoitos (tipo água e sal) e água mineral. Em cada sessão, os julgadores avaliaram as três amostras em relação às duas etapas, sendo que as amostras foram apresentadas de forma monádica.

#### **6.2.2.1.3 - Seleção final da equipe de julgadores**

Para seleção final da equipe avaliadora, três das amostras foram analisadas pelos julgadores em triplicata utilizando a ficha de avaliação desenvolvida anteriormente. A apresentação das amostras seguiu um delineamento experimental em blocos completos casualizados, onde as amostras foram servidas uma de cada vez. Nas avaliações, as etapas de apresentação das amostras foram as mesmas descritas no item 6.2.2.1.2. Os resultados de cada julgador, para cada atributo, foram computados e analisados por Análise de Variância (ANOVA), assim obtendo os níveis de significância para as fontes de variação: amostra e repetição. Foram selecionados aqueles julgadores que apresentaram boa capacidade de discriminar as amostras ( $p_{\text{amostra}} \leq 0,50$ ) e boa repetibilidade nos julgamentos ( $p_{\text{repetição}} \geq 0,05$ ), em quase todos os atributos (DAMÁSIO & COSTELL, 1991).

#### 6.2.2.1.4 - Análise final das amostras

Na avaliação final das seis amostras de salame, procedeu-se igualmente como descrito no treinamento dos julgadores, porém, seguindo um delineamento experimental em blocos incompletos balanceados do tipo III (COCHRAN & COX, 1957), no qual, cada julgador avalia as amostras em cinco repetições e, cada amostra foi avaliada junto com cada uma das demais em pelo menos duas vezes.

#### 6.2.2.2 - Teste de Aceitação e Mapa Interno de Preferência

As seis amostras de salame mencionadas acima foram submetidas a um Teste de Aceitação, de acordo com o método descrito por MEILGAARD *et al.* (1999). Os consumidores foram recrutados por meio de um questionário (**Figura 6.1**), entre alunos da graduação, pós-graduação e funcionários da Faculdade de Engenharia de Alimentos. Com base nas respostas oferecidas nesse questionário, foram selecionados 96 consumidores potenciais de salame, considerando principalmente o quanto gostam do produto e a frequência de consumo.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Sensorial, em cabines individuais e sob luz vermelha, para mascarar a aparência dos produtos. Cada consumidor recebeu um prato descartável codificado com números de três dígitos, contendo três fatias da amostra, assim, de forma monádica os consumidores avaliaram cada uma das seis amostras. Foram oferecidos aos consumidores água e biscoito tipo *cream cracker* para serem ingeridos entre cada amostra. As amostras foram avaliadas por cada consumidor em duas sessões, sendo servidas três amostras em cada sessão. A ordem de apresentação das amostras seguiu um delineamento balanceado, para minimizar o efeito denominado *first-order carry-over*, conforme descrito por MACFIE *et al.* (1989).

As amostras de salame foram avaliadas pelo grupo de consumidores quanto aos atributos: aroma, sabor, textura e impressão global. A ficha de avaliação utilizada conteve para cada atributo uma escala hedônica de 9 pontos, a qual se constituiu de categorias verbais com termos variando entre “desgostei muitíssimo” (valor 1) e “gostei muitíssimo” (valor 9), além de uma categoria central neutra, com o termo “não gostei / nem desgostei” (valor 5), como ilustra a ficha utilizada (**Figura 6.5**).

NOME: \_\_\_\_\_ DATA: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_ AMOSTRA: \_\_\_\_\_

1. Por favor, **cheire** a amostra codificada de **SALAME** e use a escala abaixo para indicar o quanto você gostou ou desgostou do **AROMA**.

- 9 - gostei muitíssimo
- 8 - gostei muito
- 7 - gostei moderadamente
- 6 - gostei ligeiramente
- 5 - não gostei nem desgostei
- 4 - desgostei ligeiramente
- 3 - desgostei moderadamente
- 2 - desgostei muito
- 1 - desgostei muitíssimo

2. Por favor, **prove** a amostra codificada de **SALAME** e use a escala abaixo para indicar o quanto você gostou ou desgostou do **SABOR**.

- 9 - gostei muitíssimo
- 8 - gostei muito
- 7 - gostei moderadamente
- 6 - gostei ligeiramente
- 5 - não gostei nem desgostei
- 4 - desgostei ligeiramente
- 3 - desgostei moderadamente
- 2 - desgostei muito
- 1 - desgostei muitíssimo

3. Por favor, **prove** novamente a amostra codificada de **SALAME** e use a escala abaixo para indicar o quanto você gostou ou desgostou da **TEXTURA**.

- 9 - gostei muitíssimo
- 8 - gostei muito
- 7 - gostei moderadamente
- 6 - gostei ligeiramente
- 5 - não gostei nem desgostei
- 4 - desgostei ligeiramente
- 3 - desgostei moderadamente
- 2 - desgostei muito
- 1 - desgostei muitíssimo

4. Por favor, **avalie** a amostra codificada de **SALAME** e use a escala abaixo para indicar, o quanto você gostou ou desgostou dessa amostra de um modo geral (**IMPRESSÃO GLOBAL**).

- 9 - gostei muitíssimo
- 8 - gostei muito
- 7 - gostei moderadamente
- 6 - gostei ligeiramente
- 5 - não gostei nem desgostei
- 4 - desgostei ligeiramente
- 3 - desgostei moderadamente
- 2 - desgostei muito
- 1 - desgostei muitíssimo

5. O que você mais gostou e menos gostou na amostra?  
 Mais gostei: \_\_\_\_\_  
 Menos gostei: \_\_\_\_\_

6. Se você encontrasse este salame a venda, você:

- ( ) certamente compraria
- ( ) provavelmente compraria
- ( ) talvez comprasse, talvez não comprasse
- ( ) provavelmente não compraria
- ( ) certamente não compraria

Comentários: \_\_\_\_\_

**Figura 6.5** - Ficha utilizada para a avaliação da aceitação das amostras de salame.

A técnica Mapa Interno de Preferência foi adotada para expressar a preferência individual dos consumidores pelas amostras (GREENHOFF & MACFIE, 1994), utilizando os resultados do Teste de Aceitação para o atributo impressão global.

### 6.2.3 - Análises estatísticas

Os resultados das análises da ADQ e do teste de aceitação das amostras foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA,  $p < 0,05$ ), tendo como fonte de variação amostra e julgador/consumidor (para o Teste de Aceitação foi considerado também a ordem de apresentação das amostras) e teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Os dados da ADQ foram também analisados pela Análise de Componentes Principais (ACP), utilizando os valores médios dos julgadores para cada amostra como escores e os atributos, como vetores. O Mapa Interno de Preferência foi gerado a partir de um programa de análise desenvolvido para o *software* estatístico Statistical Analytical System<sup>®</sup> (SAS, 2000), como descrito por VILLANUEVA (2003). Todas as demais análises estatísticas também foram realizadas no mesmo programa estatístico.

## 6.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.3.1 - Recrutamento e pré-seleção dos julgadores para a ADQ

Foram recrutados 26 candidatos a julgadores para participarem do teste de pré-seleção da equipe avaliadora na ADQ. A **Tabela 6.1** mostra os valores médios de cada candidato para cada amostra, a análise de variância (ANOVA), o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ) e também a pontuação obtida no Teste de Reconhecimento de Odor. Foram selecionados os julgadores 3, 5, 6, 8, 10, 11, 12, 14, 17, 20, 21, 23, 24 e 26, pois apresentaram habilidade em discriminar as amostras ( $p_{amostra} \leq 0,30$ ), obtiveram repetibilidade em seus julgamentos ( $p_{repetição} \geq 0,05$ ) e boa capacidade de reconhecer e descrever odores ( $\geq 75\%$  de acertos). Os demais candidatos foram excluídos por não atingirem um ou mais pré-requisitos. O julgador 16 cumpriu todos os critérios, mas desistiu de participar, alegando motivos pessoais.

**Tabela 6.1** - Resultados dos Testes de Discriminação e de Reconhecimento de Odor de cada candidato a julgador, para a pré-seleção da equipe sensorial da ADQ.

Candidato	Amostra-1	Amostra-2	Amostra-3	$p_{amostra}$	$p_{repetição}$	Odor
1	1,48b	4,55ab	6,83a	0,01	0,04	8
2	1,82a	3,15a	5,33a	0,25	0,65	7
3*	0,75c	6,67a	3,07b	0,00	0,06	9
4	1,87a	2,73a	3,37a	<b>0,83</b>	0,86	10
5*	0,12b	3,83a	4,42a	0,05	0,73	9
6*	0,28b	2,6ab	4,51a	0,02	0,13	9
7	3,9a	5,75a	6,93a	<b>0,47</b>	0,74	10
8*	0,02b	6,82a	7,45a	0,00	0,22	9
9	2,78a	3,77a	5,05a	<b>0,42</b>	0,85	9
10*	1,50b	9,00a	4,50b	0,01	0,44	10
11*	0,07b	3,13a	5,37a	0,00	0,37	11
12*	0,77b	5,30a	4,35ab	0,02	0,23	9
13	4,92a	6,83a	6,68a	<b>0,56</b>	0,96	6
14*	0,00b	5,30a	4,53a	0,00	0,56	9
15	<b>2,23a</b>	<b>3,30a</b>	<b>1,77a</b>	<b>0,78</b>	0,78	10
16	1,10a	5,30a	4,15a	0,15	0,69	9
17*	2,48a	4,92a	5,70a	0,10	0,62	10
18	2,73a	5,57a	4,70a	<b>0,72</b>	0,99	11
19	1,82a	4,10a	4,38a	<b>0,41</b>	0,47	10
20*	0,95b	6,53a	5,25ab	0,03	0,97	11
21*	0,03b	7,13a	5,15ab	0,04	0,97	11
22	<b>2,31a</b>	<b>3,83a</b>	<b>1,60a</b>	<b>0,58</b>	0,71	9
23*	0,32b	5,60a	5,68a	0,03	0,54	10
24*	0,32a	2,05a	4,60a	0,22	0,96	12
25	<b>2,53a</b>	<b>2,42a</b>	<b>5,38a</b>	0,11	0,51	7
26*	1,83a	5,07a	4,36a	0,12	0,66	9

Médias com letras diferentes, na mesma linha diferem significativamente entre si ( $p \leq 0,05$ )

$P_{amostra} \leq 0,30$  indica julgador com suficiente poder discriminativo

$P_{repetição} \geq 0,05$  indica julgador com suficiente repetibilidade

Pontuação obtida no Teste de Reconhecimento de Odor ( $\geq 9$ )

\* julgadores selecionados

### 6.3.2 - Desenvolvimento da terminologia descritiva e seleção de julgadores

A equipe de julgadores consensualmente desenvolveu 20 termos descritivos relevantes para descrever quantitativamente as amostras de salame. Os descritores obtidos foram: -de aparência- distribuição da gordura, quantidade de gordura, tamanho dos glóbulos de gordura, aspecto engordurado, cor vermelha, uniformidade da cor e condimentos; -de aroma- aroma ácido, de condimentos, defumado, de gordura e ranço, -de sabor- gosto ácido e salgado, sabor de defumado, de gordura e de ranço; -e de textura- maciez e mastigabilidade. Na **Tabela 6.2** estão listados os descritores com as respectivas definições e referências de intensidade. As **Figuras 6.6** e **6.7** ilustram as fichas desenvolvidas pela equipe de julgadores para a avaliação das amostras.

**Tabela 6.2 - Termos descritivos, definições e referências utilizadas para avaliar a amostras de salame.**

<b>APARÊNCIA</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>DISTRIBUIÇÃO DA GORDURA</b> Homogeneidade da disposição dos glóbulos de gordura na massa cárnea.</li> </ul>	<p><b>Pouco homogêneo:</b> Mortadela tipo Bologna – Perdigão (com toucinho). <b>Muito homogêneo:</b> Salame Light (Frigo Hanz).</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>QUANTIDADE DE GORDURA</b> Quantidade de gordura visível (proporção carne:gordura).</li> </ul>	<p><b>Pouca:</b> Salame Light (Frigo Hanz). <b>Muita:</b> Amostra SI-1.</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>TAMANHO DOS GLÓBULOS DE GORDURA</b> Tamanho médio dos glóbulos de gordura.</li> </ul>	<p><b>Pequenos:</b> salame Light (Frigo Hanz). <b>Grandes:</b> salame Tipo Italiano – Aurora.</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>ASPECTO ENGORDURADO</b> Capacidade de refletir luz, observado em um ângulo de 45°. Sinônimo de brilho.</li> </ul>	<p><b>Pouco:</b> mortadela tipo Bologna – Perdigão (com toucinho), enxugada com papel absorvente. <b>Muito:</b> amostra SI-1 untada com óleo de soja (0,5 ml).</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>COR VERMELHA</b> Intensidade da cor vermelha.</li> </ul>	<p><b>Pouca:</b> salame Hamburguês – Sadia (sem embalagem à vácuo). <b>Muita:</b> copa – Aurora.</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>UNIFORMIDADE DA COR</b> Homogeneidade da cor vermelho na porção cárnea.</li> </ul>	<p><b>Pouca:</b> amostra SI-2 (sem embalagem à vácuo). <b>Muita:</b> mortadela tipo Bologna – Perdigão (com toucinho).</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>CONDIMENTOS</b> Quantidade de condimentos visíveis (fragmentos escuros) independente do tipo e tamanho.</li> </ul>	<p><b>Pouco:</b> copa – Aurora (ausência de pontos pretos - condimentos). <b>Muito:</b> amostra SI-1 fortificada com 3,5 mg de pimenta do reino.</p>
<b>AROMA</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>AROMA ÁCIDO</b> Odor característico de ácido acético, que pode lembrar também ácidos de produtos lácticos.</li> </ul>	<p><b>Nenhum:</b> água. <b>Forte:</b> 5 g da amostra SI-2 + 50 µl de ácido acético.</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>AROMA DEFUMADO</b> Odor característico de fumaça ou de produtos defumados.</li> </ul>	<p><b>Nenhum:</b> água. <b>Forte:</b> 1 gota de fumaça líquida em fita IFF.</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>AROMA DE CONDIMENTOS</b> Odor característico de condimentos, principalmente pimenta do reino.</li> </ul>	<p><b>Nenhum:</b> água. <b>Forte:</b> 5 g da amostra SI-2 + 25 mg de pimenta do reino + 300 mg de condimento para salame - Dicarnes</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>AROMA DE GORDURA</b> Odor característico de gordura suína.</li> </ul>	<p><b>Pouco:</b> salsicha light – Aurora (5 g picada). <b>Forte:</b> 5 g da amostra SM-2 picada + 1 g de banha – Sadia.</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>AROMA DE RANÇO</b> Odor característico de gordura oxidada.</li> </ul>	<p><b>Nenhum:</b> água. <b>Forte:</b> amostra SM-2, exposta dois dias a temperatura ambiente e tampada com filme plástico.</p>
<b>SABOR</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>GOSTO ÁCIDO</b> Gosto característico de ácidos, assim como: ácido acético ou láctico.</li> </ul>	<p><b>Nenhum:</b> água. <b>Forte:</b> 10 g da amostra SI-2 + 300 µL da solução ácida (10 mL H<sub>2</sub>O + 60 µL de ácido láctico + 30 µL ácido acético glacial).</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>GOSTO SALGADO</b> Gosto salgado característico de uma solução de cloreto de sódio.</li> </ul>	<p><b>Pouco:</b> solução salina (0,5% de NaCl). <b>Muito:</b> solução Salina (2,5% de NaCl).</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>SABOR DE CONDIMENTO</b> Sabor característico de condimentos, principalmente pimenta do reino.</li> </ul>	<p><b>Fraco:</b> fatias de 0,5 cm de salsicha light - Aurora. <b>Forte:</b> amostra SI-2 fortificada com pimenta do reino (100g salame + 500mg de pimenta).</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>SABOR DEFUMADO</b> Sabor característico de fumaça ou de produtos defumados.</li> </ul>	<p><b>Nenhum:</b> água. <b>Forte:</b> amostra SI-3 em fatias cortadas ao meio.</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>SABOR DE GORDURA</b> Sabor característico de gordura suína.</li> </ul>	<p><b>Fraco:</b> fatias de 0,5 cm de salsicha light - Aurora. <b>Forte:</b> amostra 285 fortificada com banha suína – Sadia (100g salame + 5g banha).</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>SABOR DE RANÇO</b> Sabor característico de gordura suína oxidada.</li> </ul>	<p><b>Fraco:</b> fatias de 0,5 cm de salsicha light - Aurora. <b>Forte:</b> fatias cortadas em tiras da amostra SM-2, exposta dois dias a temperatura ambiente e tampada com filme plástico.</p>
<b>TEXTURA</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>MACIEZ</b> Força requerida para compressão de uma fatia de salame (dobrada ao meio) entre os dentes molares.</li> </ul>	<p><b>Pouca:</b> Bala - Sete Belo, servida em fatias de 3mm. <b>Muita:</b> copa – Aurora.</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>MASTIGABILIDADE</b> Tempo requerido para mastigar uma fatia de salame, a uma velocidade constante de aplicação de força, para reduzi-la à consistência adequada para deglutição.</li> </ul>	<p><b>Pouca:</b> copa – Aurora. <b>Muita:</b> Goma - Gomet's Pudim (Dori Alimentos LTDA).</p>

Os resultados obtidos do teste de seleção dos julgadores foram submetidos à análise de variância, a qual confirmou a boa discriminação das amostras e a boa repetibilidade dos julgadores em quase todos descritores, como mostra a **Tabela 6.3**.

Os julgadores 7, 9 e 12 apresentaram maior dificuldade em discriminar três dos vinte atributos, obtendo valores de  $p$  de  $F_{amostra} \geq 0,50$ . Os demais julgadores obtiveram um bom desempenho, não discriminando apenas uma quantidade igual ou inferior a 10% dos atributos julgados (ASTM, 1981).

A repetibilidade dos julgadores 5 e 10 foi pior que a dos demais, apresentando 4 e 3 atributos, respectivamente, com diferença significativa ( $p < 0,05$ ). O desempenho dos demais julgadores foi considerado bom, pois alguns não apresentaram repetibilidade em 10 % ou menos dos atributos avaliados.

NOME: \_\_\_\_\_ DATA: \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_

**AMOSTRA:** \_\_\_\_\_

**Por favor, observe a amostra de SALAME, e avalie a intensidade de cada atributo de acordo com as escalas abaixo:**

**QUANTO À APARÊNCIA**

<b>Distribuição da gordura</b>	
<b>Quantidade de gordura</b>	
<b>Tamanho dos glóbulos de gordura</b>	
<b>Aspecto engordurado</b>	
<b>Cor vermelho</b>	
<b>Uniformidade da cor</b>	
<b>Condimentos</b>	

Comentários: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

**Figura 6.6** - Ficha utilizada na avaliação dos atributos de aparência.

NOME: \_\_\_\_\_ DATA: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

**AMOSTRA:** \_\_\_\_\_

**Por favor, aspire e prove a amostra de SALAME, e avalie a intensidade de cada atributo de acordo com as escalas abaixo:**

**QUANTO AO AROMA**

**Aroma ácido** |-----|-----|-----|  
 Nenhum Moderado Forte

**Aroma de defumado** |-----|-----|-----|  
 Nenhum Moderado Forte

**Aroma de condimento** |-----|-----|-----|  
 Nenhum Moderado Forte

**Aroma de gordura** |-----|-----|-----|  
 Pouco Moderado Forte

**Aroma de ranço** |-----|-----|-----|  
 Nenhum Moderado Forte

**QUANTO AO SABOR**

**Gosto ácido** |-----|-----|-----|  
 Nenhum Moderado Forte

**Gosto salgado** |-----|-----|-----|  
 Pouco Moderado Muito

**Sabor defumado** |-----|-----|-----|  
 Nenhum Moderado Forte

**Sabor de gordura** |-----|-----|-----|  
 Fraco Moderado Forte

**Sabor de ranço** |-----|-----|-----|  
 Fraco Moderado Forte

**Sabor de condimento** |-----|-----|-----|  
 Fraco Moderado Forte

**QUANTO À TEXTURA**

**Maciez** |-----|-----|-----|  
 Pouca Moderada Muita

**Mastigabilidade** |-----|-----|-----|  
 Pouca Moderada Muita

Comentários: \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

**Figura 6.7** - Ficha utilizada na avaliação dos atributos de aroma, sabor e textura.

O final da **Tabela 6.3** mostra os resultados da análise de variância que tiveram como fonte de variação as amostras, os julgadores e as interações amostra x julgador ( $p < 0,05$ ) para cada atributo. Os valores de  $p$  de  $F_{amostra \times julgador}$  significativos indicam falta de consenso da equipe sensorial. Da mesma maneira, a construção de gráficos de linhas plotando as intensidades médias individuais versus amostras auxilia a visualização dos julgadores que se encontravam fora do consenso (STONE & SIDEL, 1985).

Os atributos distribuição de gordura, tamanho do glóbulo de gordura, cor vermelha, uniformidade da cor, gosto ácido e salgado não mostraram interação significativa. Já os descritores quantidade de gordura, aroma defumado, de ranço e gordura, sabor defumado e de ranço, maciez e mastigabilidade apresentaram interação significativa, porém não considerada grave, pois o gráfico de linhas mostrou que os julgadores apenas usaram diferentes faixas de intensidades na avaliação destes atributos. No entanto, os atributos aspecto engordurado, condimentos, aroma de condimento e de gordura, sabor de condimento e de gordura apresentaram interações significativas entre amostra versus julgador e evidenciaram a presença de um ou outro julgador fora do consenso, expresso nos gráficos. Apesar disso, não foi evidenciado que um dos julgadores fosse o responsável pela falta de consenso na maioria desses atributos, o que justificaria a sua retirada.

Um novo treinamento foi realizado para toda a equipe, visando o aprimoramento dos atributos, nos quais os julgadores mostraram algumas deficiências. Foi então sugerido a troca de algumas referências (aroma ácido e aroma de condimentos). A **Figura 6.8** ilustra algumas das etapas do treinamento.

**Tabela 6.3** - Valores de p de  $F_{amostra}$  e p de  $F_{repetição}$  obtidos nas Análises de Variâncias para cada julgador em cada atributo, no teste de seleção da equipe da Análise Descritiva Quantitativa.

Julgador	dg	qg	tgg	ae	cv	uc	c	aa	ad	ac	ag	ar	ga	gs	sd	sg	sr	sc	mac	mas	$\Sigma$
<b>P1</b>	0,00	0,04	0,02	0,01	0,01	0,02	0,22	<b>0,91</b>	0,01	0,26	0,01	0,48	0,02	0,00	0,00	0,02	0,21	<b>0,84</b>	0,00	0,00	<b>2</b>
<i>P1</i>	<i>0,03</i>	<i>0,71</i>	<i>0,26</i>	<i>0,07</i>	<i>0,67</i>	<i>0,09</i>	<i>0,08</i>	<i>0,63</i>	<i>0,33</i>	<i>0,88</i>	<i>0,54</i>	<i>0,50</i>	<i>0,51</i>	<i>0,14</i>	<i>0,72</i>	<i>0,19</i>	<i>0,23</i>	<i>0,09</i>	<b>0,00</b>	<i>0,18</i>	<b>1</b>
<b>P2</b>	0,28	0,00	0,01	0,11	0,03	0,10	0,00	0,05	0,00	0,46	0,01	0,00	0,02	0,03	0,00	0,01	0,00	0,03	0,16	0,12	<b>0</b>
<i>P2</i>	<i>0,42</i>	<i>0,21</i>	<i>0,54</i>	<i>0,39</i>	<i>0,27</i>	<i>0,58</i>	<i>0,14</i>	<i>0,83</i>	<i>0,44</i>	<i>0,78</i>	<i>0,54</i>	<i>0,44</i>	<i>0,49</i>	<i>0,69</i>	<i>0,44</i>	<i>0,90</i>	<i>0,44</i>	<i>0,59</i>	<i>0,63</i>	<i>0,95</i>	<b>0</b>
<b>P3</b>	0,01	0,00	0,12	0,23	0,01	0,01	0,09	0,29	0,00	0,23	0,01	0,49	0,18	0,03	0,02	0,01	0,14	0,03	0,01	0,00	<b>0</b>
<i>P3</i>	<i>0,13</i>	<i>0,19</i>	<i>0,65</i>	<i>0,19</i>	<i>0,39</i>	<i>0,46</i>	<i>0,85</i>	<i>0,44</i>	<i>0,11</i>	<b>0,02</b>	<i>0,10</i>	<i>0,47</i>	<i>0,51</i>	<i>0,32</i>	<i>0,38</i>	<i>0,28</i>	<i>0,32</i>	<i>0,19</i>	<i>0,55</i>	<i>0,52</i>	<b>1</b>
<b>P4</b>	0,05	0,42	0,06	0,09	0,02	0,01	0,10	0,11	0,00	0,26	0,00	0,00	0,05	0,07	0,00	0,01	0,02	0,20	0,00	0,00	<b>0</b>
<i>P4</i>	<i>0,16</i>	<i>0,91</i>	<i>0,06</i>	<i>0,13</i>	<i>0,16</i>	<i>0,41</i>	<i>0,71</i>	<i>0,97</i>	<i>0,26</i>	<i>0,35</i>	<i>0,21</i>	<b>0,05</b>	<i>0,22</i>	<i>0,47</i>	<i>0,17</i>	<i>0,40</i>	<i>0,27</i>	<i>0,97</i>	<i>0,11</i>	<i>0,82</i>	<b>1</b>
<b>P5</b>	0,00	0,01	0,31	0,31	0,17	0,05	0,00	<b>0,85</b>	0,00	0,17	0,00	0,03	<b>0,62</b>	0,01	0,00	0,00	0,25	0,31	0,08	0,10	<b>2</b>
<i>P5</i>	<b>0,02</b>	<i>0,06</i>	<i>0,93</i>	<i>0,53</i>	<i>0,48</i>	<i>0,59</i>	<b>0,01</b>	<i>0,83</i>	<i>0,83</i>	<i>0,68</i>	<b>0,03</b>	<i>0,46</i>	<i>0,72</i>	<i>0,45</i>	<i>0,35</i>	<i>0,05</i>	<i>0,79</i>	<i>0,17</i>	<i>0,92</i>	<i>0,40</i>	<b>3</b>
<b>P6</b>	0,01	0,00	0,30	0,14	0,11	0,29	0,36	0,13	0,00	0,00	0,33	0,47	0,01	0,00	0,03	0,10	0,01	0,04	0,00	0,00	<b>0</b>
<i>P6</i>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>	<i>0,51</i>	<i>0,13</i>	<i>0,63</i>	<i>0,42</i>	<i>0,54</i>	<i>0,63</i>	<i>0,57</i>	<i>0,06</i>	<i>0,43</i>	<i>0,49</i>	<i>0,29</i>	<i>0,17</i>	<i>0,40</i>	<i>0,30</i>	<i>0,47</i>	<i>0,76</i>	<i>0,41</i>	<i>0,23</i>	<b>2</b>
<b>P7</b>	0,03	0,13	0,18	0,07	0,17	0,29	0,01	<b>0,63</b>	0,00	0,10	0,35	0,23	<b>0,83</b>	0,01	0,00	0,17	0,05	<b>0,89</b>	0,07	0,23	<b>3</b>
<i>P7</i>	<b>0,03</b>	<i>0,12</i>	<i>0,76</i>	<b>0,00</b>	<i>0,20</i>	<i>0,45</i>	<i>0,32</i>	<i>0,96</i>	<i>0,30</i>	<i>0,96</i>	<i>0,98</i>	<i>0,44</i>	<i>0,88</i>	<i>0,08</i>	<i>0,39</i>	<i>0,96</i>	<i>0,38</i>	<i>0,51</i>	<i>0,32</i>	<i>0,95</i>	<b>2</b>
<b>P8</b>	0,01	0,01	0,21	0,13	0,00	0,02	0,07	0,32	0,00	0,01	0,00	0,24	0,26	0,00	0,00	0,00	0,02	0,08	0,02	0,00	<b>0</b>
<i>P8</i>	<i>0,37</i>	<i>0,65</i>	<i>0,69</i>	<i>0,29</i>	<i>0,08</i>	<i>0,99</i>	<i>0,21</i>	<i>0,94</i>	<i>0,18</i>	<b>0,03</b>	<i>0,65</i>	<i>0,75</i>	<i>0,47</i>	<b>0,04</b>	<i>0,67</i>	<i>0,14</i>	<i>0,47</i>	<i>0,24</i>	<i>0,67</i>	<i>0,45</i>	<b>0</b>
<b>P9</b>	0,02	0,14	0,40	0,38	0,03	<b>0,66</b>	0,02	0,02	0,01	<b>0,98</b>	0,19	0,30	0,20	0,07	0,00	0,18	<b>0,69</b>	0,02	0,08	0,19	<b>3</b>
<i>P9</i>	<i>0,60</i>	<i>0,12</i>	<i>0,96</i>	<i>0,93</i>	<i>0,50</i>	<i>0,58</i>	<i>0,67</i>	<i>0,25</i>	<i>0,94</i>	<i>0,41</i>	<i>0,53</i>	<i>0,93</i>	<i>0,49</i>	<i>0,42</i>	<i>0,83</i>	<i>0,69</i>	<i>0,66</i>	<i>0,77</i>	<i>0,82</i>	<b>0</b>	
<b>P10</b>	0,00	0,01	0,26	0,21	0,03	0,15	0,06	0,31	0,04	0,01	0,26	0,28	<b>0,69</b>	0,42	0,00	0,11	0,44	0,00	0,00	0,01	<b>1</b>
<i>P10</i>	<i>0,23</i>	<i>0,20</i>	<i>0,50</i>	<b>0,01</b>	<i>0,24</i>	<i>0,26</i>	<i>0,32</i>	<i>0,79</i>	<i>0,55</i>	<i>0,19</i>	<i>0,74</i>	<i>0,44</i>	<i>0,75</i>	<i>0,57</i>	<b>0,00</b>	<i>0,53</i>	<i>0,44</i>	<b>0,02</b>	<i>0,44</i>	<i>0,68</i>	<b>3</b>
<b>P11</b>	0,01	0,05	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	0,17	0,00	<b>0,63</b>	0,35	0,50	<b>0,63</b>	0,03	0,01	0,08	0,11	0,30	0,01	0,04	<b>2</b>
<i>P11</i>	<i>0,19</i>	<i>0,89</i>	<i>0,71</i>	<b>0,02</b>	<i>0,26</i>	<i>0,05</i>	<i>0,97</i>	<i>0,64</i>	<i>0,59</i>	<i>0,18</i>	<i>0,98</i>	<i>0,61</i>	<i>0,19</i>	<i>0,34</i>	<i>0,25</i>	<i>0,69</i>	<i>0,46</i>	<i>0,19</i>	<i>0,97</i>	<i>0,76</i>	<b>1</b>
<b>P12</b>	0,09	0,02	0,12	0,06	0,01	<b>0,72</b>	<b>0,78</b>	0,16	0,00	0,01	0,15	<b>0,89</b>	0,45	0,49	0,00	0,03	0,24	0,05	0,00	0,00	<b>3</b>
<i>P12</i>	<i>0,94</i>	<i>0,19</i>	<i>0,53</i>	<i>0,35</i>	<i>0,13</i>	<i>0,66</i>	<i>0,82</i>	<i>0,09</i>	<i>0,25</i>	<i>0,50</i>	<i>0,49</i>	<i>0,57</i>	<i>0,41</i>	<i>0,22</i>	<i>0,11</i>	<i>0,25</i>	<i>0,53</i>	<i>0,17</i>	<b>0,04</b>	<i>0,36</i>	<b>1</b>
<b>P13</b>	0,01	0,02	0,15	0,00	0,01	0,11	0,16	0,10	0,00	0,45	0,11	0,04	0,27	0,08	0,00	0,05	0,03	0,20	0,00	0,00	<b>0</b>
<i>P13</i>	<i>0,10</i>	<i>0,44</i>	<i>0,91</i>	<i>0,53</i>	<i>0,31</i>	<i>0,75</i>	<i>0,79</i>	<i>0,91</i>	<i>0,80</i>	<i>0,14</i>	<i>0,63</i>	<i>0,70</i>	<i>0,32</i>	<i>0,07</i>	<i>0,99</i>	<i>0,49</i>	<i>0,49</i>	<i>0,97</i>	<i>0,15</i>	<i>0,17</i>	<b>0</b>
<b>P14</b>	0,10	0,13	<b>0,60</b>	0,15	0,00	0,35	0,00	0,19	0,00	0,10	0,00	0,13	0,21	0,02	0,00	0,30	0,19	0,02	0,17	0,17	<b>1</b>
<i>P14</i>	<i>0,84</i>	<i>0,97</i>	<i>0,89</i>	<i>0,71</i>	<i>0,81</i>	<i>0,41</i>	<i>0,49</i>	<i>0,39</i>	<i>0,95</i>	<i>0,83</i>	<i>0,08</i>	<i>0,47</i>	<b>0,01</b>	<i>0,22</i>	<i>0,27</i>	<i>0,54</i>	<i>0,39</i>	<i>0,31</i>	<i>0,29</i>	<i>0,15</i>	<b>1</b>
<b>Amostra<sup>1</sup></b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>18</b>
<b>Repetição<sup>2</sup></b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>3</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>18</b>
<b>P<sub>amos</sub></b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0,87</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>0</b>
<b>P<sub>prov</sub></b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	<b>0</b>
<b>P<sub>amos x prov</sub></b>	0,86	<b>0,00</b>	0,21	<b>0,02</b>	0,24	0,11	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,17	0,23	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,03</b>	<b>0,00</b>	<b>0</b>

Siglas: dg = distribuição da gordura, qg = quantidade de gordura, tgg = tamanho dos glóbulos de gordura, ae = aspecto engordurado, cv = cor vermelha, uc = uniformidade da cor, c = condimentos, aa = aroma ácido, ad = aroma defumado, ac = aroma de condimentos, ag = aroma gordura, ar = aroma de ranço, ga = gosto ácido, gs = gosto salgado, sd = sabor de defumado, sg = sabor de gordura, sr = sabor de ranço, sc = sabor de condimento, mac = maciez e mas = mastigabilidade; Os valores obtidos da ANOVA de cada julgador em cada atributo encontram-se em duas linhas seguidas;  $\Sigma$  = na primeira linha (letra normal) - número de vezes em que o julgador não discriminou as amostras com valor de p de  $F_{amostra} \geq 0,5$  (em negrito) e na segunda linha (letra itálico) - número de vezes em que o julgador não apresentou repetibilidade com p de  $F_{repetição} \leq 0,05$  (em negrito); <sup>1</sup> número de vezes que o atributo não foi discriminado pelos julgadores; <sup>2</sup> número de vezes que o atributo não apresentou repetibilidade pelos julgadores;



**Figura 6.8** - Ilustrações dos treinamentos na ADQ: A - grupo em treinamento e discussão das referências, B - julgador treinando individualmente e C - mesas disponibilizando as referências de mínimo e máximo de cada atributo e as amostras.

Diante do bom desempenho geral dos julgadores não foi necessário a exclusão de nenhum indivíduo e, portanto, a análise das seis amostras de salame prosseguiu com a equipe de quatorze julgadores.

### 6.3.3 - Perfil sensorial dos salames

Os resultados coletados das avaliações das seis amostras de salame pelos quatorze julgadores foram submetidos à ANOVA e teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). A **Tabela 6.4** mostra os valores médios de cada amostra para cada atributo. As amostras apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre si em todos os atributos julgados.

**Tabela 6.4** - Médias dos descritores gerados pela ADQ para as diferentes amostras de salame.

<b>DESCRITORES</b>	<b>SI-1</b>	<b>SM-1</b>	<b>SI-2</b>	<b>SM-2</b>	<b>SI-3</b>	<b>SM-3</b>	<b>MDS</b>
<b>Distribuição da gordura</b>	4,82c	7,19a	4,06d	6,26b	2,23e	6,41b	0,68
<b>Quantidade de gordura</b>	5,73bc	7,13a	6,08b	5,82bc	3,85d	5,53c	0,51
<b>Tamanho dos glóbulos de gordura</b>	5,77b	3,65c	6,19ab	3,38c	6,51a	3,24c	0,59
<b>Aspecto engordurado</b>	4,05bc	5,14a	4,71ab	4,72ab	3,74c	4,28abc	0,97
<b>Cor vermelha</b>	3,76d	3,91d	6,09b	5,22c	7,32a	7,22a	0,59
<b>Uniformidade da cor</b>	2,84c	3,44bc	4,07b	5,07a	4,93a	5,33a	0,71
<b>Condimentos</b>	4,65a	2,62b	0,89c	0,87c	2,62b	0,64c	0,46
<b>Aroma ácido</b>	4,55a	4,82a	4,77a	4,78a	3,32b	3,55b	0,7
<b>Aroma defumado</b>	1,88b	1,09c	1,16c	0,83c	7,54a	7,37a	0,56
<b>Aroma de condimentos</b>	3,73a	2,91bc	3,4ab	2,67c	3,88a	3,58a	0,65
<b>Aroma de gordura</b>	3,45b	4,91a	4,79a	5,10a	1,13c	1,29c	0,72
<b>Aroma de ranço</b>	1,16c	2,13b	1,99b	3,5a	0,47d	0,46d	0,63
<b>Gosto ácido</b>	4,80b	4,18bc	3,68c	5,60a	4,19bc	4,22bc	0,67
<b>Gosto salgado</b>	4,41b	3,97bc	3,55c	4,31b	7,40a	7,15a	0,66
<b>Sabor de defumado</b>	1,62b	0,97c	0,94c	0,81c	7,49a	7,45a	0,51
<b>Sabor de gordura</b>	4,08b	5,3a	5,77a	5,43a	1,27c	1,56c	0,68
<b>Sabor de ranço</b>	1,45c	2,18b	2,17b	4,32a	0,49d	0,48d	0,57
<b>Sabor de condimento</b>	3,87bc	3,06d	3,26cd	3,60bc	5,00a	4,27b	0,73
<b>Maciez</b>	4,66b	6,68a	6,55a	6,41a	3,64c	3,55c	0,7
<b>Mastigabilidade</b>	5,16b	3,70c	3,68c	3,38c	6,24a	6,27a	0,6

Médias com letras diferentes, na mesma linha diferem significativamente entre si ( $p < 0,05$ )

A **Figura 6.9** ilustra o perfil sensorial das seis amostras de salame, através do gráfico de coordenadas polares, que permite a visualização global do comportamento das amostras em relação a cada atributo. Foi possível visualizar a semelhança das amostras SM-3 e SI-3 em todos os atributos de aroma e sabor e, em alguns atributos da aparência, como a cor vermelha e a uniformidade da cor. Outra informação relevante obtida a partir desse gráfico foi a separação que ocorreu entre os dois tipos de salame devido aos atributos tamanho dos glóbulos de gordura e distribuição da gordura.

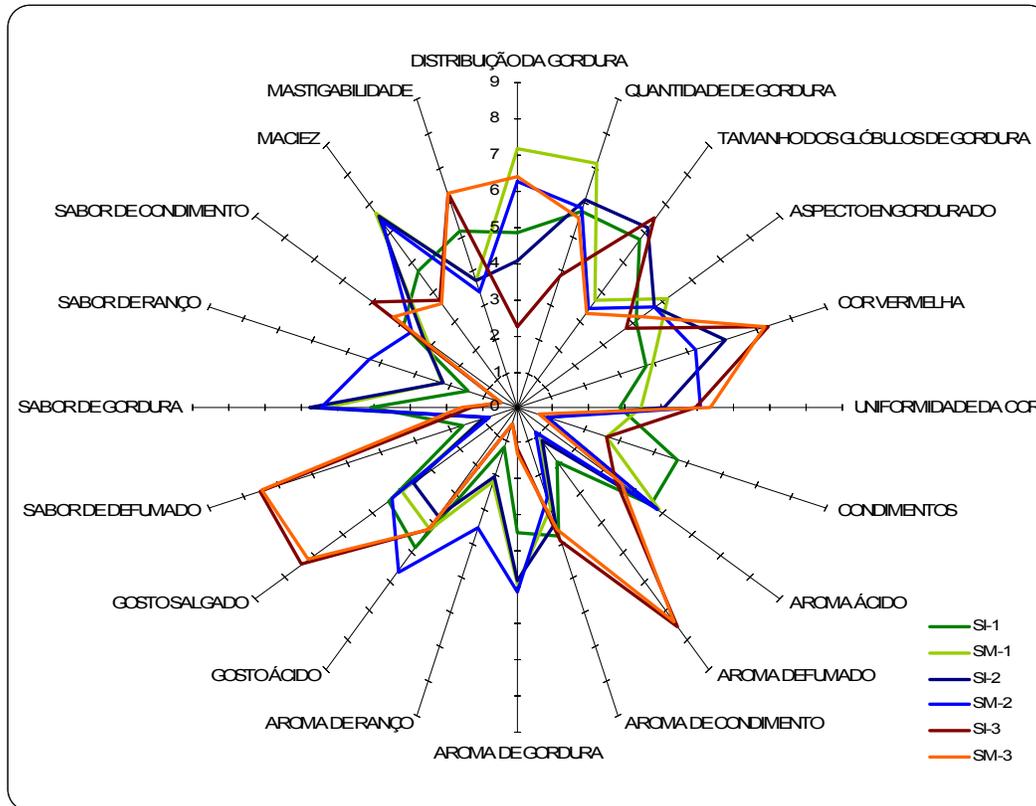


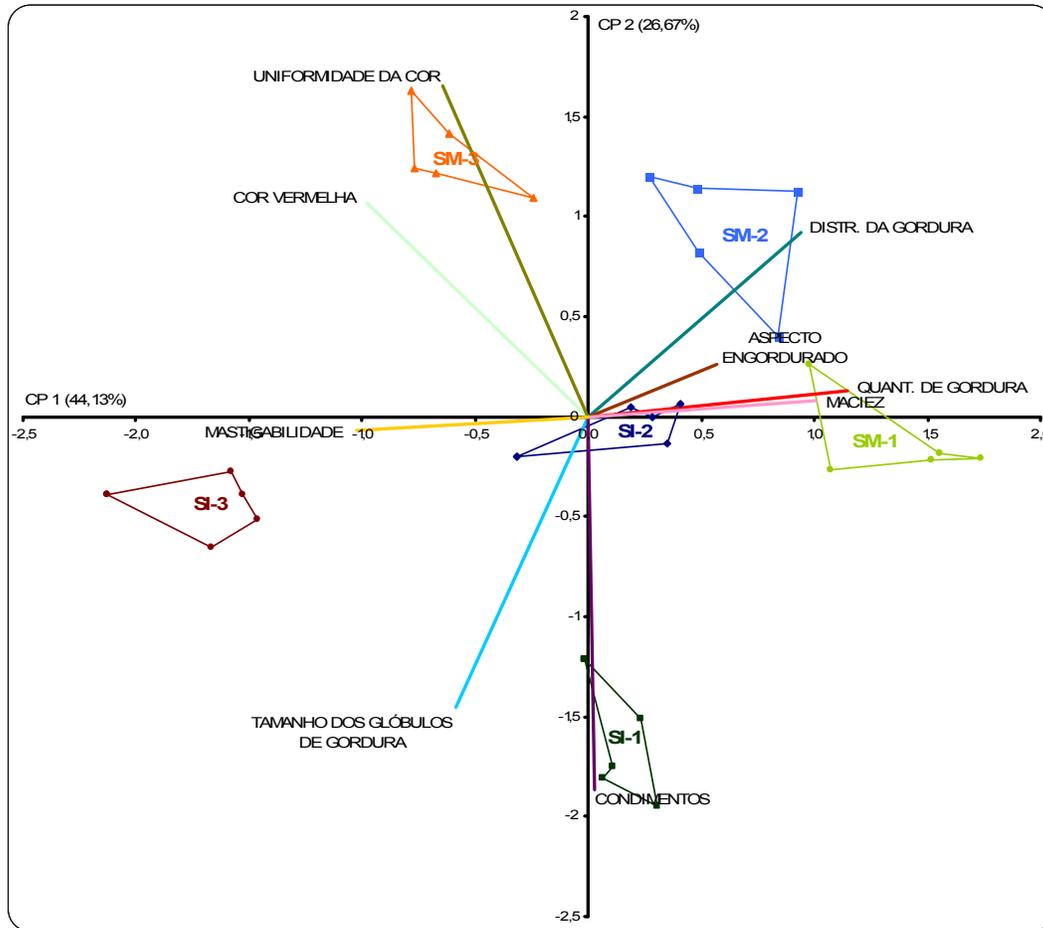
Figura 6.9 - Perfil sensorial das amostras de salame.

Os resultados também foram submetidos a uma análise exploratória dos dados, através da Análise dos Componentes Principais. Na ACP, as amostras foram representadas pelos escores e os atributos pelos vetores e, uma elevada porcentagem da explicação dos dados se concentrou em poucas dimensões, permitindo observar a relação entre as amostras e os atributos. Neste estudo, cada amostra foi representada na forma de um polígono com cinco arestas, onde as amostras semelhantes alocaram-se próximas umas das outras e as que apresentaram diferenças marcantes encontraram-se em quadrantes opostos. Além disso, quanto maior a distância das amostras à origem, maior será a influência dos atributos do mesmo quadrante. A importância de cada atributo sensorial para caracterizar as amostras é dada pelo comprimento do vetor e sua posição no quadrante.

Para obter maior consistência nas interpretações dos dados, os vinte atributos foram divididos em dois grupos. O primeiro grupo foi constituído pelos descritores da aparência e da textura, já o segundo grupo pelos descritores do aroma e do sabor. As Figuras 6.10 e 6.11 ilustram os gráficos gerados na ACPs dos dois grupos.

Na análise de componentes principais dos atributos relacionados à aparência e a textura, foi possível obter uma explicação de 70,80% das informações contidas nos dados com apenas dois componentes principais (CP). Os componentes principais, como são eixos ortogonais, possuem informações diferentes, sendo assim, as contidas no primeiro CP não estão no segundo, e assim por diante. O primeiro componente principal desse grupo explicou 44,13% das informações, discriminando as amostras SM-1 e SM-2 da amostra SI-3, com relação a quatro atributos. As primeiras apresentaram maior quantidade de gordura, maciez e aspecto engordurado, sendo que a quantidade de gordura e a maciez mostraram correlação positiva entre si. A outra amostra foi caracterizada pela alta mastigabilidade, e este atributo apresentou interação negativa com os anteriores.

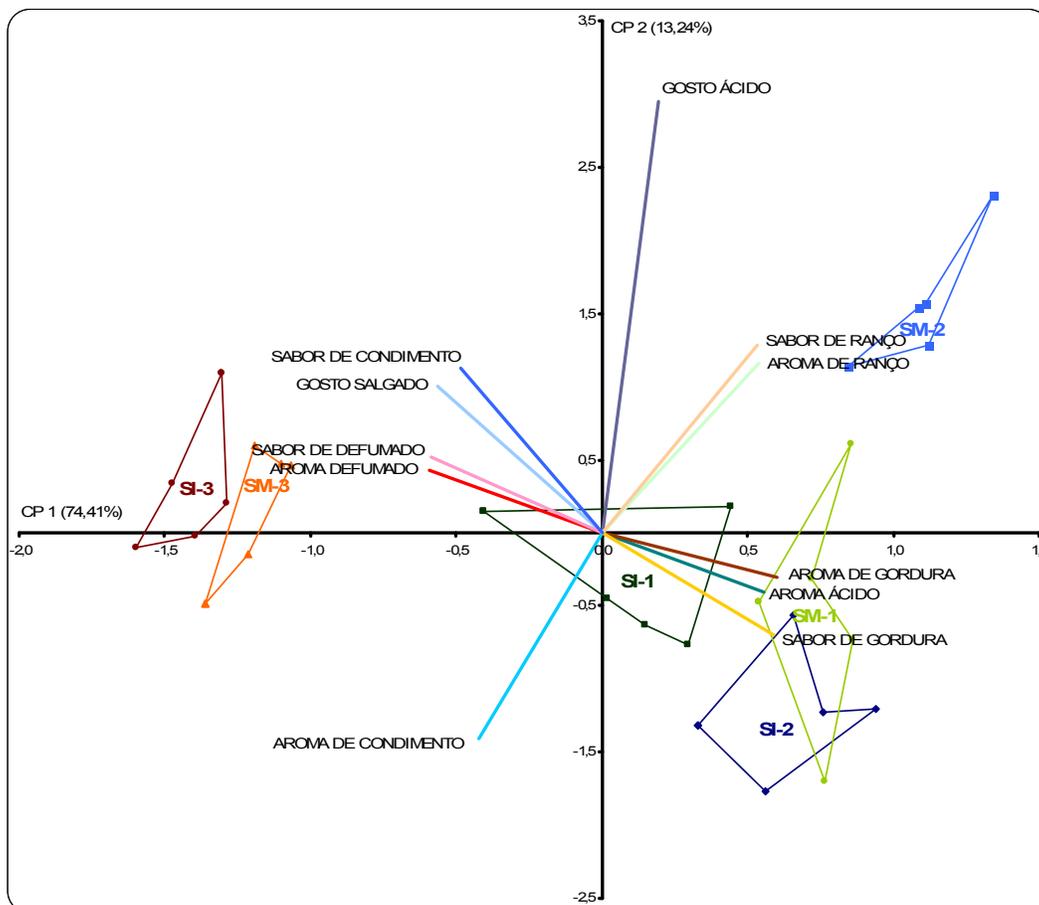
O segundo componente principal, contendo menor quantidade de informações dos dados (26,67%), permitiu diferenciar as amostras SM-3 e SM-2 da amostra SI-1 com relação aos atributos uniformidade da cor e condimentos. Assim, as amostras SM-3 e SM-2 foram caracterizadas pela maior uniformidade da cor, enquanto que a SI-1 pela maior quantidade de condimentos visíveis. Com os vetores distribuição da gordura e tamanho dos glóbulos de gordura foi possível diferenciar as amostras de salame conforme os tipos. As amostras SI-1, SI-2 e SI-3 do Tipo Italiano continham glóbulos de gordura maiores e, as amostras SM-3, SM-2 e SM-1 do Tipo Milano caracterizando-se por uma distribuição da gordura mais homogênea. Essa informação foi também facilmente visualizada no gráfico de coordenadas polares. O atributo cor vermelha discriminou as amostras de salame entre os diferentes fabricantes, porém, entre os Tipos Milano e Italiano do mesmo fabricante foram semelhantes, sendo assim, as amostras SM-3 e SI-3 foram as que tiveram maiores intensidades deste descritor.



**Figura 6.10** - Análise de Componentes Principais das amostras de salame para os atributos de aparência e textura.

No segundo grupo de atributos, correspondente aos de aroma e sabor, obteve-se uma explicação maior dos dados, tendo o primeiro componente principal explicado 74,41% das variações entre as amostras. Nessa análise também foi necessário apenas dois componentes principais para ter um bom entendimento da variabilidade dos dados, representando 87,65% do total. O primeiro componente principal representou a alocação da maioria dos vetores, assim, caracterizou substancialmente as amostras SI-3 e SM-3 pelos atributos aroma e sabor de defumado, gosto salgado e sabor de condimento e também as amostras SM-1, SI-2 e SM-2 pelos atributos sabor de gordura, aroma ácido e de gordura. A amostra SM-2, além das características acima descritas, apresentou como particularidade maior intensidade dos atributos aroma e sabor de ranço e gosto ácido, diferindo estatisticamente das demais ( $p < 0,05$ ). A amostra SI-1 manteve-se com intensidades medianas para a maior parte dos atributos discutidos, no

entanto, teve elevada influência dos vetores aroma de condimento e gosto ácido que, por sua vez, estavam em quadrantes opostos, mantendo a alocação central da referida amostra.



**Figura 6.11** - Análise de Componentes Principais das amostras de salame para os atributos de aroma e sabor.

### 6.3.4 - Teste de Aceitação e Mapa Interno de Preferência

O questionário de recrutamento forneceu informações sobre o perfil do grupo de consumidores selecionado, o qual compreendeu 31 homens e 65 mulheres, pertencendo majoritariamente a um público jovem, com menos de 25 anos (56,3 %) e entre 25 e 35 anos (32,3 %), sendo alunos de pós-graduação (43,8 %) e graduação (34,4 %). As respostas das questões relacionadas ao consumo confirmaram que o grupo selecionado caracteriza-se por consumidores potenciais do produto. Assim, 65,6 % dos consumidores selecionados assinalaram o grau “gosto muito” na questão “o quanto gosta de salame”, em seguida pelo grau “gosto moderadamente” (25,0 %) e

“gosto ligeiramente” (9,4 %). Quanto à freqüência de consumo, 91,7 % dos consumidores responderam que consomem uma vez ou mais por mês o produto, sendo que 37,5 % deles assinalaram uma vez ou mais por semana.

Os resultados mostraram diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) na aceitação das seis amostras de salame com relação a todos os atributos avaliados (aroma, sabor, textura e impressão global), como mostra a **Tabela 6.5**. A amostra SI-1 obteve a maior média dos valores hedônicos para o atributo aroma e, diferiu estatisticamente ( $p \leq 0,05$ ) da amostra SI-3 (menor média) e, ambas não diferiram das SM-1, SI-2, SM-2 e SM-3. Para o atributo sabor, a amostra mais aceita foi a SM-1 diferindo significativamente das amostras SM-2 e SM-3. Já nos atributos textura e impressão global a amostra SM-1 também foi a mais aceita, porém diferiu significativamente apenas do salame SI-3, no entanto, para o atributo impressão global a amostra SM-1 diferiu também da amostra SM-3, e estas não diferiram das restantes.

**Tabela 6.5** - Médias dos valores atribuídos pelos consumidores para as seis amostras de salame, utilizando uma escala hedônica de nove pontos.

Atributos \ Amostra	SI-1	SM-1	SI-2	SM-2	SI-3	SM-3
<b>Aroma</b>	7,58 a	7,27 ab	6,98 ab	7,15 ab	6,94 b	6,99 ab
<b>Sabor</b>	6,84 ab	7,08 a	6,44 ab	6,34 b	6,54 ab	6,23 b
<b>Textura</b>	6,86 ab	7,35 a	6,82 ab	6,93 ab	6,5 b	6,98 ab
<b>Impressão global</b>	6,84 ab	7,14 a	6,53 ab	6,58 ab	6,44 b	6,43 b
<b>Atitude de compra</b>	3,52	3,67	3,23	3,27	3,36	3,33

Médias com letras em comum na mesma linha não diferem significativamente entre si ( $p \leq 0,05$ )

Os consumidores responderam a questão subjetiva, do que “mais gostaram” e “menos gostaram” para cada amostra de salame e os resultados dos termos e os números de vezes em que foram citados encontram-se na **Tabela 6.6**. Os termos mais comumente citados pelos consumidores foram sabor, aroma e textura, seguido de gosto salgado, sabor de gordura, aroma e sabor de defumado, aparência e os demais com número inferior a 20 citações. Esses dados permitiram obter correlação com as respostas hedônicas dos consumidores e, sobretudo, com os dados da análise descritiva quantitativa. Assim, a amostra SI-1, a mais aceita para o atributo aroma, foi relatada 32 vezes pelos consumidores de forma positiva com o termo “aroma”. A

amostra SM-1 foi relatada 23 e 24 vezes com os termos “sabor e textura” como “mais gostei” e, também apresentou maiores médias no Teste de Aceitação para os atributos “sabor, textura e impressão global”, bem como mostrou escore elevado para o atributo maciez, na ADQ. Essas duas amostras obtiveram escores elevados para os atributos aroma e sabor de gordura na análise descritiva e, cerca de 10 consumidores também observaram essa característica, atribuindo como “menos gostei” para o termo “sabor de gordura”. Os consumidores relataram positivamente os salames SI-2 e SM-2 para os termos “aroma” e “textura”, porém tiveram 23 e 25 citações, respectivamente, como “menos gostei” para o termo “sabor”. A amostra SM-2 foi ainda lembrada por uma pequena quantidade de consumidores com relação aos termos “gosto ácido e de ranço”, assim também caracterizada na análise descritiva. As amostras SI-3 e SM-3 apresentaram como características marcantes, na Análise Descritiva Quantitativa, os atributos gosto salgado, aroma e sabor defumado, sendo estes atributos igualmente descritos pelos consumidores. No entanto, os termos aroma e sabor defumado agradaram a alguns consumidores e a outros, desagradaram. Por outro lado, a alta intensidade do gosto salgado presente nessas amostras, desagradou a vários consumidores.

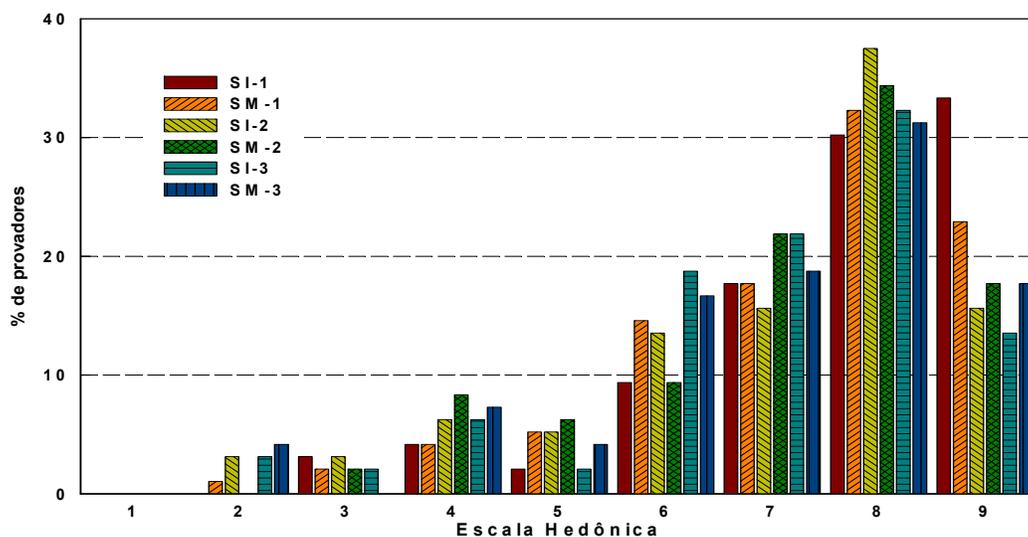
**Tabela 6.6** - Termos sensoriais que os consumidores mais e menos gostaram nas amostras de salame e o número de vezes em que foram citadas.

Termos \ Amostra	SI-1		SM-1		SI-2		SM-2		SI-3		SM-3	
	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
aroma	32	4	21	9	23	10	22	5	17	7	16	15
aroma defumado	--	--	--	--	1	--	--	--	4	3	9	11
sabor	18	17	23	12	15	23	17	25	12	7	8	13
sabor de condimento	3	--	--	--	--	2	--	1	2	--	--	--
sabor de gordura	--	10	--	9	--	3	--	4	1	2		1
sabor defumado	--	--	--	--	--	--	--	--	2	6	5	9
sabor adocicado	--	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
sabor apimentado	1	--	1	--	1	--	3	1	3	4	1	2
sabor de carne	1	--	--	--	--	1	--	--	1	1	--	--
sabor ranço	--	1	--	1	--	1	--	3	--	1	--	--
gosto salgado	--	1	--	1	2	1	--	1	1	11	2	12
gosto amargo	--	1	--	--	--	2	--	1	--	--	--	3
gosto ácido	--	--	1	2	1	1	--	5	--	--	2	4
textura	11	21	24	10	16	13	18	10	8	14	15	17
aparência	1	3	3	--	3	--	3	1	3	2	--	3
cor	--	--	--	--	1	--	--	--	--	--	--	--

+ mais gostaram; - menos gostaram.

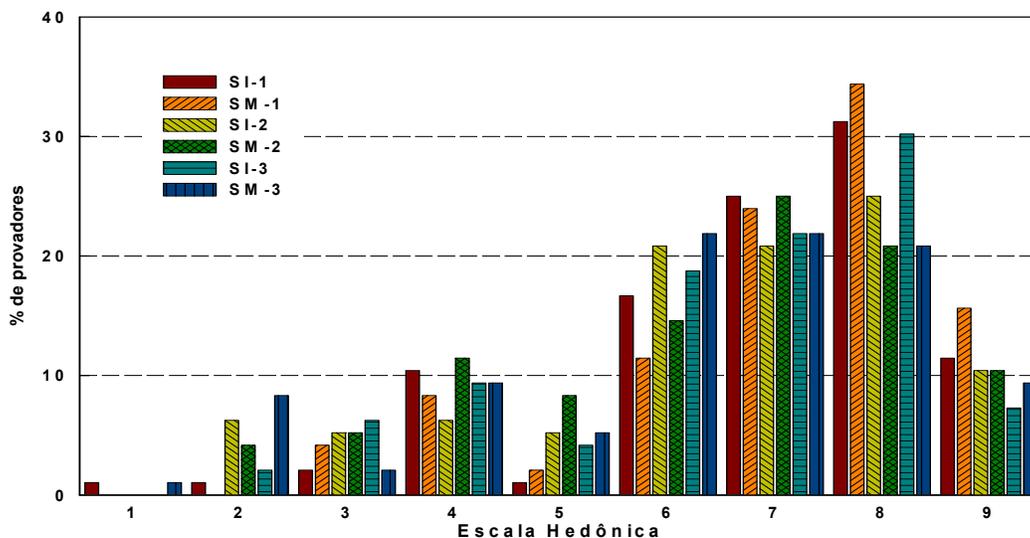
Os atributos aroma, sabor, textura e impressão global foram analisados por gráficos de distribuição das freqüências dos valores hedônicos atribuídos a cada amostra (**Figuras 6.12, 6.13, 6.14 e 6.15**, respectivamente), para facilitar a visualização das diferenças da aceitação de cada atributo entre os salames. Da mesma forma foi analisada a atitude de compra dos produtos (**Figuras 6.16**).

O maior grau de aceitação da amostra SI-1 no atributo aroma pode ser melhor evidenciado na **Figura 6.12**. Esta amostra concentra 81,3% da opinião dos consumidores na escala hedônica entre “gostei moderadamente” e “gostei muitíssimo”, enquanto que as demais amostras atingiram valores percentuais inferiores a 74.



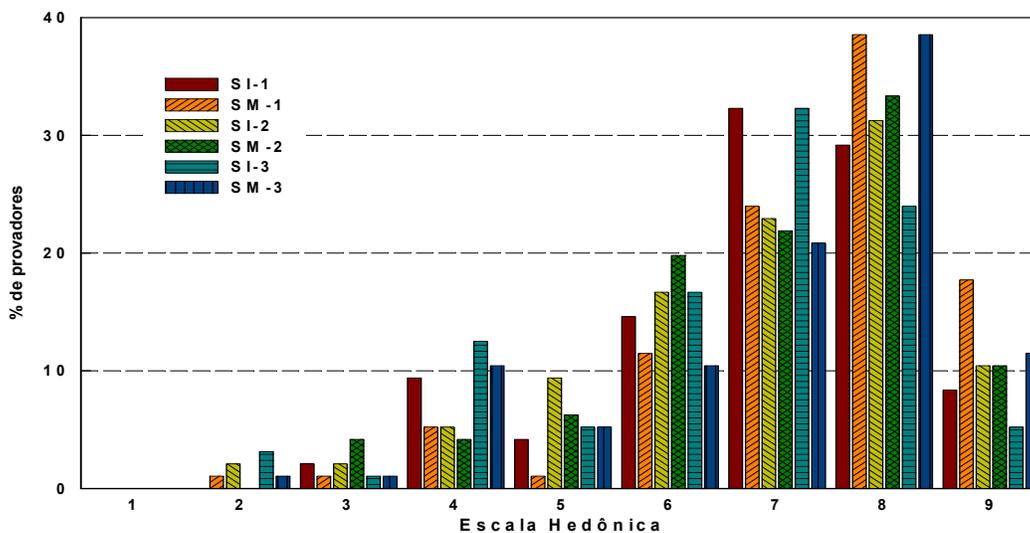
**Figura 6.12** - Histograma da freqüência dos valores hedônicos para a aceitação do AROMA das amostras de salame (1 = desgostei muitíssimo, 5 = nem desgostei / nem gostei e 9 = gostei muitíssimo).

A amostra SM-1 obteve 74% dos consumidores na faixa de escala hedônica entre “gostei moderadamente” e “gostei muitíssimo” (**Figura 6.13**) para o atributo sabor e, diferiu significativamente das amostras SM-2 e SM-3, as quais acumularam apenas 56,3 e 52,1%, respectivamente.

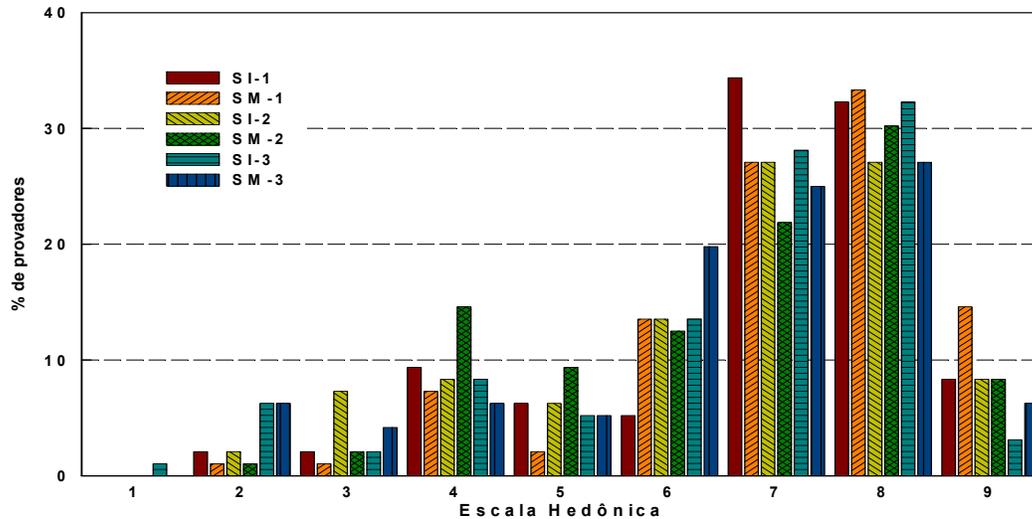


**Figura 6.13** - Histograma da frequência dos valores hedônicos para a aceitação do SABOR das amostras de salame (1 = desgostei muitíssimo, 5 = nem desgostei / nem gostei e 9 = gostei muitíssimo).

Em relação à textura, o salame SM-1 teve a maior aceitação pelos consumidores, com 80,2% na faixa de “gostei moderadamente” e “gostei muitíssimo” (**Figura 6.14**), sendo que os demais salames tiveram este somatório inferior a 70,8%. A amostra SI-3, que diferiu significativamente da mais aceita, obteve apenas 61,5% dos consumidores na mesma faixa. Conseqüentemente, esta amostra teve um maior grau de rejeição pelos consumidores, obtendo 16,7% utilizando a faixa de categorias “desgostei muitíssimo” a “desgostei ligeiramente”.



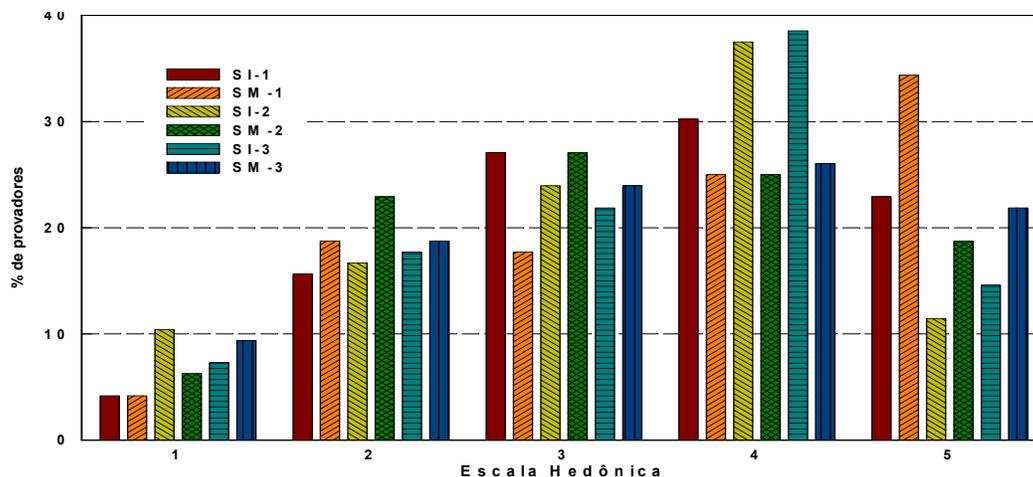
**Figura 6.14** - Histograma da frequência dos valores hedônicos para a aceitação da TEXTURA das amostras de salame (1 = desgostei muitíssimo, 5 = nem desgostei / nem gostei e 9 = gostei muitíssimo).



**Figura 6.15** - Histograma da frequência dos valores hedônicos para a aceitação da IMPRESSÃO GLOBAL das amostras de salame (1 = desgostei muitíssimo, 5 = nem desgostei / nem gostei e 9 = gostei muitíssimo).

Quanto à impressão global, as amostras do fabricante 3, de uma forma geral, tiveram menor aceitação do que as demais, diferindo significativamente do salame Tipo Milano do fabricante 1. Considerando a faixa de categorias “gostei moderadamente” a “gostei muitíssimo”, as amostras SI-1 e SM-1 apresentaram 75% da aceitação dos consumidores (**Figura 6.15**), porém, nas demais amostras todas atingiram valores percentuais muito próximos e abaixo de 63,6.

O gráfico de frequência da **Figura 6.16** permite inferir a maior intenção de compra dos consumidores pela amostra de salame SM-1, a qual obteve a maior percentagem de consumidores (59,4%) na faixa de categoria entre “provavelmente compraria” e “certamente compraria”. Na mesma faixa de categoria a amostra SM-2 concentrou apenas 43,8% dos consumidores. Entretanto, as demais amostras variaram entre 47,9 a 53,1% dos consumidores.



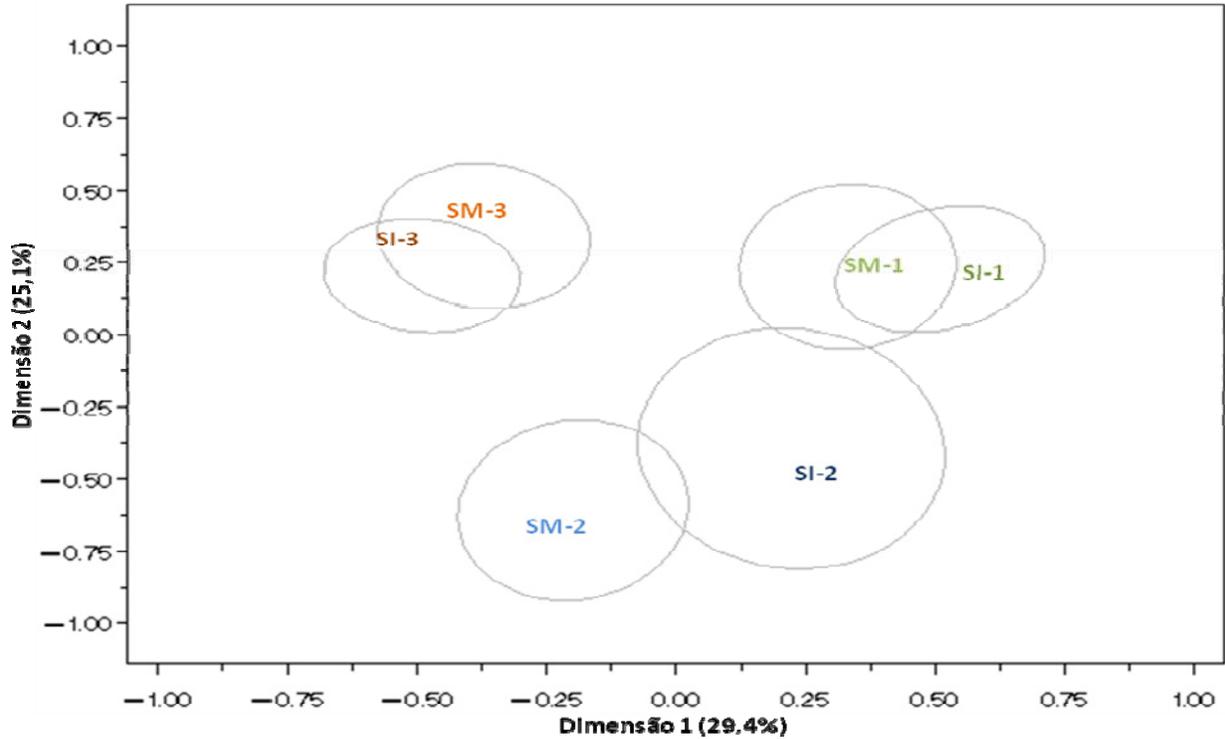
**Figura 6.16** - Histograma da frequência dos valores hedônicos para a INTENÇÃO DE COMPRA das amostras de salame (1 = certamente não compraria, 3 = talvez comprasse / talvez não comprasse e 5 = certamente compraria).

Os resultados da análise estatística multivariada, denominada Mapa Interno de Preferência, representaram graficamente a preferência individual dos consumidores para o atributo impressão global das seis amostras de salame. As **Figuras 6.17** e **6.18** ilustram as posições das amostras e dos consumidores (representados por números de 1 a 96), respectivamente. Essas figuras representam as duas primeiras dimensões da preferência, as quais foram significativas ( $p < 0,10$ ) e, acumularam 54,5% de variância explicada dos dados.

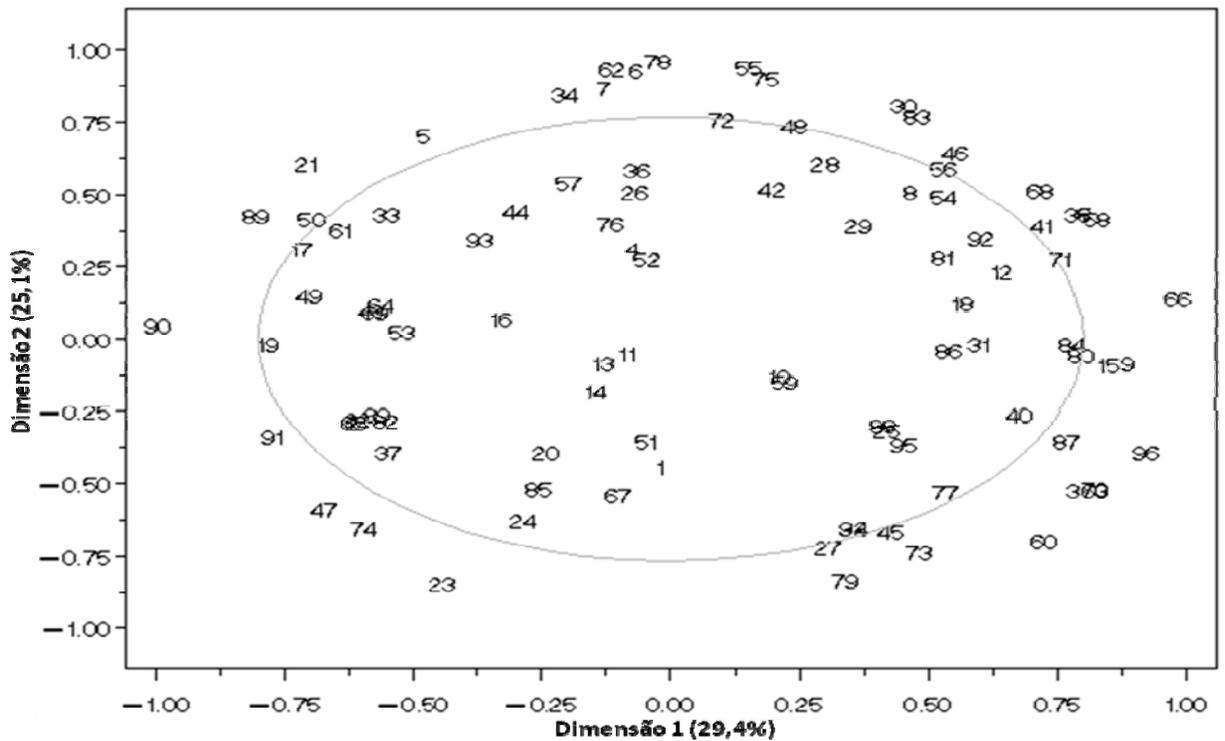
A **Tabela 6.7** apresenta o número de consumidores que foram significativamente ajustados ( $p < 0,10$ ) pelas duas dimensões do MDPREF (**Figuras 6.18**) em cada quadrante. Dentre os 96 consumidores, 39 mostraram aceitação significativamente maior por uma ou mais amostras, no atributo sensorial em questão.

**Tabela 6.7** - Número de consumidores de salame que foram significativamente ajustados ( $p < 0,10$ ) pelas duas primeiras dimensões de preferência em cada quadrante do plano cartesiano.

Quadrante	Superior Direito	Superior Esquerdo	Inferior Direito	Inferior Esquerdo	Total
Consumidores ajustados	15	10	10	4	39



**Figura 6.17** - Posição das amostras comerciais de salame Tipo Italiano (SI-1, SI-2 e SI-3) e Tipo Milano (SM-1, SM-2 e SM-3) no Mapa Interno de Preferência (MDPREF).



**Figura 6.18** - Segmentos e posição individual dos consumidores no Mapa Interno de Preferência (MDPREF).

Nos gráficos das **Figuras 6.17 e 6.18**, as amostras e os consumidores estão representados por elipses de 90% de confiança. Para as amostras, estas elipses permitiram distinguir significativamente as amostras em dois segmentos ( $p < 0,10$ ), no entanto, um terceiro segmento foi gerado, devido ao comportamento diferenciado da amostra SM-2. Para a interpretação do gráfico dos consumidores, a elipse plotada determina o limite crítico da região de confiança ( $p = 10\%$ ), e quando os consumidores são posicionados fora da elipse mostram correlações significativas com as amostras do mesmo quadrante ( $p < 0,10$ ).

O primeiro segmento (Seg1) de consumidores ajustados, em maior número (25), mostrou maior grau de aceitação pelas amostras SI-1, SM-1 e SI-2, as quais foram alocadas nos quadrantes superior e inferior direito (**Figuras 6.17 e 6.18**). As amostras deste segmento indicam que estes consumidores preferiram salames com as seguintes características sensoriais obtidas da ADQ: maior quantidade de gordura e elevada maciez, para aparência e textura; aroma e sabor de gordura e aroma ácido, bem como aroma de condimento e gosto ácido em grau intermediário, para os atributos de aroma e sabor.

Por outro lado, o segundo segmento (Seg2) foi caracterizado pelo maior grau de aceitação pelas amostras SI-3 e SM-3 por um grupo de dez consumidores ajustados, e ambos alocaram-se no quadrante superior esquerdo (**Figuras 6.17 e 6.18**). Estes consumidores mostraram preferência por amostras defumadas, salgadas e por possuir intenso sabor de condimento, bem como por um produto com cor vermelha mais intensa, assim descritas na Análise Descritiva Quantitativa.

A **Tabela 6.8** mostra os valores médios atribuídos às amostras de salame pelos consumidores em cada segmento gerado. As amostras foram também analisadas por análise de variância, aplicando o teste Tukey ( $p < 0,05$ ) somente para os consumidores ajustados dos dois primeiros segmentos. Os resultados mostraram que os consumidores do Seg1 preferiram significativamente ( $p < 0,05$ ) as amostras SI-1, SM-1 e SI-2 com relação as demais. Já no Seg2 os 10 consumidores atribuíram escores elevados para as amostras SI-3 e SM-3, no entanto, os consumidores que se alocaram próximo do eixo da segunda dimensão da parte superior, também gostaram da amostra SM-1. O segmento 3 (Seg3) alocou-se no quadrante inferior esquerdo, posicionando-se a amostra SM-2 e compreendendo apenas 4 consumidores ajustados, por esse motivo,

julgou-se adequado não realizar o teste de médias. Entretanto, ficou claro através dos escores médios deste grupo de consumidores, a sua preferência pela referida amostra (**Tabela 6.8**). O salame SM-2 apresentou elevados escores nos atributos aroma e sabor de ranço na ADQ, o que talvez explique a rejeição desta amostra pelos demais consumidores e, também, o fato dos consumidores que a preferiram, possuírem como padrão de aroma e sabor para este produto um grau mais acentuado dos descritores relatados para esta amostra.

**Tabela 6.8** - Valores médios atribuídos às amostras de salame pelos consumidores em cada segmento.

Segmentos	SI-1	SM-1	SI-2	SM-2	SI-3	SM-3	N <sup>a</sup>
<b>Seg1</b>	7,84a	7,76a	7,08a	5,76b	5,64b	5,44b	25
<b>Seg2</b>	6,20b	6,60ab	5,30b	5,60b	7,90a	7,90a	10
<b>Seg3<sup>b</sup></b>	5,25	4,75	7,25	8,00	7,00	7,25	4

<sup>a</sup> número de consumidores ajustados em cada segmento; Médias com letras em comum na mesma linha não diferem significativamente entre si ( $p \leq 0,05$ ); <sup>b</sup> Segmento com poucos consumidores ajustados, desta maneira não foi realizado testes estatísticos.

Os demais 57 consumidores não foram ajustados no MDPREF, portanto, mostraram não ter preferência declarada a uma ou grupo de amostras, e gostaram igualmente de todos os salames.

De uma forma geral, a aceitação global das amostras de salame do mercado brasileiro foram direcionadas primeiramente pelo fabricante, sendo assim, as amostras mais aceitas seguiram a ordem dos fabricantes 1, 2 e 3. Posteriormente, a aceitação da Impressão global se deu pelos tipos de salame, sendo que os Milanos receberam escores médios maiores que os Italianos (não apresentando diferença significativa,  $p > 0,05$ ), com exceção do fabricante 3, que teve um escore médio praticamente igual (**Tabela 6.5**). Assim, a aceitação entre os salames analisados pelos consumidores não inferiu preferência para um dos tipos de salame analisados, independentemente do fabricante.

## 6.4 - CONCLUSÕES

O presente trabalho evidenciou substancial distinção entre os Perfis Sensoriais dos salames nacionais produzidos pelos principais fabricantes, que proporcionam ao consumidor brasileiro opções destes produtos com características sensoriais bastante peculiares. Além disso, com o auxílio do Mapa Interno de Preferência foi possível visualizar distintos segmentos de consumidores ajustados estatisticamente, os quais apresentaram claramente suas preferências pelas amostras. De fato, o estudo teve êxito no levantamento dos descritores sensoriais para os dois tipos de salame entre os diferentes fabricantes, no entanto, as únicas características que puderam inferir distinção entre os tipos de salames foram o tamanho dos glóbulos de gordura (maior para os Italianos) e a distribuição da gordura (mais homogêneo para os Milanos) na fatia, isso independente do fabricante. As demais características de aparência e textura, bem como de aroma e sabor, foram altamente dependentes do fabricante do produto, devido ao uso de distintas matérias-primas e ingredientes, bem como o grau de tecnologia aplicado nas etapas da manufatura. Este estudo representou um primeiro passo para a determinação dos padrões de identidade e qualidade sensorial do referido produto.

## 6.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTONI, I. **Influência dos microrganismos *Staphylococcus xylosus*, *Lactobacillus plantarum* e *Staphylococcus carnosus* no perfil aromático de salames de peru.** Campinas – SP, Tese (doutorado) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. Guidelines for the selection and training of sensory panel members. **Philadelphia: ASTM**, 1981.
- BERNA, A. Z.; LAMMERTYN, J.; BUYSSENS, S.; DI NATALE, C.; NICOLAÏ, B. M. Mapping consumer liking of tomatoes with fast aroma profiling techniques. **Biol. Tec.**, 38: 115-127, 2005.
- BRASIL, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa N.º 22, DE 31 DE JULHO DE 2000.
- COCHRAN, W. H. & COX, G. M. *Experimental Designs*, 2<sup>nd</sup> Edition, **John Wiley & Sons**, New York, 1957.

- DEMEYER, D; STAHNKE, L. H. Quality control of fermented meat products. In: KERRY, J.; KERRY, J.; LEDWARD, D. Meat Processing. Boca Raton – USA / CRC Press, 2002.
- GEEL, L.; KINNEAR, M.; KOCK, H. L. Relating consumer preferences to sensory attributes of instant coffee. **Food Qual. Pref.**, 16: 237-244, 2005.
- GREENHOFF, K. & MACFIE, H. J. H. Preference mapping in practice. In: MACFIE, H. J. H. & THOMSON, D. M. H., Measurement of food preferences, London: Blackie academic & professional, 137-166, 1994.
- HAGEN, B. F.; NAES, H.; HOLCK, A. Meat starters have individual requirements for Mn<sup>2+</sup>. **Meat Sci.**, 55: 161-168, 2000.
- HELGESEN, H.; SOLHEIN, R.; NAES, T. Consumer preference mapping of dry fermented lamb sausage. **Food Qual. Pref.**, 2: 97-109, 1997.
- LÊ, S. & LEDAUPHIN, S. You like tomato, I like tomato: Segmentation of consumers with missing values. **Food Qual. Pref.**, 17: 228-233, 2006.
- MACFIE, H. J.; BRATCHELL, N.; GREENHOFF, K.; VALLIS, L. Designs balance the effect of order of presentation and first-order carry-over effects in hall tests. **J. Sens. Stud.**, 4: 129-148, 1989.
- MARTÍNEZ, C.; CRUZ, M. J. S.; HOUGH, G.; VEGA, M. J. Preference mapping of cracker type biscuits. **Food Qual. Pref.**, 13: 535-544, 2002.
- MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. Sensory evaluation techniques. 3<sup>rd</sup> Edition, **CRC Press**, Inc. Boca Raton, FL, USA, 387pp, 1999.
- MONTELONE, E.; FREWER, L.; WALKELING, I.; MELA, D. J. Individual differences in starchy food consumption: The application of preference mapping. **Food Qual. Pref.**, 4: 211-219, 1998.
- MOSKOWITZ, H.R. Product testing and sensory evaluation of foods. Westport: **Food & Nutr.** Press Inc., p.605, 1983.
- MURRAY, J. M. & DELAHUNTY, C. M. Mapping consumer preference for the sensory and packaging attributes of cheddar cheese. **Food Qual. Pref.**, 11: 419-435, 2000.
- ORDÓÑEZ, J. A.; HIERRO, E. M.; BRUNA, J. M.; DE LA HOZ, L. Changes in the components of dry-fermented sausages during ripening. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, 3: 329-367, 1999.
- SAS INSTITUTE INC. SAS/IML<sup>®</sup> Software: Usage and Refence, Version 8.0, SAS Institute Inc, Campus Drive, Cary, NC, USA, 2000.

- STAHNKE, L. H.; HOLCK, A.; JENSEN, A.; NIELSEN, A. ; ZANARDI, E. Maturity acceleration of Italian dried sausage by *Staphylococcus carnosus* – Relationship between maturity and flavor compounds. **J. Food Sci.**, 67: 1914-1921, 2002.
- STONE, H.; SIDEL, J. L. Descriptive analysis. In: STONE, H.; SIDEL, J. L. Sensory Evaluation Practices. **London: Acad. Press**, p. 202-226, 1985.
- VIALON, C.; BERDAGUÉ, J. L.; MONTEL, M. C.; TALON, R.; MARTIN, J. F.; KONDJAYAN, N.; DENOYER, C. The effect of stage of ripening and packaging on volatile content and flavour of dry sausage. **Food Res. Int.**, 29: 667-674, 1996.
- VILLANUEVA, N. D. M. **Avaliação do desempenho de quatro métodos de escalonamento em testes sensoriais de aceitação utilizando modelos normais aditivos de análise da variância e mapas internos de preferência.** 2003. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2003.
- WESTD, F.; HERSLETH, M.; LEA, P. Strategies for consumer segmentation with applications on preference data. **Food Qual. Pref.**, 15: 681-687, 2004.

## Capítulo 7.

# **IMPORTÂNCIA ODORÍFERA DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DE SALAME TIPO ITALIANO ISOLADOS POR *HEADSPACE* DINÂMICO**

Wagner, R.<sup>1</sup>; Da Silva, M. A. A. P.<sup>2</sup>; Franco, M. R. B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6121, Campinas – SP, Brasil.

<sup>2</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Alimentos e Nutrição, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6121, Campinas – SP, Brasil.

## RESUMO

Técnicas de CG-Olfatometria, como OSME e Frequência de detecção dos odores, são ferramentas eficientes para determinar os compostos voláteis importantes para o aroma dos alimentos. Neste estudo, os voláteis de salame tipo Italiano produzido no Brasil foram identificados por CG-EM e suas importâncias odoríferas, pela primeira vez, foram acessadas por OSME. Os compostos voláteis da amostra de salame (n=5) foram isolados através da técnica de *headspace* dinâmico. A adsorção dos voláteis foi realizada em Porapak Q<sup>®</sup>, por 3h e 26' a 40°C, e eluídos com diclorometano. Os isolados foram analisados por cromatografia gasosa acoplada aos detectores de ionização em chama (DIC) e espectrometria de massas (EM) para quantificação e a identificação dos voláteis, respectivamente. Aplicando a técnica de tempo-intensidade OSME, quatro julgadores treinados avaliaram os odores presentes no efluente do CG (n=4). Os julgadores utilizaram uma escala de 10 pontos para registrar a intensidade de cada odor e os descreveram. Adicionalmente, 11 julgadores não treinados avaliaram pelo método de Frequência de detecção dos odores a mesma amostra de salame, os quais registraram e descreveram os odores percebidos. Foram detectados 117 compostos voláteis por CG-DIC, dos quais 104 foram identificados por CG-EM. Álcoois (49,3%), terpenos (23,5%), ésteres (18,3%) foram as classes químicas dominantes, com cetonas, aldeídos, fenóis, ácidos, furanos, lactona e alguns compostos com enxofre, representando menos de 9%. Através de OSME, os julgadores detectaram no efluente cromatográfico 60 estímulos odoríferos, enquanto que, por Frequência, a equipe não treinada detectou 86. Apesar da diferença do número de compostos odoríferos encontrados, ambas as técnicas apresentaram boa correspondência na determinação dos compostos de maior impacto odorífero, sendo eles: um composto não identificado (ácido/ardido/gás), 1-octen-3-ol (sopa de legumes/batata cozida), p-guaiacol (defumado), 1-octen-3-ona (mofo), ácidos 2- e 3-metilbutanóico (queijo/fermentado), butanoato de etila, 2- e 3-metilbutanoato de etila, acetato de propila e acetato de metilpropila, com aromas frutais, além de dialildisulfeto (alho/tempero). Similarmente, vários compostos classificaram-se na região de importância odorífera moderada. Por outro lado, algumas discrepâncias foram encontradas entre as técnicas associadas principalmente com a superestimação da importância odorífera de alguns compostos pela técnica de Frequência. Desta forma, ambas determinaram efetivamente os compostos voláteis importantes para o aroma de salame tipo Italiano. Porém, a técnica de OSME foi considerada mais precisa, pois apresentou elevado poder de discriminação entre os voláteis odoríferos do salame. Por outro lado, a técnica de Frequência necessita um menor número de análises.

Palavras-chave: OSME, Frequência de Detecção dos Odores, CG-O e impacto odorífero.

## 7.1 - INTRODUÇÃO

Uma característica sensorial muito importante para a qualidade dos salames é o aroma, o qual difere completamente dos produtos cárneos processados termicamente. Existem reações e vias metabólicas que ocorrem na matriz cárnea, que contribuem fortemente para formar o aroma característico do produto, como a oxidação de lipídeos e reações de esterificação produzidas pelo metabolismo microbiano (STAHNKE, 1994; STAHNKE, 1995) e igualmente, o catabolismo de aminoácidos e a fermentação de carboidratos (ORDÓÑEZ *et al.*, 1999). Normalmente, a natureza e a quantidade de condimentos (pimenta, alho e outros) usados também contribuem para o aroma do salame (MEYNIER *et al.*, 1999).

A cromatografia a gás tem sido uma técnica importante para a análise do aroma dos alimentos. Dessa maneira, os detectores físico-químicos fornecem informações relevantes sobre a composição dos voláteis, dos quais muitos não são percebidos pelo olfato humano (ACREE & BARNARD, 1994). Por outro lado, muitos desses compostos determinam um importante papel no aroma específico de um produto alimentício, e são conhecidos como “compostos de atividade odorífera” (GROSCH, 1993). Portanto, a combinação da cromatografia a gás com a olfatométria (CG-O) tem sido extensivamente usada na pesquisa do aroma de alimentos, permitindo a detecção da potência odorífera de compostos presentes em misturas complexas, devido à sensibilidade do nariz humano (LE GUEN *et al.*, 2000; VAN RUTH, 2001; SENGER-EMONNOT *et al.*, 2006).

Diferentes técnicas têm sido utilizadas para estimar a importância odorífera dos compostos constituintes do isolado (GROSCH, 2001). Essa importância odorífera pode ser estimada por técnicas de diluição do isolado, de tempo-intensidade e frequência de detecção do odor (VAN RUTH & O'CONNOR, 2001). As técnicas de diluições sucessivas do extrato, comumente conhecidas como CHARM<sup>TM</sup> – *Combined Hedonic Response Measurement* - (ACREE *et al.*, 1984) e AEDA – *Aroma Extraction Dilution Analysis* - (ULLRICH & GROSCH, 1987) são baseadas em medidas de *threshold*, as quais assumem uma relação linear entre a intensidade odorífera de um composto e a sua concentração, e por isso têm sido criticadas (FRIJTERS, 1978; MAARSE, 1991). Enquanto que as técnicas de frequência de detecção do odor, como NIF/SNIF – *Nasal Impact Frequency / Surface of Nasal Impact Frequency* - (POLLIEN *et al.*, 1997;

POLLIEN *et al.*, 1999) e OGA – *Olfactometry Global Analysis* - (VAN RUTH *et al.*, 1996; LE GUEN *et al.*, 2000) e as técnicas de avaliação de tempo-intensidade, como OSME – “cheiro” em grego - (McDANIEL *et al.*, 1990; MIRANDA-LOPEZ *et al.*, 1992) e FSCM – *Finger Span* - (ETIÉVANT *et al.*, 1999) apresentam a sólida fundamentação da psicofísica moderna, de acordo com a lei de Stevens, em que o estímulo odorífero assume uma relação logarítmica com a concentração do composto.

LE GUEN *et al.* (2000) e VAN RUTH & O’CONNOR (2001) compararam os resultados obtidos entre as técnicas olfatométricas de frequência de detecção dos odores, OSME e AEDA. Em ambos os trabalhos foi reportado uma elevada correlação positiva entre as técnicas de frequência e OSME, porém apresentando menor correlação com a técnica AEDA. A técnica de frequência de detecção foi considerada com grande potencial de aplicação, pelo fato de ser mais simples para os julgadores e requerer menos treinamento (VAN RUTH & O’CONNOR, 2001), além de apresentar alta repetibilidade (VAN RUTH, 2004). Por outro lado, a técnica OSME demonstrou alto poder de discriminação entre diferentes níveis de concentração de uma mistura de compostos odoríferos (DA SILVA *et al.*, 1994; VAN RUTH, 2004), e permitiu classificar os compostos pelo grau de intensidade odorífera.

Existem muitos trabalhos envolvendo a análise de compostos voláteis em salame (BERDAGUÉ *et al.*, 1993; JOHANSSON *et al.*, 1994; DEMEYER *et al.*, 2000; CAMPOS *et al.*, 2006), por outro lado, poucos estudos foram realizados sobre os compostos odoríferos responsáveis pelo aroma típico de curado e maturado presente em salames. Nesses trabalhos foram utilizadas as técnicas de frequência de detecção (STAHNKE, 1994; STAHNKE, 1995; MEYNIER *et al.*, 1999; MARCO *et al.*, 2007) ou então de diluições em série (SCHMIDT & BERGER, 1998; BLANK *et al.*, 2001).

Os compostos que foram considerados os mais importantes para o aroma de salame, descritos na literatura, foram o metanotiol e eugenol, os ácidos graxos lineares de cadeia curta (C2-6), ácidos com ramificação metila (ácido 2-metilpropanóico e 3-metilbutanóico), cetonas (2-heptanona, 1-octen-3-ona, diacetil e 2,3-pentadiona), aldeídos não ramificados (acetaldeído, hexanal, octanal, (E,Z)2,4-decadienal, entre outros), aldeídos com ramificação metila (2- e 3-metilbutanal, metional), ésteres (2-metilpropanoato de etila, 2- e 3-metilbutanoato de etila, butanoato de etila, entre outros), sulfetos (dimetilsulfeto, dimetildisulfeto, metilalilsulfeto) e aromáticos (2-

fenilacetaldéido, 2-feniletanol, p-cresol e guaiacol) (STAHNKE, 1994 e 1995; SCHMIDT & BERGER, 1998; MEYNIER *et al.*, 1999; BLANK *et al.*, 2001; MARCO *et al.*, 2007)

O objetivo deste trabalho foi determinar a importância odorífera dos compostos voláteis presente no salame Tipo Italiano industrializado, através da técnica olfatométrica OSME e comparar os resultados com outra técnica de princípio diferente, Frequência de detecção, utilizando nos dois casos um método de enriquecimento dos compostos voláteis do *headspace*. Pela primeira vez a técnica OSME será aplicada aos compostos voláteis de salame para a identificação dos voláteis odoríferos.

## 7.2 - MATERIAL E MÉTODOS

### 7.2.1 - Escolha e preparo da amostra

A amostra de salame Tipo Italiano utilizada neste estudo foi selecionada devido a sua alta qualidade de aroma, assegurada por 96 consumidores potenciais do produto (WAGNER *et al.*, 2005a). Cinco peças de um mesmo lote de salame tipo Italiano foram adquiridas nos supermercados da cidade de Campinas – SP e armazenadas sob congelamento até a hora do preparo. Os salames foram cortados em pequenos pedaços e moídos em triturador de uso doméstico; imediatamente após este processamento, 60 g de amostra foram transferidos aos sistemas de captura.

### 7.2.2 - Isolamento dos compostos voláteis do salame

Os compostos voláteis do salame tipo Italiano foram isolados através do método de enriquecimento dos compostos voláteis do *headspace*, por sucção e adsorção em armadilhas com polímero poroso (Porapak Q<sup>®</sup>, 80-100 mesh - Waters Associates), descrito por FRANCO & RODRIGUEZ-AMAYA (1983), modificado e otimizado por WAGNER *et al.* (2005b). As armadilhas foram condicionadas a 170°C por 48 horas, sob uma vazão de 40 mL.min<sup>-1</sup> de gás nitrogênio ultra puro e lavagens intermitentes com 300 µL de hexano e diclorometano (grau cromatográfico), a cada 2 horas. Após cada captura, as armadilhas foram eluídas novamente com 300 µL de solvente e recondicionadas nas mesmas condições de temperatura e vazão, por 8 horas.

Os voláteis do salame foram capturados sob vácuo de 100 mm de Hg (aprox.), por 3 horas e 26 minutos, à temperatura de 40°C e eluídos da armadilha com 300 µL de

solvente (diclorometano grau cromatográfico). Os isolados foram mantidos sob congelamento até a realização das análises. Cada peça de salame deu origem a um isolado, o que foi analisado por CG-DIC.

### 7.2.3 - Separação dos compostos voláteis por cromatografia gasosa de alta resolução

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo gasoso (SHIMADZU, GC-17A) equipado com um detector de ionização em chama (CG-DIC). O volume de amostra injetado foi de 3  $\mu\text{L}$  no modo *splitless* (período de *splitless* 0,9 min). A separação dos compostos foi efetuada em uma coluna capilar de sílica fundida de 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e 0,5  $\mu\text{m}$  de espessura da fase estacionária DB-Wax (J&W Scientific, Folsom, Califórnia, USA). Hélio foi utilizado como gás de arraste, sob vazão constante de 1,0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As temperaturas do injetor e do detector foram de 250°C. A programação de temperatura da coluna foi iniciada a 35°C e mantida por 5 min, em seguida iniciou-se uma rampa de 2°C $\cdot\text{min}^{-1}$  até atingir 80°C, depois uma segunda rampa de 4°C $\cdot\text{min}^{-1}$  até 200°C e esta temperatura foi mantida por 5 min. A série homóloga de alcanos (C6-C24) foi analisada nessas mesmas condições cromatográficas, para cálculo dos Índices de Kovats (IK).

### 7.2.4 - Identificação dos compostos voláteis por espectrometria de massas

Os cinco isolados da amostra de salame foram misturados em um mesmo frasco e a partir deste, foram realizadas as análises qualitativas, tanto a instrumental como a sensorial. Os compostos foram identificados utilizando-se o mesmo cromatógrafo gasoso, acoplado a um espectrômetro de massas (SHIMADZU, GC-MS QP-5000). A temperatura da interface CG-EM foi de 240°C e o instrumento foi operado no modo de ionização por elétrons (+70 eV), com varredura de 35 a 350  $m/z$  e voltagem do detector a 1,2 kV. As condições analíticas do CG foram as mesmas descritas anteriormente.

Os compostos foram, primeiramente, tentativamente identificados pela comparação dos espectros de massas obtidos com aqueles fornecidos pela biblioteca do National Institute of Standards and Technology (NIST). Posteriormente foram comparados os índices de retenção relativa (Índice de Kovats), a ordem de eluição e a propriedade odorífera dos compostos com os encontrados na literatura (JENNINGS &

SHIBAMOTO, 1980; ACREE & HEINRICH, 2006; EL-SAYED, 2006). Quando disponíveis como substância pura, os espectros de massas dos analitos e dos padrões também foram comparados e então considerados positivamente identificados.

### 7.2.5 - Cromatografia Gasosa-Olfatometria

O isolado de salame foi submetido à avaliação sensorial através de duas técnicas olfatométricas de parâmetros diferentes, e conhecidas como Frequência de detecção dos odores e OSME (McDANIEL *et al.*, 1990; MIRANDA-LOPEZ *et al.*, 1992).

As análises olfatométricas foram realizadas em um cromatógrafo gasoso VARIAN modelo 3800. As condições cromatográficas usadas foram as mesmas descritas acima, porém, o detector instrumental foi substituído por um olfatômetro, constituído por um tubo de vidro silanizado em forma de “T” e alocado em uma base aquecida (250°C). O efluente da coluna capilar foi projetado no interior do tubo, de tal modo que este fosse carregado por uma vazão de 4,0 L.min<sup>-1</sup> de ar medicinal, previamente umidificado e aquecido (28°C), até a narina do julgador para ser inalado e avaliado.

Um volume de 3 µL do isolado de salame foi injetado no sistema cromatográfico a cada avaliação. Cada corrida cromatográfica foi dividida em duas partes de 30 min (aprox.) cada, para não causar fadiga ao julgador. Assim, um julgador iniciava a análise da primeira fração (5-32 min) e, em seguida, outro julgador continuava daquele instante até o final (32-62,5 min), revezando-se em dias diferentes.

#### 7.2.5.1 - OSME

A avaliação do isolado pela técnica olfatométrica OSME foi realizada por uma equipe selecionada e treinada, constituída por quatro julgadores. Na etapa de seleção, foi testada a habilidade do julgador em discriminar diferentes salames, bem como a repetibilidade de suas respostas. O treinamento dos julgadores constituiu-se na avaliação da própria amostra, por no mínimo, quatro avaliações completas. Desta maneira, os julgadores fixaram os descritores utilizados para caracterizar os odores e suas intensidades.

Os julgadores avaliaram o isolado de salame em quatro repetições por intermédio do programa SCDTI (CARDELLO *et al.*, 2003). Ao perceberem um odor efluindo do sistema, os julgadores respondiam ao estímulo utilizando uma escala de tempo-

intensidade de 10 pontos (0 = nenhum odor e 9 = intensidade máxima de odor) com o mouse do computador e simultaneamente, descreviam verbalmente a sua qualidade ao analista, que anotava também o tempo da percepção. Adicionalmente, a técnica OSME, auxiliada por esse programa, gerou as seguintes informações em cada análise: o aromagrama (gráfico tempo x intensidade) com um pico para cada composto odorífero percebido; os tempos inicial, de intensidade máxima e final da percepção do odor; intensidade máxima da percepção do odor e a área sob o pico. Os Índices de Kovats correspondentes aos picos odoríferos foram calculados através dos tempos médios de intensidade máxima.

Os dados adquiridos nas análises foram coletados e tratados. Primeiramente, foi construído o aromagrama médio (das 4 repetições) de cada julgador. Nesta etapa, apenas os compostos odoríferos percebidos em pelo menos duas das quatro repetições contribuíram para o aromagrama médio de cada indivíduo. Posteriormente, um aromagrama consensual da equipe foi construído utilizando os picos odoríferos reportados por pelo menos dois dos quatro julgadores. Na ausência da percepção de um estímulo odorífero entre as repetições de um julgador, o correspondente intervalo do estímulo recebeu o valor de intensidade igual a zero. Do mesmo modo, este procedimento foi utilizado para a construção do aromagrama consensual.

### **7.2.5.2 - Frequência de detecção dos odores**

A análise da frequência de percepção dos odores do efluente cromatográfico foi realizada por 11 julgadores selecionados, 6 mulheres e 5 homens (todos alunos de pós-graduação e funcionários da Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP). Com o auxílio de um programa de aquisição de dados, o SCDTI (Sistema de Coleta de Dados Tempo-intensidade), foi possível coletar informações como tempo inicial e final da percepção dos compostos odoríferos. Assim, os julgadores foram instruídos a apenas deslocar o mouse do computador para qualquer valor diferente de zero quando percebessem algum estímulo odorífero e retornando ao zero na escala do programa, quando cessasse o odor. Cada julgador contribuiu com uma avaliação completa do isolado. O resultado final da análise foi obtido pela soma das percepções dos onze julgadores e a importância odorífera dos compostos foi determinada pela frequência de

percepção dos julgadores. Adicionalmente, o julgador foi solicitado a descrever verbalmente a qualidade dos estímulos odoríferos percebidos.

## 7.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

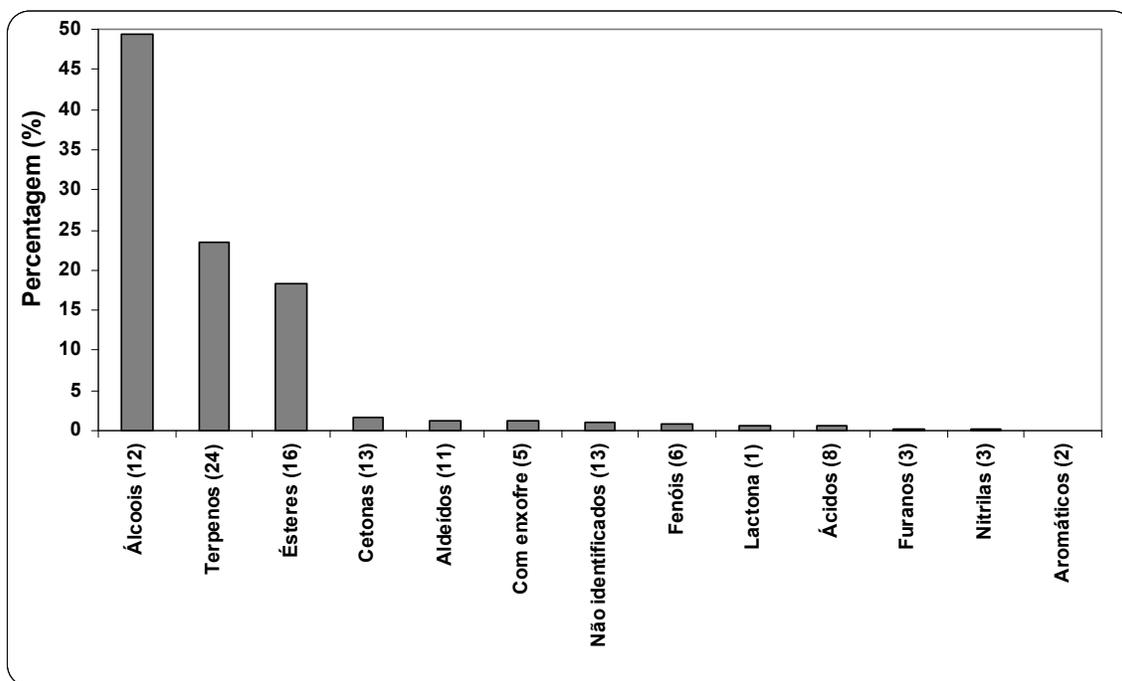
### 7.3.1 - Composição de voláteis do salame Tipo Italiano

O método de *headspace* dinâmico por sucção demonstrou apresentar alta representatividade do aroma original presente na amostra de salame (**Capítulo 2**). É, portanto, adequado para ser utilizado em um estudo olfatométrico, o qual visa determinar os compostos voláteis mais importantes para o aroma do alimento. Foram detectados na amostra de salame tipo Italiano 117 compostos voláteis por cromatografia gasosa de alta resolução, dos quais 104 foram identificados por espectrometria de massas. A **Tabela 7.1** apresenta as áreas relativas, os coeficientes de variação ( $n = 5$ ), Índices de Kovats (EM) e as identificações dos compostos, além das informações quantitativas e qualitativas dos voláteis odoríferos determinados pelas duas técnicas olfatométricas.

Os álcoois (49,3%), terpenos (23,5%) e ésteres (18,3%) constituíram as classes químicas majoritárias entre os compostos voláteis do salame. No entanto, outras classes, que somaram pouco menos de 9% da área total, compreenderam algumas classes sem importância odorífera, como lactona, nitrilas, além de hidrocarbonetos aromáticos, mas compreenderam também outras classes com moderada a elevada importância odorífera, como cetonas, aldeídos, alguns compostos com enxofre, fenóis, ácidos e furanos. A **Figura 7.1** mostra, além da porcentagem relativa, o número de compostos voláteis encontrado para as diferentes classes químicas.

A **Figura 7.2** ilustra o cromatograma dos compostos voláteis obtido do isolado resultante da mistura de cinco repetições. Os compostos majoritários podem ser facilmente visualizados fora da área cinza do cromatograma. Os compostos predominantes na amostra foram: propanol (22,26%), 2-butanol (21,14%), butanoato de etila (5,83%), 3-metilbutanol (4,17%), limoneno (4,00%), sabineno (3,83%),  $\beta$ -pineno (3,41%), 3-careno + dialilsulfeto (2,76%), propanoato de etila (2,61%), acetato de propila (2,38%),  $\beta$ -cariofileno (2,06%), (nonanoato de metila – o padrão interno, 1,93%),

hexanoato de etila (1,61%),  $\alpha$ -pineno (1,55%), 3-metilbutanoato de etila (1,07%), dialildisulfeto (0,84%) e 4-terpineol +  $\gamma$ -valerolactona (0,68%).



**Figura 7.1** - Porcentagem relativa e número de compostos voláteis de cada classe química do isolado de salame.

Os compostos detectados no salame nacional tipo Italiano também foram identificados em amostras de salames de outros países (BERDAGUÉ *et al.*, 1993; STAHNKE, 1994; STAHNKE, 1995; JOHANSSON *et al.*, 1994; SCHMIDT & BERGER, 1998; MEYNIER *et al.*, 1999; DEMEYER *et al.*, 2000; MARCO *et al.*, 2007), porém em proporções diferentes, pois, além das amostras, métodos diversos foram empregados nessas pesquisas.

### 7.3.2 - Importância odorífera dos compostos voláteis determinadas por Cromatografia Gasosa-Olfatometria

Dentre os 119 picos obtidos conjuntamente pelas análises instrumentais e olfatométricas (**Tabela 7.1**), 86 e 60 estímulos odoríferos foram mencionados pelos

juízes através das técnicas de frequência de detecção e de tempo-intensidade (OSME), respectivamente.

Comparando-se o cromatograma dos compostos voláteis de salame e os aromagramas obtidos pelas duas técnicas olfatométricas (**Figuras 7.2, 7.3 e 7.4**), pode-se observar que existem compostos de comum relevância para as técnicas instrumentais e olfatométricas, apresentando-se como picos majoritários no cromatograma e de importância odorífera moderada/elevada nos aromagramas, correspondente aos compostos acetato de propila, butanoato de etila, 3-metilbutanoato de etila, 3-metilbutanol, hexanoato de etila e dialildisulfeto (picos 6, 11, 15, 37, 38, e 66). No entanto, nem todos os compostos majoritários do cromatograma apresentaram odor, como os compostos 2-butanol, propanol, 3-careno + dialilsulfeto e  $\beta$ -cariofileno (picos 10, 12, 23, e 81). Além disso, essa comparação evidencia também vários compostos com expressiva importância odorífera nas duas técnicas olfatométricas, que apresentaram baixa percentagem relativa obtida pelo DIC (picos 7, 13, 22, 44, 48, 52, 58, 100, 103 e 107), ou seja, os compostos acetato de metilpropila, 2-metilbutanoato de etila, valerato de etila, terpinoleno + metilalildisulfeto, 1-octen-3-ona, heptanal, 2-ciclohexen-1-ona, p-guaiacol, p-creosol e 1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno (Figura 7.2). O composto correspondente ao pico 5 não foi detectado em ambos os instrumentos (CG-DIC e EM) mas apresentou o maior escore na técnica OSME. VAN RUTH & O'CONNOR (2001) relataram que elevadas concentrações de compostos voláteis não correspondem necessariamente a altas intensidades dos odores, devido às diferenças entre os valores de *threshold* e razão intensidade/concentração entre os compostos.

**Tabela 7.1 - Atividade odorífera dos compostos voláteis presentes no *headspace* de salame Tipo Italiano.**

Pico	AR <sup>b</sup>	CV <sup>c</sup>	IK-EM <sup>d</sup>	Composto	IK-F <sup>d</sup>	F <sup>e</sup>	Descritor	IK-O <sup>d</sup>	Área <sup>f</sup>	I M <sup>g</sup>	Descritor
1	2,61	24	<1000	propanoato de etila	<1000	5	doce / solvente	--	--	--	--
2	--	--	--	nd	<1000	9	alho / salame / gordura	--	--	--	--
3	0,29	35	<1000	metilalilsulfeto	<1000	11	alho / salame / fermentado	--	--	--	--
4	0,20	31	<1000	2-metilpropanoato de etila	<1000	3	doce / verde	--	--	--	--
5	--	--	--	nd	<1000	11	ácido / ardido / gás	<1000	51,18	7,91	alho / gás / tempero
6	2,38	70	<1000	acetato de propila	<1000	11	frutal / floral / doce	<1000	23,27	4,41	frutal / laranja / doce
7	0,36	150	<1000	acetato de metilpropila	<1000	9	doce / frutal / morango	<1000	20,39	4,10	doce / frutal / manteiga
8	1,55	18	1023	$\alpha$ -pineno	1025	5	floral / verde	1030	3,98	1,19	ácido / doce / frutal
9	0,98	24	1030	$\alpha$ -tujeno	1026	1	ervas / mato	--	--	--	--
10	21,14	173	1042	2-butanol	1044	1	ni	--	--	--	--
11	5,83	35	1048	butanoato de etila	1052	11	frutal / floral / doce	1056	27,62	4,48	frutal / floral / doce
12	22,26	81	1055	propanol	1063	1	fermentado	--	--	--	--
13	0,15	98	1062	2-metilbutanoato de etila	1066	11	frutal / frutas vermelhas / tutti-frutti	1070	28,82	4,53	frutal / frutas vermelhas / tutti-frutti
14	0,03	132	1071	2,3-pentanodiona	--	--	--	1079	7,14	2,09	queijo / frutal
15	1,07	35	1079	3-metilbutanoato de etila	1081	11	frutal / doce	1084	26,53	4,12	frutal / queijo / maria-fedida
16	0,13	50	1083	acetato de butila	--	--	--	--	--	--	--
17	0,68	51	1090	hexanal	1092	4	verde / mato	1095	23,27	3,94	grama / verde / mato
18	3,41	17	1106	$\beta$ -pineno	1113	4	frutal, refrescante	1113	2,51	0,90	madeira / frutal
19	3,83	19	1123	sabineno	1132	4	frutal / madeira	--	--	--	--
20	0,68	15	1134	acetato de pentila	1136	1	frutal	1138	3,70	1,16	frutal / doce
21	0,24	37	1140	2-pentanol	--	--	--	--	--	--	--
22	0,16	19	1147	valerato de etila	1149	9	frutal / doce / floral	1152	10,34	2,38	frutal / doce / floral
23	2,76	18	1152	3-careno + diallilsulfeto	1157	1	tempero	--	--	--	--
24	0,52	94	1163	butanol	--	--	--	--	--	--	--
25	0,34	12	1167	$\alpha$ -felandreno	1169	2	picante	--	--	--	--
26	0,54	15	1173	$\beta$ -mirceno	--	--	--	1175	3,06	0,65	verde / tempero
27	0,01	80	1177	1-penten-3-ol	--	--	--	--	--	--	--
28	0,25	14	1181	$\alpha$ -terpineno	1180	2	ni	--	--	--	--
29	0,48	16	1186	ciclopentanona	--	--	--	--	--	--	--
30	0,22	32	1190	2-heptanona	1190	7	doce / frutal / amêndoas	1192	2,67	0,67	frutal / verde / carne crua
31	0,10	40	1192	heptanal	1196	2	frutal	1194	3,25	0,99	floral / cítrico
32	0,29	64	1194	ciclohexanona	--	--	--	--	--	--	--
33	4,00	16	1199	limoneno	1201	5	doce / solvente / frutal	1203	7,85	1,60	frutal / floral / doce
34	0,78	16	1207	$\beta$ -felandreno	--	--	--	--	--	--	--
35	0,21	25	1210	1,8-cineol (eucaliptol)	1213	5	mentolado / eucalipto / verde	1214	14,38	2,28	mentolado / eucalipto / verde
36	0,08	23	1215	3-metilciclopentanona	1218	1	chocolate	--	--	--	--

Continua...

Continuação da Tabela 7.1.

Pico	AR <sup>b</sup>	CV <sup>c</sup>	IK-EM <sup>d</sup>	Composto	IK-F <sup>d</sup>	F <sup>e</sup>	Descritor	IK-O <sup>d</sup>	Área <sup>f</sup>	I M <sup>g</sup>	Descritor
37	4,17	18	1226	3-metilbutanol	1227	8	doce / pano molhado / fermentado	1232	16,88	2,91	fermentado / queijo / fruta passada
38	1,61	10	1246	hexanoato de etila	1247	9	frutal / doce / frutas vermelhas	1250	11,69	2,49	frutal / doce / frutas vermelhas
39	0,59	15	1251	$\gamma$ -terpineno	--	--	--	--	--	--	--
40	0,05	17	1262	estireno	1257	2	ni	--	--	--	--
41	0,40	25	1265	3-metil 3-buten-1-ol	1268	1	frutal	1269	2,33	0,62	carne temperada / doce
42	0,07	12	1270	1-pentanol	--	--	--	--	--	--	--
43	0,38	15	1274	p-cimeno	1278	2	vinagre	--	--	--	--
44	0,54	40	1284	terpinoleno + metilalildisulfeto	1287	8	tempero / gás / pútrido	1290	23,96	3,72	tempero / alho / pungente
45	0,16	24	1291	acetoina	--	--	--	--	--	--	--
46	0,07	32	1295	octanal	1297	3	gordura	1299	3,05	0,60	doce / verde / floral
47	0,04	32	1301	hexanitrla	--	--	--	--	--	--	--
48	0,04	19	1309	1-octen-3-ona	1312	10	cozumelo / amadeirado	1315	37,76	4,73	mofo / mato / cola
49	0,09	12	1331	(E)2-heptenal	1328	6	frutal / maçã madura	1331	10,99	1,93	frutal / floral / verde
50	0,35	22	1342	3-metil-2-butenol	--	--	--	--	--	--	--
51	0,23	36	1360	lactato de etila	1363	3	doce / mofo	1369	1,83	0,96	doce / frutal
52	0,06	48	1374	hexanol	1387	9	grama / pungente	1380	2,40	0,81	frutal / doce
53	0,22	52	1374	2-metil-2-ciclopenten-1-ona	--	--	--	--	--	--	--
54	0,05	44	1397	2-nonanona	1391	3	doce / pungente	1390	18,78	3,30	grama / verde / pungente
55	0,10	37	1400	nonanal	1411	2	ni	1412	4,15	0,97	doce / frutal
56	0,04	51	--	(E)2-octenal	1435	11	doce / frutal / maria-fedida	1437	25,70	3,86	doce / frutal / maria-fedida
57	0,07	29	1408	heptanitrla	--	--	--	--	--	--	--
58	0,03	28	1439	2-ciclohexen-1-ona	1446	7	grão torrado / terra molhada	1451	9,20	2,14	grão / café / fermentado
59	0,03	7	1444	4-penten-2-ol	--	--	--	--	--	--	--
60	0,39	10	1449	octanoato de etila	1450	3	doce / baunilha / frutal	--	--	--	--
61	0,05	35	1457	ni	1462	6	plástico	1464	10,23	2,41	plástico / madeira / hospital
62	0,08	46	1468	ácido acético	--	--	--	--	--	--	--
63	0,07	12	1472	1-octen-3-ol	1467	9	frutal / sopa de legumes / batata cozida	1473	58,99	5,65	sopa de legumes / batata cozida / pêra
64	0,20	12	1474	$\delta$ -elemeno	1475	1	ni	--	--	--	--
65	0,27	20	1482	ni (terpeno)	1486	2	poeira	--	--	--	--
66	0,84	40	1487	dialildisulfeto	1491	9	alho / fermentado / tempero	1493	21,87	4,19	alho / fermentado / tempero
67	0,11	15	1491	copaeno	1495	4	tempero	1496	7,81	1,47	tempero / pimenta do reino
68	1,93	34	1502	nonanoato de metila - PI	1505	3	frutal / adocicado	--	--	--	--
69	0,06	37	1511	benzofurano	1517	3	frutal / adocicado	1514	3,32	1,01	frutal / doce / verde
70	0,16	44	1515	2-acetofurano	--	--	--	1522	2,77	0,74	poeira / plástico
71	0,29	17	1517	cânfora	1531	2	erva cidreira	--	--	--	--

Continua...

Continuação da Tabela 7.1.

Pico	AR <sup>b</sup>	CV <sup>c</sup>	IK-EM <sup>d</sup>	Composto	IK-F <sup>d</sup>	F <sup>e</sup>	Descritor	IK-O <sup>d</sup>	Área <sup>f</sup>	I M <sup>g</sup>	Descritor
72	0,02	75	1518	heptanonitrila	--	--	--	--	--	--	--
73	0,03	46	1529	benzaldeído	--	--	--	--	--	--	--
74	0,04	17	1545	(E)2-nonenal	1552	5	floral / maria-fedida / doce	1551	8,26	2,15	grão (amendoim) / giz de cera
75	0,04	23	1549	2,3-dimetilciclopent-2-en-1-ona	1560	3	poeira	--	--	--	--
76	0,15	11	1567	linalol	1569	10	floral / perfume / laranja	1572	15,68	3,26	mamão / floral / perfume
77	0,14	19	--	ni	--	--	--	--	--	--	--
78	0,13	12	1578	isocariofileno	--	--	--	--	--	--	--
79	0,02	14	1584	ácido 2-metilpropanóico	--	--	--	--	--	--	--
80	0,09	41	1593	dimetilsulfóxido	1602	5	gás / cebola / milho verde	1600	16,82	3,52	alho / tempero
81	2,06	15	1598	β-cariofileno	--	--	--	--	--	--	--
82	0,68	14	1618	4-terpineol + γ-valerolactona	1621	6	verde / papelão	1622	5,27	1,58	verde / amadeirado
83	0,11	69	--	ni	--	--	--	--	--	--	--
84	0,11	49	1646	ácido butanóico	1645	5	queijo / chulé	1650	4,29	1,47	queijo / chulé / mamão
85	0,14	15	1652	decanoato de etila + benzoacetadeído	1652	1	papelão	--	--	--	--
86	0,11	47	1655	(E)2-decenal	1661	5	verde / floral / doce	1660	6,11	1,47	verde / doce / amadeirado
87	0,07	39	1662	acetofenona	--	--	--	1681	3,37	0,77	verde / tempero
88	0,27	9	1667	ni	--	--	--	--	--	--	--
89	0,05	14	1674	α-humuleno	--	--	--	--	--	--	--
90	0,41	19	1679	benzoato de etila + 2-furanometanol	--	--	--	--	--	--	--
91	0,13	50	1687	ácido 3-metilbutanóico + ácido 2-metilbutanóico	1687	8	chulé / queijo / fermentado	1691	29,22	4,58	chulé / queijo / fermentado
92	0,03	9	1704	ni	1703	1	ni	--	--	--	--
93	--	--	1715	2,4-nonadienal	--	--	--	1721	4,16	1,16	mofo / arroz cozido
94	0,04	14	1715	α-terpineol	1727	2	erva-doce / verde	--	--	--	--
95	0,04	13	1719	ni	--	--	--	--	--	--	--
96	0,17	80	1772	ni	1754	3	verde / produto de limpeza	--	--	--	--
97	--	--	1779	3(2H)-piridazinona	1780	3	amadeirado	1792	1,76	0,72	verde / amadeirado
98	0,01	16	1824	2,4-decadienal	1836	2	floral	1836	3,94	0,94	legume cozido / verde (ruim) / arroz pronto
99	0,13	26	1864	ácido hexanóico	1869	5	remédio / grama	1864	7,72	0,78	verde / fermentado
100	0,44	22	1879	p-guaiacol	1882	10	defumado / queijo / salgadinho	1886	49,00	5,51	defumado / hospital / químico
101	0,04	13	1890	ni	1888	3	gordura / pungente	1902	6,09	1,83	verde / própolis / refrescante
102	0,03	25	1928	2,6-xilenol	1938	7	remédio / tinta / floral	1937	6,05	1,70	cravo / dentista / amadeirado
103	0,31	19	1975	p-creosol	1970	10	defumado / remédio / salgadinho	1971	19,87	3,34	defumado / refrescante / químico
104	--	--	--	nd	1987	2	doce / verde	1985	4,31	0,84	refrescante / mentolado
105	0,06	23	2023	o-cresol + fenol	2031	4	mato / ervas	2032	10,90	1,80	mato / ervas

Continua...

Continuação da Tabela 7.1.

Pico	AR <sup>b</sup>	CV <sup>c</sup>	IK-EM <sup>d</sup>	Composto	IK-F <sup>d</sup>	F <sup>e</sup>	Descritor	IK-O <sup>d</sup>	Área <sup>f</sup>	I M <sup>g</sup>	Descritor
106	--	--	--	nd	2039	5	terra molhada / verdura	--	--	--	--
107	0,05	13	2049	1,4 dimetoxi-2-metilbenzeno	2067	9	floral / cravo / dentista	2062	14,63	2,29	cravo / mentolado / verde
108	0,09	18	2078	ácido octanóico	--	--	--	--	--	--	--
109	--	--	--	nd	2080	2	frutal	2070	4,20	0,84	frutal
110	0,03	17	2102	p-cresol	2108	3	borracha / mentolado	2118	8,04	1,84	borracha / plástico
111	--	--	--	nd	2125	5	pimenta / fedido	--	--	--	--
112	0,10	21	2188	eugenol	2144	4	doce / dentista	2147	11,18	1,50	cravo / dentista / mentolado
113	--	--	--	nd	2155	3	cânfora / remédio / couro	--	--	--	--
114	0,04	29	--	ni	2202	4	dentista / couro / esparadrapo	--	--	--	--
115	0,02	56	--	ni	2219	8	doce / floral / cravo	2217	4,03	0,70	amadeirado / graxa
116	0,04	37	2285	ni	2241	8	condimento / doce	2226	6,94	1,02	amadeirado / cravo
117	0,09	39	2293	ácido decanóico	2273	6	acre / fermentado	--	--	--	--
118	0,02	31	--	ni	2336	4	tempero completo	--	--	--	--
119	0,07	41	2398	ni	2391	1	poeira	--	--	--	--

Observação: Compostos que obtiveram frequência de detecção do odor menor ou igual a 3 foi considerado ruído.

<sup>a</sup> compostos tentativamente identificados.

<sup>b</sup> AR = área relativa.

<sup>c</sup> Coeficiente de variação percentual.

<sup>d</sup> IK-EM, IK-F e IK-O – Índices de Kovats experimentais para espectrometria de massas e pelas técnicas olfatométricas de frequência de detecção e OSME, respectivamente (DB-Wax; J&W Scientific, Folsom, Califórnia, USA).

<sup>e</sup> Frequência de detecção do odor.

<sup>f</sup> Área sob o pico obtido pela técnica OSME.

<sup>g</sup> Valor de Intensidade máxima obtido pela técnica OSME.

nd = composto não detectado pelo DIC e EM.

ni = composto não identificado.

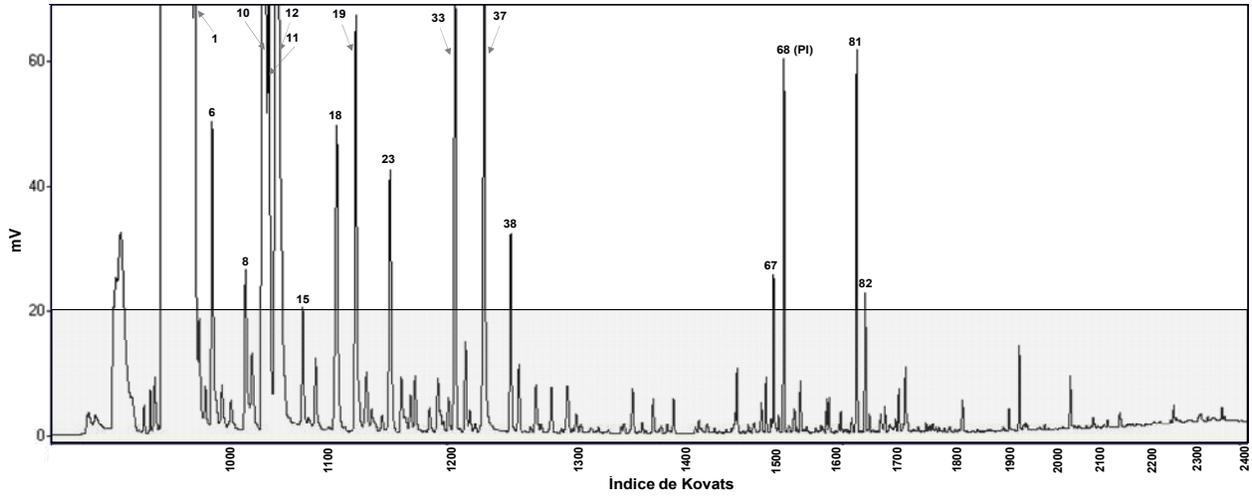


Figura 7.2 - Cromatograma da amostra de salame tipo Italiano.

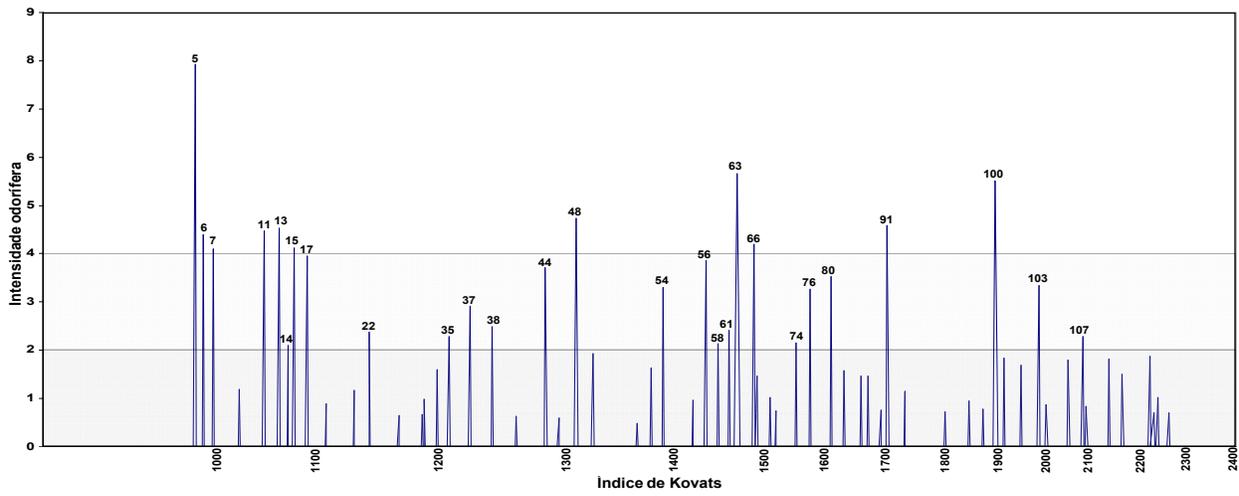


Figura 7.3 - Aromagrama consensual da amostra de salame tipo Italiano obtido pela técnica OSME.

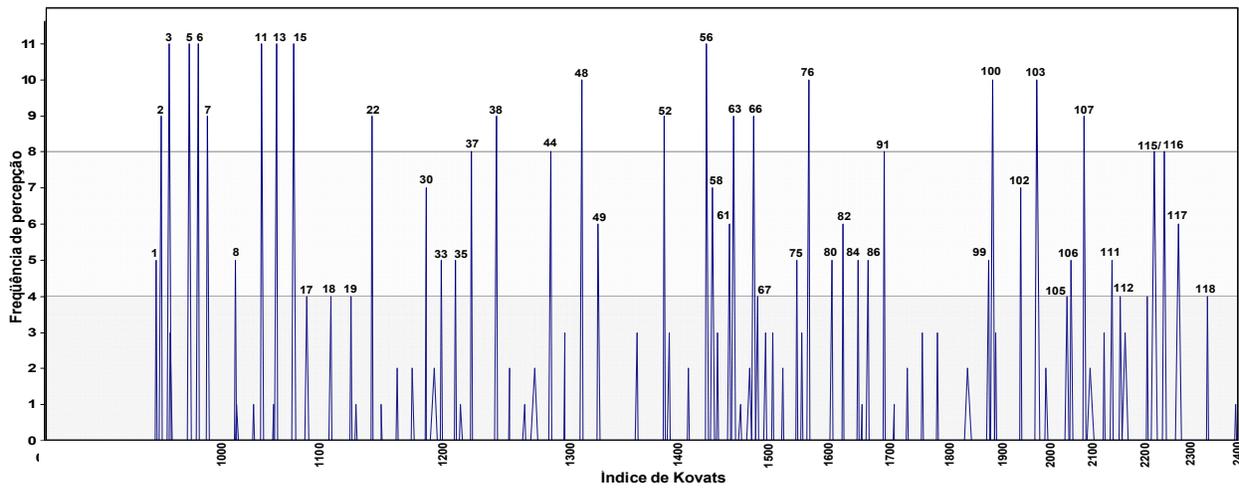


Figura 7.4 - Aromagrama obtido pela técnica da frequência de detecção do odor para a amostra de salame tipo Italiano.

### 7.3.2.1 - OSME

O aromagrama consensual da equipe de 4 julgadores, previamente selecionados e treinados, obtido pela técnica olfatométrica OSME é ilustrado na **Figura 7.3**. Essa técnica olfatométrica determinou a importância odorífera de cada substância pelo grau de intensidade de odor e a área sob o pico.

O aromagrama foi dividido conforme a importância odorífera dos compostos em três regiões distintas. A primeira região, de intensidade de odor entre 0 e 2, compreendeu os compostos de baixa importância odorífera; a segunda, com valores entre >2 a 4, os de importância moderada e a última, determinada como a região de elevada importância, compreendeu a faixa de >4 até 7,91 (pico de maior intensidade). Esse aromagrama não apresentou uma região de ruído, pois os picos com até sete percepções, nas condições em que, três dos julgadores perceberam apenas uma vez o odor e o outro, em até quatro análises, foram eliminados nas etapas de agrupamento dos dados.

Utilizando esse critério para interpretação dos resultados, a região de elevada importância odorífera compreendeu 11 compostos voláteis, os quais apresentados em ordem decrescente de importância, foram: um composto não identificado e descrito como ácido, ardido e gás (pico 5), 1-octen-3-ol (sopa de legumes e batata cozida), p-guaiacol (defumado), 1-octen-3-ona (mofo), ácidos 2- e 3-metilbutanóico (queijo e fermentado), 2-metilbutanoato de etila, butanoato de etila, acetato de propila, 3-metilbutanoato de etila e acetato de metilpropila, com aromas frutais, além de dialildisulfeto (alho e tempero). Entre os compostos considerados de importância moderada encontraram-se o hexanal, (*E*)2-octenal, (doce, frutal e maria-fedida), terpinoleno + metilalildisulfeto (tempero, gás e pútrido), dimetilsulfóxido, p-creosol, 2-nonanona, linalol, 3-metilbutanol, hexanoato de etila, pico 61 (plástico, madeira, hospital), valerato de etila, 1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno, eucaliptol, (*E*)2-nonenal, 2-ciclohexen-1-ona e 2,3-pentadiona. Além desses compostos, ainda foram encontrados pelos julgadores 33 compostos odoríferos que apresentaram baixa intensidade odorífera, no entanto, o aroma resultante do somatório destes compostos contribuiu para o aroma global deste salame.

SCHMIDT & BERGER, (1998) relataram através de um estudo de análise olfatométrica por diluição em série, os compostos dialildisulfeto e eugenol (fator de

diluição 1:10.000) como sendo os mais importantes para o aroma de diferentes tipos de salame. Dialildisulfeto, na presente pesquisa, apesar de ter sido classificado com um importante contribuinte ao aroma de salame, não recebeu o maior escore quando avaliado por OSME, mas um valor de intensidade de 4,2. Eugenol, por outro lado, foi considerado um composto de baixa importância para o aroma do produto. Estes dois compostos se originam de condimentos e estas diferenciações podem ser advindas das formulações aplicadas ou então das metodologias empregadas em ambos os estudos.

### 7.3.2.2 - Frequência de detecção dos odores

A **Figura 7.4** ilustra o aromagrama obtido pela análise olfatométrica de frequência de detecção dos odores, aplicada a 11 julgadores selecionados. Nesse gráfico, os picos representam compostos odoríferos, através do número de julgadores que os perceberam versus os tempos inicial e final médios das percepções. A importância odorífera dos compostos voláteis, determinada através dessa técnica, é atribuída ao número de percepções. O aromagrama foi então classificado em três regiões, compreendendo uma região de ruído ou compostos de baixa importância (1 a 4 percepções), outra de importância moderada (5 a 8 percepções) e quando os compostos foram percebidos pelo menos por 9 julgadores, de elevada importância. A primeira região (1 a 4 percepções) foi considerada principalmente como ruído, pois vários descritores com o mesmo tempo de retenção, apresentaram pouca coerência entre si e com os descritores encontrados na literatura. Esse fato pode estar relacionado à baixa concentração do analito no isolado, podendo então encontrar-se próximo ao seu limiar de percepção, sendo percebido apenas pelos julgadores mais sensíveis, ou ainda, o descritor não corresponder à substância a qual foi relacionado.

Dezenove compostos voláteis apresentaram elevada importância nessa técnica, quais sejam: metilalilsulfeto (alho e salame), o composto correspondente ao pico 5 (ácido, ardido e gás), acetato de propila, butanoato de etila, 2-metilbutanoato de etila e 3-metilbutanoato de etila, com descritores frutais, (*E*)2-octenal (doce, frutal e maria-fedida), 1-octen-3-ona (cogumelo), linalool (floral e perfume), os compostos p-guaiacol e p-creosol, com aroma defumado, um composto não identificado com aroma de salame, alho e gordura (pico 2), além dos ésteres valerato de etila, hexanoato de etila e acetato de metilpropila, hexanol, 1-octen-3-ol, dialildisulfeto, 1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno.

Outros 26 compostos odoríferos apresentaram moderada importância, sendo eles 3-metilbutanol, terpinoleno, que coeluiu com o metilalildisulfeto (tempero, gás e pútrido), ácidos 2- e 3-metilbutanóico, pico 115 (doce, floral e cravo), pico 116 (condimento e doce), 2-heptanona, 2-ciclohexen-1-ona e 2,6-xilenol, pico 61 (plástico), (*E*)2-heptenal, 4-terpineol mais  $\gamma$ -valerolactona, ácido decanóico, propanoato de etila,  $\alpha$ -pineno, limoneno, eucaliptol, (*E*)2-nonenal, (*E*)2-decenal, ácidos butanóico e hexanóico, dimetilsulfóxido, além dos picos 106 e 111, respectivamente descritos como terra molhada e pimenta. Na região classificada como baixa importância odorífera, os compostos hexanal,  $\beta$ -pineno, sabineno, o-cresol e eugenol, detectados por 4 julgadores, apresentaram uma boa correspondência dos descritores encontrados com os da literatura. Entretanto, essa correspondência não foi observada quando os compostos foram detectados por 1 a 3 julgadores, e, portanto, essa região foi considerada principalmente como ruído.

Os resultados alcançados por essa técnica apresentaram as informações necessárias para a indicação dos compostos de maior relevância ao produto analisado, no entanto, foram insuficientes para determinar a ordem de importância entre eles, pois vários compostos apresentaram o mesmo número de percepções, conforme determinado pela equipe de julgadores, e como também reportado por LE GUEN *et al.* (2000) e VAN RUTH & O'CONNOR (2001).

### 7.3.3 - Comparação entre as duas técnicas olfatométricas

Os critérios adotados neste estudo para interpretar os resultados auxiliaram na obtenção das informações relevantes dos compostos odoríferos, bem como para relacionar as duas técnicas. De forma geral, os termos verbais utilizados para descrever os compostos odoríferos nas análises olfatométricas por frequência de detecção e OSME foram muito similares (**Tabela 7.1**) e coerentes com aqueles encontrados na literatura. Uma elevada correspondência pode ser observada entre as duas técnicas olfatométricas e vários compostos encontraram-se em uma mesma região de importância.

Sendo assim, todos os compostos classificados como importantes contribuintes quando avaliados por OSME, também foram considerados compostos altamente odoríferos por frequência, com exceção dos ácidos 2- e 3-metilbutanóicos. Estes dois

compostos, entretanto, foram detectados por 8 julgadores e então considerados como tendo uma importância moderada, por causa dos limites arbitrariamente escolhidos para classificar as regiões do aromagrama.

Da mesma maneira, todos os compostos classificados na região de importância moderada por OSME, também foram considerados como contribuintes importantes ou moderados pela técnica de frequência, com exceção do hexanal (detectados por 4 julgadores), 2-nonanona (3 julgadores) e 2,3-pentadiona, descrito como aroma de queijo, porém, este composto não foi nem mesmo percebido pela equipe não treinada.

Entretanto, algumas discrepâncias marcantes ocorreram entre as duas técnicas olfatométricas. Os compostos valerato de etila, hexanoato de etila, hexanol e 1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno, considerados como importantes contribuintes ao aroma por frequência, receberam valores de intensidade 2,4, 2,5, 0,8 e 2,3, respectivamente, enquanto linalol e p-cresol, de 3,3. Os picos 115 e 116 também foram detectados com boa frequência (8 julgadores), mas receberam valores baixos de intensidade, 0,7 e 1,0, respectivamente, fato que também ocorreu a outros compostos como 2-heptanona, 2,6-xilenol, (*E*)2-heptenal,  $\alpha$ -pineno, limoneno, 4-terpineol +  $\gamma$ -valerolactona, ácido butanóico, (*E*)2-decenal e ácido hexanóico. O ácido hexanóico e o composto correspondente ao pico 106, não foram percebidos pela equipe treinada.

A classificação dos compostos odoríferos em regiões diferentes nas duas técnicas pode estar relacionada à detectabilidade dos julgadores em cada equipe a esses compostos. No entanto, a análise realizada pelos julgadores selecionados e treinados foi mais cautelosa, ao determinar tanto a intensidade quanto a descrição do odor. Por exemplo, o composto p-cresol (defumado) obteve elevada importância odorífera na técnica de frequência (10 percepções), no entanto, a sua intensidade média de odor na técnica OSME foi de 3,34 (moderada importância). Apesar de ser percebido pela maioria dos julgadores, a técnica OSME permitiu precisar efetivamente a sua intensidade.

Deve ser salientado que os três primeiros compostos da **Tabela 7.1**, propanoato de etila, pico 2 e metilalilsulfeto (11 percepções), foram percebidos na técnica de frequência, entretanto, devido a um atraso no tempo inicial na técnica OSME, estes compostos não foram inclusos nesta análise.

O composto 1-octen-3-ol foi descrito no presente estudo como frutal, sopa de legumes, batata cozida e pêra, enquanto que na literatura o descritor comumente encontrado para este composto é cogumelo (MEYNIER *et al.*, 1999; WU, *et al.*, 2005; MARCO *et al.*, 2007). No entanto, outros descritores também já foram relatados, como alho, tempero, borracha, cenoura, herbáceo, sujeira e terra (EL-SAYED, 2006). Por outro lado, o composto metional (batata cozida) já foi relatado como relevante para o aroma de salame (BLANK *et al.*, 2001). Por apresentar um valor de *threshold* baixo e Índice de Kovats muito próximo ao do 1-octen-3-ol (fase estacionária polietilenoglicol), estes dois compostos podem estar coeluidos e, desta maneira, contribuindo para as notas características de sopa de legumes e batata cozida. Entretanto, esta hipótese não pode ser confirmada pela espectrometria de massas devido à baixa concentração do metional, se presente.

A classe dos ésteres destacou-se entre os voláteis de salame tipo Italiano, apresentando cinco compostos com elevada intensidade de odor, conforme determinado neste estudo pela técnica OSME: acetato de propila, butanoato de etila, 2- e 3-metilbutanoato de etila e acetato de metilpropila. Efetivamente, os ésteres podem contribuir positivamente para o aroma de salame, agregando notas frutais e mascarando o aroma de ranço, conforme relatado por STAHNKE (1994). Esta autora também relatou a presença de vários ésteres em salame, após a adição do microrganismo *S. xylosus*, salientando a importância dessa classe química devido à alta frequência de percepção pelos julgadores. Neste mesmo estudo, uma elevada correlação foi observada entre os ésteres e os descritores sensoriais de odor de salame e fermento e a “intensidade de aroma”, enquanto que aqueles salames sem o microrganismo e adicionado de antibióticos, destacaram-se pelo aroma de ranço, apresentando altas concentrações de compostos provenientes da auto-oxidação de lipídeos, como aldeídos e alguns álcoois.

#### **7.3.4 - Reprodutibilidade da equipe dos julgadores selecionados e treinados da técnica OSME**

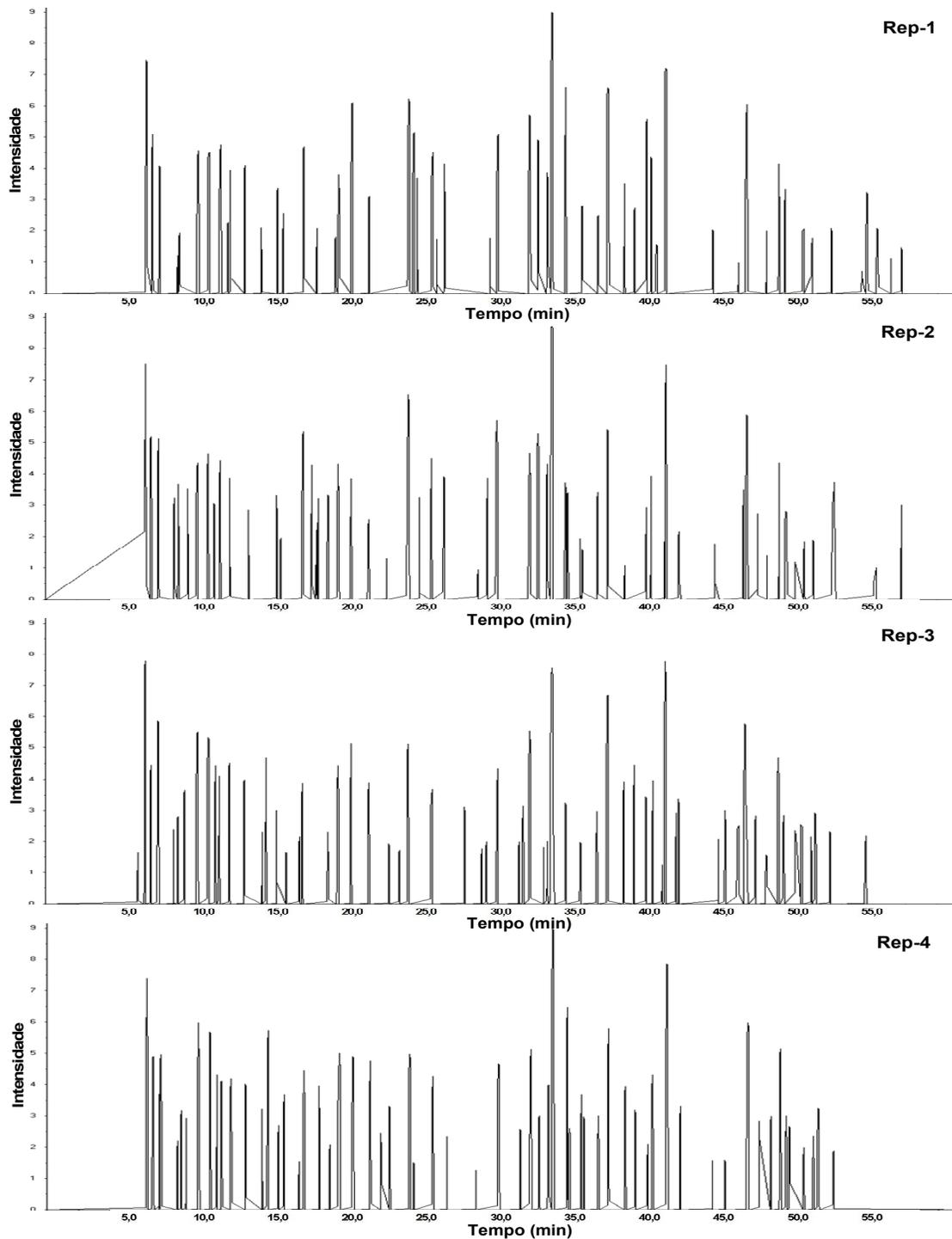
A **Figura 7.5** ilustra as quatro repetições das avaliações olfatométricas de um mesmo julgador, para a técnica OSME e mostra um perfil muito similar entre as repetições do julgador 1. Os demais membros da equipe obtiveram resultados

semelhantes, no entanto, os perfis foram menos intensos. A **Figura 7.6** mostra o aromagrama médio dos quatro julgadores. Apesar dos julgadores 3 e 4 terem apresentado menor detectabilidade para os compostos das regiões entre os tempos de retenção 26 a 37 e 37 a 42 minutos, respectivamente, nota-se um perfil similar para os membros da equipe.

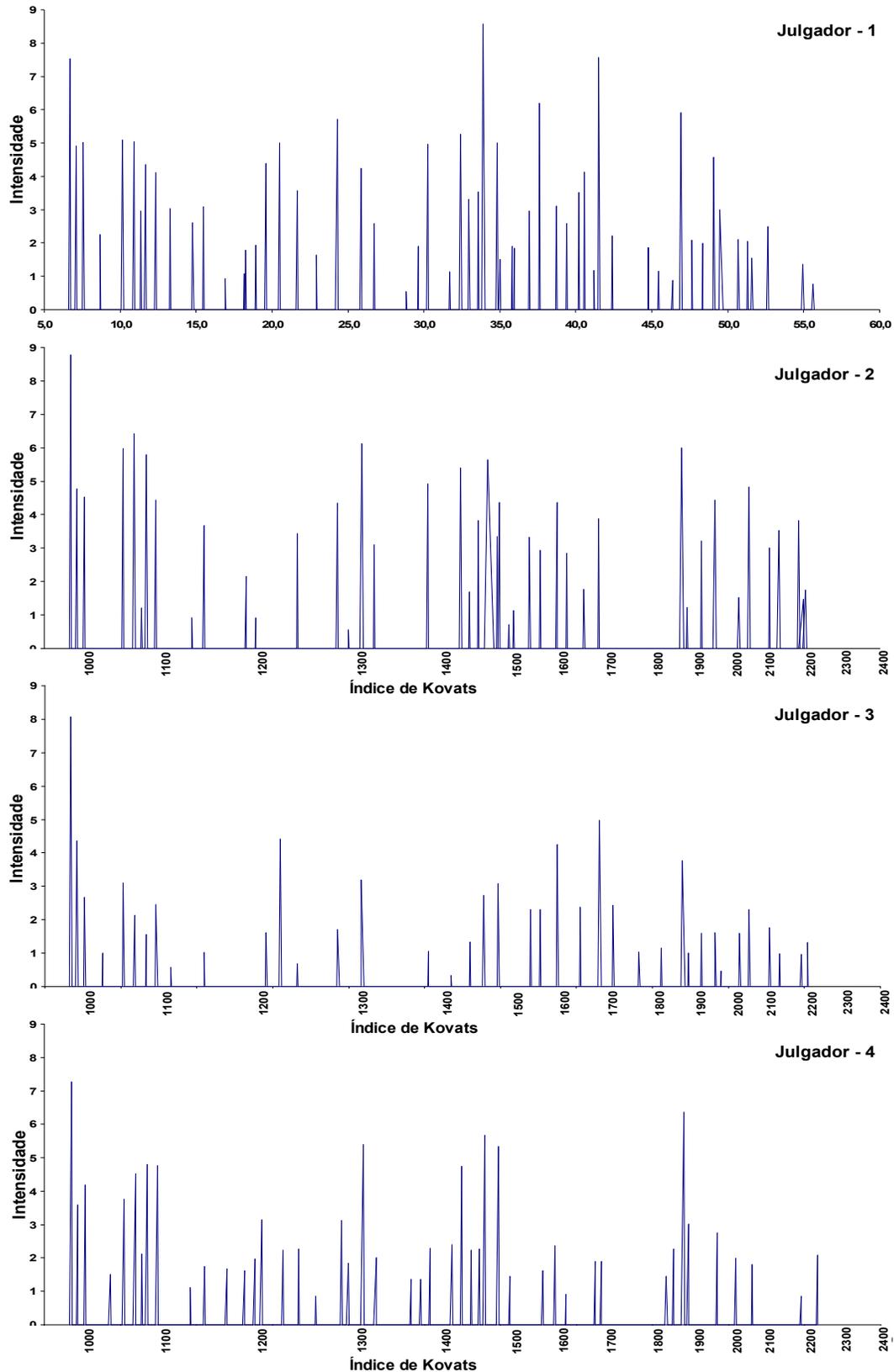
A **Tabela 7.2** mostra os valores médios encontrados para os tempos de retenção (inicial, de intensidade máxima e final), áreas e intensidade máxima de cada estímulo odorífero, bem como os desvios padrões (tempos) e coeficientes de variação (área e intensidade), além do número de julgadores que contribuíram para os valores consensuais.

Os desvios padrões obtidos para os tempos de retenção dos estímulos foram relativamente baixos, indicando boa reprodutibilidade para este parâmetro, o que facilitou o agrupamento dos dados.

Entretanto, elevados valores de CV% das intensidades foram encontrados para os diferentes compostos. O próprio julgador 1 apresentou um coeficiente de variação percentual (CV%) médio das intensidades dos picos odoríferos, de 51,9%. Desta maneira, o coeficiente de variação médio obtido pela equipe foi de 64,5%. No entanto, o CV% obtido na análise consensual foi de 79,3 (**Tabela 7.2**), considerando que, neste caso, o valor de intensidade foi igualado a zero, quando um ou dois julgadores não sentissem odor naquele instante. Portanto, o critério adotado contribuiu sensivelmente para elevar o valor do CV%. Caso contrário, este valor cairia para 40,8%. Outro motivo que deve ser considerado refere-se à própria utilização da escala, pois diferentes julgadores freqüentemente utilizam porções distintas de escala (MEILGAARD *et al.*, 1999), além da possibilidade de ocorrência de anosmia parcial, ou seja, a não percepção de compostos específicos (PLOTTO *et al.*, 2006). Estes resultados, no entanto, estão de acordo com aqueles encontrados na literatura, onde foram relatados elevados coeficientes de variação para as repetições dos julgadores, mostrando um intervalo de 69-144% (CHARENTREAU *et al.*, 2003) e um CV% médio para os compostos e julgadores de 69% (VAN RUTH, 2004).



**Figura 7.5** - Aromagramas originais obtidos pela técnica de tempo-intensidade (OSME) para o julgador 1, em quatro repetições.



**Figura 7.6** - Aromagramas médios ( $n = 4$ ) obtidos na técnica de tempo-intensidade (OSME) para cada julgador.

**Tabela 7.2** - Valores médios dos tempos de retenção, área e intensidade para a técnica OSME.

Pico	Composto	P <sup>b</sup>	T inicial		T máx		T final		Área <sup>e</sup>		Intensidade <sup>f</sup>	
			min	DVP <sup>c</sup>	min	DVP	min	DVP	área	CV% <sup>d</sup>	I	CV%
3	metilalilsulfeto	4	6,63	0,01	6,74	0,04	6,79	0,04	51,18	24,3	7,91	8,3
6	acetato de propila	4	7,05	0,03	7,13	0,04	7,18	0,02	23,27	31,0	4,41	13,5
7	acetato de metilpropila	4	7,56	0,03	7,62	0,05	7,68	0,03	20,39	26,7	4,10	24,7
8	$\alpha$ -pineno	3	8,88	0,03	8,95	0,04	8,97	0,04	3,98	100,0	1,19	79,4
11	butanoato de etila	4	10,10	0,02	10,20	0,04	10,25	0,02	27,62	30,7	4,48	29,0
13	2-metilbutanoato de etila	4	10,83	0,02	10,93	0,05	10,98	0,03	28,82	47,1	4,53	39,6
14	2,3-pentanodiona	3	11,34	0,03	11,39	0,03	11,42	0,03	7,14	37,0	2,09	41,8
15	3-metilbutanoato de etila	4	11,62	0,01	11,70	0,05	11,76	0,05	26,53	61,4	4,12	44,1
17	hexanal	4	12,28	0,02	12,36	0,06	12,42	0,05	23,27	43,2	3,94	26,1
18	$\beta$ -pineno	2	13,27	0,02	13,31	0,00	13,33	0,00	2,51	176,4	0,90	160,3
20	acetato de pentila	3	14,67	0,09	14,71	0,09	14,74	0,10	3,70	135,6	1,16	93,1
22	valerato de etila	4	15,46	0,03	15,50	0,03	15,54	0,03	10,34	75,2	2,38	51,0
26	$\beta$ -mirceno	2	16,89	0,03	16,96	0,04	16,99	0,05	3,06	163,9	0,65	124,8
30	2-heptanona	2	18,08	0,03	18,15	0,01	18,17	0,01	2,67	151,2	0,67	120,2
31	heptanal	2	18,22	0,00	18,26	0,02	18,29	0,01	3,25	123,1	0,99	116,4
33	limoneno	3	18,83	0,08	18,89	0,05	18,92	0,05	7,85	69,0	1,60	37,6
35	1,8-cineol (eucaliptol)	3	19,39	0,20	19,49	0,15	19,54	0,18	14,38	90,2	2,28	83,1
37	3-metilbutanol	3	20,47	0,10	20,56	0,12	20,62	0,10	16,88	80,3	2,91	78,3
38	hexanoato de etila	4	21,61	0,04	21,67	0,05	21,72	0,05	11,69	61,0	2,49	53,8
41	3-metil-3-buten-1-ol	2	22,84	0,09	22,89	0,04	22,93	0,05	2,33	118,7	0,62	126,0
44	terpinoleno + metilalilsulfeto	4	24,27	0,12	24,35	0,13	24,42	0,10	23,96	52,5	3,72	46,1
46	octanal	2	24,93	0,11	25,01	0,02	25,04	0,03	3,05	178,7	0,60	145,6
48	1-octen-3-ona	4	25,79	0,01	25,90	0,06	25,98	0,05	37,76	47,5	4,73	27,3
49	(E)2-heptenal	3	26,66	0,01	26,76	0,07	26,79	0,05	10,99	80,7	1,93	70,5
51	lactato de etila	2	28,91	0,13	28,96	0,19	28,99	0,20	1,83	172,3	0,48	134,9
52	hexanol	2	29,62	0,06	29,67	0,07	29,71	0,10	2,40	115,5	0,81	118,8
54	2-nonanona	4	30,20	0,04	30,28	0,05	30,32	0,05	18,78	75,3	3,30	59,1
55	nonanal	3	31,70	0,03	31,75	0,05	31,78	0,06	4,15	154,3	0,97	109,9
56	nd (2-octenal) <sup>#</sup>	3	32,32	0,00	32,42	0,02	32,48	0,00	25,70	67,8	3,86	67,1
58	2-ciclohexen-1-ona	3	32,96	0,04	33,01	0,05	33,05	0,04	9,20	62,9	2,14	40,3
61	ni	3	33,52	0,02	33,58	0,01	33,61	0,01	10,23	69,1	2,41	72,3
63	1-octen-3-ol	4	33,85	0,10	33,99	0,16	34,15	0,31	58,99	61,7	5,65	42,2
64	dialilsulfeto	4	34,76	0,02	34,84	0,02	34,88	0,03	21,87	52,9	4,19	27,4
67	copaeno	2	34,90	0,02	34,97	0,03	35,02	0,03	7,81	141,8	1,47	140,3
68	benzofurano	3	35,62	0,13	35,66	0,12	35,70	0,12	3,32	84,8	1,01	82,6
70	2-acetofurano	2	35,89	0,01	35,93	0,01	35,97	0,00	2,77	118,0	0,74	121,6
71	(E)2-nonenal	3	36,89	0,02	36,94	0,01	36,99	0,02	8,26	70,0	2,15	69,5
75	linalol	4	37,60	0,05	37,67	0,08	37,71	0,07	15,68	73,4	3,26	62,2
77	dimetilsulfóxido	4	38,64	0,10	38,70	0,09	38,75	0,10	16,82	40,1	3,52	27,2
81	4-terpineol + $\gamma$ -valerolactona	3	39,31	0,07	39,37	0,07	39,39	0,08	5,27	94,3	1,58	85,8
83	ácido butanóico	2	40,19	0,02	40,23	0,02	40,26	0,03	4,29	116,0	1,47	119,7
85	(E)2-decenal	2	40,51	0,02	40,56	0,02	40,60	0,02	6,11	138,3	1,47	132,8
87	acetofenona	3	41,14	0,04	41,20	0,01	41,23	0,00	3,37	147,0	0,77	122,0
88	ác. 2 e 3-metilbutanóico	4	41,46	0,05	41,54	0,05	41,61	0,04	29,22	68,2	4,58	51,6
92	2,4-nonadienal	2	42,37	0,01	42,41	0,01	42,46	0,05	4,16	120,6	1,16	115,7
94	3(2H)-piridazinona	2	44,40	0,05	44,44	0,05	44,48	0,04	1,76	117,9	0,72	124,4
98	2,4-decadienal	3	45,58	0,19	45,64	0,22	45,70	0,24	3,94	82,8	0,94	68,3
99	ácido hexanóico	2	46,30	0,02	46,38	0,02	46,40	0,01	3,72	125,1	0,78	136,5
100	mequinol (p-guaiacol)	4	46,86	0,03	46,97	0,05	47,09	0,05	49,00	24,6	5,51	21,4
101	ni	4	47,36	0,17	47,42	0,15	47,45	0,14	6,09	73,3	1,83	50,1
102	2,6-xilenol	3	48,22	0,06	48,27	0,06	48,31	0,04	6,05	78,2	1,70	78,1
103	p-cresol	4	49,08	0,05	49,15	0,06	49,22	0,04	19,87	69,3	3,34	42,5
104	nd	2	49,47	0,04	49,50	0,02	49,61	0,10	4,31	186,7	0,87	165,7
105	o-cresol + fenol	4	50,58	0,15	50,65	0,12	50,72	0,15	10,90	17,6	1,80	16,0
106	1,4 dimetoxi-2-metilbenzeno	3	51,30	0,02	51,36	0,04	51,43	0,08	14,63	130,2	2,29	86,4
108	nd	2	51,50	0,05	51,56	0,06	51,62	0,09	4,20	121,4	0,84	116,1
110	p-cresol	2	52,64	0,06	52,69	0,04	52,75	0,03	8,04	81,8	1,82	72,3
111	eugenol	3	53,29	0,06	53,36	0,01	53,42	0,04	11,18	154,3	1,50	121,1
113	ni	2	54,65	0,08	54,73	0,06	54,79	0,03	19,90	130,9	1,88	89,4
115	ni	2	54,78	0,13	54,96	0,02	55,02	0,00	4,03	116,7	0,70	115,7
116	ni	2	55,08	0,17	55,16	0,08	55,23	0,04	6,94	134,8	1,02	89,3
Médias			0,06		0,06		0,06		93,4		79,3	

<sup>a</sup> número do composto (mesmo da Tabela 7.1 e do aromagrama consensual – OSME); <sup>b</sup> número de percepções encontrado para cada composto; <sup>c</sup> desvio padrão; <sup>d</sup> coeficiente de variação; <sup>e</sup> área sob o pico; <sup>f</sup> intensidade máxima da percepção.

## 7.4 - CONCLUSÕES

Comparando duas técnicas olfatométricas, OSME e frequência de detecção do odor, foi possível encontrar uma alta correspondência entre elas, apontando ambas claramente os compostos odoríferos relevantes. O salame tipo Italiano analisado apresentou, comumente, para ambas as técnicas olfatométricas, voláteis importantes, como: um composto não identificado e descrito como ácido, ardido e gás (pico 5), 1-octen-3-ol (sopa de legumes e batata cozida), p-guaiacol (defumado), 1-octen-3-ona (mofo), ácidos 2- e 3-metilbutanóico (queijo e fermentado), 2-metilbutanoato de etila, butanoato de etila, acetato de propila, 3-metilbutanoato de etila e acetato de metilpropila, com aromas frutais, além de dialildisulfeto (alho e tempero). No entanto, alguns compostos proporcionaram elevada frequência de percepção, enquanto que na técnica OSME apresentaram baixos valores de intensidade. Assim, a técnica de frequência deve ser considerada com cautela, pois pode superestimar a importância de alguns odorantes.

As duas técnicas olfatométricas podem satisfatoriamente determinar a importância odorífera dos compostos voláteis desta matriz complexa. No entanto, a escolha por uma delas dependerá da finalidade do estudo, pois a técnica de frequência de detecção não possibilitou uma ordenação da importância odorífera, por outro lado, o número de análises é limitado à quantidade de julgadores selecionados. Na técnica OSME, o maior número de análises foi compensado com a qualidade das informações, possibilitando a ordenação da importância odorífera dos voláteis.

## 7.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACREE, T. E.; HEINRICH, A. Flavornet and human odor space, Gas chromatography - olfactometry (GC-O) of natural products, em <http://flavornet.org/flavornet.html>, acessado em 05 de agosto de 2006.
- ACREE, T. E.; BARNARD, J.; CUNNINGHAM, D. G. A procedure for sensory analysis of gas-chromatographic effluents. **Food Chem.**, 14: 273-286, 1984.
- BERDAGUÉ, J. L.; MONTEIL, P.; MONTEL, M. C.; TALON, R. Effect of starter cultures on the formation of flavor compounds in dry sausage. **Meat Sci.**, 32: 275-287, 1993.
- CAMPOS, R. M. L.; HIERRO, E.; ORDÓÑEZ, J. A.; BERTOL, T. M.; TERRA, N. N.; DE LA HOZ, L. Fatty acid and volatile compounds from salami manufactured with yerba

mate (*Ilex paraguariensis*) extract and pork back fat and meat from pigs fed on diets with partial replacement of maize with rice bran. **Food Chem.**, 4: 1159-1167, 2007.

CARDELLO, H. M. A.; DA SILVA, M. A. A. P.; DAMÁSIO, M. H.; LOBÃO, F. Programa sistema de coleta de dados tempo-intensidade – SCDTI. **Bol. Cienc. Tecnol. Aliment.**, 37: 54-60, 2003.

CHARENTREAU, A.; BONNEVILLE, C.; ORSIER, B.; FLAMENT, I. In: LE QUÉRÉ, J. L., ETIÉVANT, P. X. (Eds.), Flavour research at the dawn of the twenty-first century, Lavoisier, London, 548, 2003.

DA SILVA, A. A. P.; LUNDAHL, D. S.; McDANIEL, M. R. **The capability and psychophysics of Osme: a new GC-olfactometry technique.** In: MAARSE, H.; VAN DER HEIJ, D. G. (Eds) Trends in flavour research: proceedings of the 7<sup>th</sup> Weurman Flavour Research Symposium Amsterdam: Elsevier, 191-209, 1994.

DEMEYER, D.; RAEMAEEKERS, M. RIZZO, A.; HOLCK, A.; DE SMEDT, A.; TEN BRINK, B.; HAGEN, B.; MONTEL, C.; ZANARDI, E.; MURBREKK, E.; LEROY, F.; VANDENDRIESSCHE, F.; LORENTSE, K.; VENENA, K.; SUNESEN, L.; STAHNKE, L.; DE VUYST, L.; TALON, R.; CHIZZOLINI, R.; EEROLA, S.; Control of bioflavour and safety in fermented sausages: first results of a European project. **Food Res. Inter.**, 33: 171-180, 2000.

EL-SAYED, A. M. The Pherobase, em [www.pherobase.com/database/kovats/kovats-index.php](http://www.pherobase.com/database/kovats/kovats-index.php), acessado em 08 de outubro de 2006.

ETTIÉVANT, P. X.; CALLEMENT, G.; LANGLOIS, D.; ISSANCHOU, S. COQUIBUS, N. Odor intensity evaluation in gas chromatography-olfactometry by Finger Span method. **J. Agric. Food Chem.**, 47: 1673-1680, 1999.

FRANCO, M. R. B.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Trapping of soursop (*Annona muricata*) juice volatiles on porapak Q by suction. **J. Sci. Food Agric.**, 34: 293-299, 1983.

FRIJTERS, J. E. R. A critical analysis of the odour unit number and its use. **Chem. Sen. Flav.**, 3: 227-233, 1978.

GROSCH, W. Evaluation of the key odorants of foods by dilution experiments, aroma models and omission. **Chem. Senses**, 26: 533-545, 2001.

GROSCH, W. Detection of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis. **Trends Food Sci. Tech.**, 4: 68-73, 1993.

JENNINGS, W.; SHIBAMOTO, T. Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography. NY: Academic Press, 1980.

- JOHANSSON, G.; BERDAGUÉ, J. L.; LARSSON, M.; TRAN, N.; BORCH, E. Lipolysis, proteolysis and formation of volatile components during ripening of a fermented sausage with *Pediococcus pentosaceus* and *Staphylococcus xylosus* as starter cultures. **Meat Sci.**, 38: 203-218, 1994.
- LE GUEN, S.; PROST, C.; DEMAIMAY, M. Critical comparison of three olfactometric methods for the identification of the most potent odorants in cooked mussels (*Mytilus edulis*). **J. Agric. Food Chem.**, 48: 1307-1314, 2000.
- MAARSE, H. Introduction. In: Maarse, H. (Ed.), Volatile compounds in food and beverages. Food Science and Technology Series 44. Marcel Dekker, New York, 1-39, 1991.
- MARCO, A.; NAVARRO, J. L.; FLORES, M. Quantitation of selected odor-active constituents in dry fermented sausages prepared with different curing salts. **J. Agric. Food Chem.**, 55: 3058-3065, 2007.
- McDANIEL, M. R.; MIRANDA-LOPES, B. T.; WATSON, M.; LIBBEY, L. M. Pinot Noir aroma: a sensory/gas chromatographic approach. In: Flavors and off-flavours. Charalambous, G. Ed.; Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 23-36, 1990.
- MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. Sensory evaluation techniques. 3<sup>rd</sup> Edition, **CRC Press**, Inc. Boca Raton, FL, USA, 1999.
- MEYNIER, A.; NOVELLI, E.; CHIZZOLINI, R.; ZANARDI, E.; GANDEMER, G. Volatile compounds of commercial Milano salami, **Meat Sci.**, 51: 175-183, 1999.
- MIRANDA-LOPES, R.; LIBBEY, B. T.; WATSON, B. T.; McDANIEL, M. R. Identification of additional odor-active compounds in Pinot Noir wines. **Am. J. Enol. Viticult.**, 43: 90-92, 1992.
- ORDÓÑEZ, J. A.; HIERRO, E. M.; BRUNA, J. M.; DE LA HOZ, L. Changes in the components of dry-fermented sausages during ripening. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, 3: 329-367, 1999.
- PLOTTO, A.; BARNES, K. W.; GOONER, K. L. Specific anosmia observed for  $\beta$ -ionone, but not for  $\alpha$ -ionone: significance for flavor research. **J. Food Sci.**, 71: 401-406, 2006.
- POLLIEN, P.; FAY, L. B.; BAUMGARTNER, M.; CHAINTREAU, A. First attempt of odorant quantitation using gas chromatography-olfatometry. **Anal Chem.**, 71: 5391-5397, 1999.
- POLLIEN, P.; OTT, A.; MONTIGON, F.; BAUMGARTNER, M.; MUÑOZ-BOX, R.; CHAINTREAU, A. Hyphenated headspace-gas chromatography-sniffing technique: screening of impact odorants and quantitative aromagram comparisons. **J. Agric. Food Chem.**, 45: 2630-2637, 1997.

- SCHMIDT, S.; BERGER, R. G. Aroma compounds in fermented sausages of different origins. **Lebensm.-Wiss Technol.**, 31: 559-567, 1998.
- SENGER-EMONNOT, P.; ROCHARD, S.; PELLEGRIN, F.; GEORGE, G.; FERNANDEZ, X.; LIZZANI-CUVELIER, L. Odour active aroma compounds of sea fig (*Microcosmus sulcatus*). **Food Chem.**, 97: 465-471, 2006.
- STAHNKE, L. H. Aroma components from dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus*. **Meat Sci.**, 38: 39-53, 1994.
- STAHNKE, L. H. Dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus* at different temperatures and with different ingredient levels – III. Sensory evaluation. **Meat Sci.**, 41: 211-223, 1995.
- ULLRICH, F.; GROSCH, W. Identification of the most intense volatile flavor compounds formed during autoxidation of linoleic acid. **Z. Lebensm. Unters. Forch.**, 184: 277-282, 1987.
- VAN RUTH, S. M. Evaluation of two gas chromatography-olfactometry methods: the detection frequency and perceived intensity method. **J. Chrom. A**, 1054: 33-37, 2004.
- VAN RUTH, S. M. Methods for gas chromatography-olfactometry: a review. **Biomol. Eng.**, 17: 121-128, 2001.
- VAN RUTH, S. M.; O'CONNOR, C. H. Evaluation of three gas chromatography-olfactometry methods: comparison of odour intensity-concentration relationships of eight volatile compounds with sensory headspace data. **Food Chem.**, 74: 341-347, 2001.
- VAN RUTH, S. M.; ROOZEN, J. P.; COZIJNSEN, J. L. Gas chromatography/sniffing port analysis evaluated for aroma release from rehydrated French beans (*Phaseolus vulgaris*). **Food Chem.**, 56: 343-346, 1996.
- WAGNER, R.; DA SILVA, M. A. A. P.; FRANCO, M. R. B. Segmentação do mercado consumidor de salame Tipo Italiano e Milano através de testes sensoriais de aceitação e mapa interno de preferência. In: **Anais do 6º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos**, Campinas – SP, 2005a.
- WAGNER, R.; DA SILVA, M. A. A. P.; FRANCO, M. R. B. Método de superfície de resposta como ferramenta para a otimização do isolamento de compostos voláteis do aroma de salame por uma técnica de *headspace* dinâmico. In: **Anais do 6º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos**, Campinas – SP, 2005b.
- WU, S.; KRINGS, U.; ZORN, H.; BERGER, R. G. Volatile compounds from the fruiting bodies of beefsteak fungus *Fistulina hepatica* (Schaeffer: Fr.) Fr. **Food Chem.**, 92: 221-226, 2005.



Capítulo 8.

**IMPORTÂNCIA ODORÍFERA DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS DE  
SALAME TIPO ITALIANO ISOLADOS POR  
MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA**

Wagner, R.<sup>1</sup>; Da Silva, M. A. A. P.<sup>2</sup>; Franco, M. R. B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6121, Campinas – SP, Brasil.

<sup>2</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Alimentos e Nutrição, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6121, Campinas – SP, Brasil.

## RESUMO

Determinar o impacto odorífero dos voláteis presentes em salames é fundamental para melhorar a qualidade do aroma/sabor destes produtos. Nesta pesquisa, os compostos voláteis de salame tipo Italiano produzido no Brasil, extraídos por SPME, foram identificados por CG-EM e então a importância odorífera dos voláteis presentes foi acessada pela técnica OSME e comparada com a técnica Frequência de detecção dos odores. Os voláteis foram extraídos do *headspace* de 5 g de amostra (frasco de 23 mL), com a fibra mista Carboxen/PDMS, por 45 min a 50°C. Os extratos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada aos detectores de ionização em chama e espectrometria de massas (CG-EM), para quantificação e a identificação dos voláteis, respectivamente. Quatro julgadores selecionados e treinados avaliaram os odores presentes no efluente do CG (n=4), usando a técnica de tempo-intensidade OSME. Os julgadores utilizaram uma escala de 10 pontos para registrar a intensidade de cada odor e simultaneamente, os descreveram. Adicionalmente, para o método de Frequência de detecção dos odores, 11 julgadores somente selecionados avaliaram a mesma amostra e descreveram os odores percebidos. Foram detectados, entre as análises instrumentais e olfatométricas, 183 picos na amostra de salame, dos quais 120 foram identificados (CG-EM). Através de OSME, os julgadores treinados detectaram no efluente cromatográfico 61 estímulos odoríferos, enquanto que por Frequência de detecção dos odores, a equipe selecionada detectou 126. Os ácidos butanóico e 3-metilbutanóico (queijo), metilalilsulfeto e pico 11 (não detectado), descritos como alho, cebola e salame, p-guaiacol (hospital/mentolado), 1-octen-3-ol (sopa de legumes), pico 97 (café/grão tostado), butanoato de etila (frutal), metanotiol (podre/queijo), m-cresol (esterco), (R,R)2,3-butanodiol (alho/pungente), ácido acético (vinagre), 3(2H)-piridazinona (salgadinho), linalol (floral) e 1-octen-3-ona (mofo) apresentaram alto impacto odorífero em ambas as técnicas olfatométricas. Entretanto, acetato de metilpropila (frutal/manteiga), 2-nonanona (verde) e pico 126 (não identificado; café/tostado) foram importantes apenas quando avaliados pela técnica OSME. Um elevado grau de consenso foi observado entre OSME e Frequência com relação à importância odorífera dos voláteis de salame, no entanto, OSME foi considerada a melhor técnica, pois apresentou elevado poder de discriminação entre os voláteis odoríferos do salame.

Palavras-chave: CG-O, impacto odorífero, OSME, SPME e Frequência de Detecção dos Odores.

## 8.1 - INTRODUÇÃO

O aroma dos alimentos é, geralmente, determinado pela combinação de algumas dezenas, até mesmo centenas de compostos voláteis, pertencentes a diferentes classes químicas. No salame, um grande número de compostos voláteis vem sendo reportado por vários pesquisadores no intuito de caracterizar e classificar este produto de acordo com a sua origem. Também tem sido estudada a influência da adição de aditivos naturais e de diferentes culturas *starter* para a preservação e produção dos compostos que determinam o aroma característico do produto (JOHANSSON *et al.*, 1994; STAHNKE, 1994; STAHNKE, 1995; SCHMIDT & BERGER, 1998; MEYNIER *et al.*, 1999; DEMEYER *et al.*, 2000; CAMPOS *et al.*, 2006). Desta maneira, até o início de 2002, cerca de 400 compostos voláteis já tinham sido identificados em salames (STAHNKE, 2002).

A técnica de microextração em fase sólida (SPME) tem se mostrado uma ferramenta versátil para o preparo de amostras, a qual tem sido empregada, entre outras aplicações, na caracterização do perfil de voláteis de muitos alimentos. Os compostos voláteis são capturados pela fibra de SPME, cujo processo é baseado na teoria do equilíbrio de partição dos analitos entre a fase sólida da fibra, *headspace* acima da amostra e a própria amostra (matriz líquida ou sólida) (ZHANG & PAWLISZYN, 1993). Vários pesquisadores já relataram a utilização da técnica para analisar os compostos voláteis de carnes e produtos cárneos (RUIZ *et al.*, 1998; ELMORE *et al.*, 2000; ANDRÉS *et al.*, 2002; GARCIA-ESTEBAN *et al.*, 2004; MURIEL *et al.*, 2004; SÁNCHEZ-PEÑA *et al.*, 2005; LUNA, *et al.*, 2006), bem como especificamente em salame (MARCO *et al.*, 2004; CAMPOS *et al.*, 2006).

A cromatografia gasosa (CG) acoplada aos detectores de ionização em chama (DIC) e de espectrometria de massas (EM) tem sido usada na quantificação e identificação, respectivamente, dos compostos voláteis de diferentes matrizes alimentícias. No entanto, estas análises químicas não estão diretamente correlacionadas com a importância odorífera dos compostos voláteis. Nesse sentido, a cromatografia gasosa assistida por técnicas olfatométricas (CG-O) tornou-se uma importante ferramenta na seleção dos compostos voláteis que caracterizam o aroma de misturas complexas, e estes por sua vez são denominados compostos de “impacto odorífero” (GROSCH, 1993).

As técnicas olfatométricas mais freqüentemente utilizadas para determinar a importância odorífera dos voláteis são conhecidas como: técnicas de diluição sucessivas do isolado, assim como CHARM - (ACREE *et al.*, 1984) e AEDA (ULLRICH & GROSCH, 1987), as de tempo-intensidade, como OSME (MIRANDA-LOPEZ *et al.*, 1992; McDANIEL *et al.*, 1990) e FSCM - (ETIÉVANT *et al.*, 1999) e as de freqüência de detecção do odor, como NIF/SNIF (POLLIEN *et al.*, 1997; POLLIEN *et al.*, 1999) e OGA (VAN RUTH *et al.*, 1996; LE GUEN *et al.*, 2000). As técnicas de diluições do isolado diferem das demais, pois estão baseadas em medidas de *threshold*, assim assumindo uma relação linear entre a intensidade odorífera de um composto e a sua concentração, enquanto que as técnicas de freqüência e tempo-intensidade estão fundamentadas na psicofísica moderna e de acordo com a lei de Stevens (DA SILVA *et al.*, 2004).

Os diferentes métodos de isolamento dos voláteis têm sido combinados também com as principais técnicas olfatométricas, para a análise dos compostos voláteis de impacto nos alimentos (SCHMIDT & BERGER, 1998; MEYNIER *et al.*, 1999; LE GUEN *et al.*, 2000; MACHIELS *et al.*, 2004; SENGER-EMONNOT *et al.*, 2006; GARRUTI *et al.*, 2006; CAMPO *et al.*, 2006; KOMTHONG *et al.*, 2006). Nesse sentido, a técnica de microextração em fase sólida tem sido aplicada com sucesso a diferentes matrizes, como em carne de gado (MOON *et al.*, 2006) ou para a determinação de compostos *off-flavor* em leite (MOUNCHILI *et al.*, 2005), empregando nos dois casos, a técnica olfatométrica de freqüência de detecção dos odores. Também, através de SPME, foram estudados licor chinês “Yanghe Daqu” (FAN & QIAN, 2005), nesse caso empregando técnicas de diluição, ou então queijo (FRANK *et al.*, 2004), através de técnica de intensidade.

Em salame, essa técnica de extração foi utilizada por MARCO *et al.* (2007) para selecionar os voláteis com atividade odorífera presentes em dois tratamentos do produto, os quais continham em suas formulações a adição de diferentes sais de cura. Os autores envolveram neste estudo a técnica de freqüência de detecção dos odores e o procedimento de extração múltipla do *headspace* (MHE). No Brasil, pela primeira vez a técnica olfatométrica OSME será aplicada aos compostos voláteis de salames comercializados no país, associada à SPME, para a identificação dos voláteis odoríferos.

O método empregado para isolar os compostos voláteis dos alimentos afeta o número e a proporção relativa destes no isolado (DEMEYER *et al.*, 2000). Assim, analisar os alimentos utilizando métodos com princípios diferentes geram informações quantitativas complementares para o entendimento da importância odorífera dos compostos voláteis.

O objetivo do presente trabalho foi determinar a importância odorífera dos compostos voláteis presente no salame tipo Italiano industrializado, através de uma técnica olfatométrica de tempo-intensidade (OSME) e comparar os resultados com outra técnica de princípio diferente, Frequência de detecção dos odores, utilizando nos dois casos um método de microextração em fase sólida para a extração dos compostos voláteis do *headspace*.

## 8.2 - MATERIAL E MÉTODOS

### 8.2.1 - Matéria prima e preparo das amostras

Cinco peças de salame tipo Italiano, de um mesmo lote, foram adquiridas nos supermercados da cidade de Campinas – SP. Essa amostra foi escolhida devido a sua alta qualidade de aroma, assegurada por 96 julgadores em um teste de aceitação (WAGNER *et al.*, 2005). As peças de salame foram armazenadas sob congelamento até a hora do preparo. Os salames foram cortados, ainda congelados, em pequenos pedaços e triturados utilizando um processador de uso doméstico. Após esse processamento, porções de 5 g das amostras foram imediatamente transferidas aos frascos de extração, com volume de 24 mL (Chromatography Research Supplies), e tampadas com septos de silicone com face interna de PTFE.

Para as análises olfatométricas, cerca de cem gramas de cada peça foram fatiados e estas fatias cortadas em quatro partes iguais para a homogeneização da amostra, utilizando-se um béquer. A amostra homogeneizada foi novamente embalada em porções de 30 g com embalagens apropriadas, sendo estas submetidas ao vácuo e conservadas no congelador até o preparo, como descrito acima.

### 8.2.2 - Isolamento dos compostos voláteis do salame

O método otimizado de microextração em fase sólida foi utilizado para a extração dos compostos voláteis do *headspace* da amostra de salame (**Capítulo 3**). Foi empregada neste estudo, uma fibra de Carboxen-PDMS (75  $\mu\text{m}$ ; Supelco, Bellefonte, PA, USA), condicionada conforme recomendado pelo fabricante antes do início das análises.

Durante o isolamento dos voláteis, a agulha do sistema de SPME foi introduzida no frasco com a amostra através do septo e então a fibra foi exposta no *headspace*. O tempo de exposição da fibra no *headspace* da amostra foi de 45 minutos à temperatura de 50°C e logo após o término deste período, a fibra foi recolhida e removida do frasco. Os compostos voláteis foram dessorvidos termicamente pela inserção da fibra no injetor do CG, onde então se procederam as análises instrumentais e sensoriais, em ocasiões distintas. Antes da exposição da fibra no *headspace*, o frasco com a amostra foi imerso em banho-maria na mesma temperatura de extração por um tempo de equilíbrio de 15 minutos.

### 8.2.3 - Separação dos compostos voláteis por cromatografia gasosa de alta resolução

Cada repetição da amostra foi registrada em um cromatograma, gerado em um cromatógrafo gasoso (SHIMADZU, GC-17A) equipado com um detector de ionização em chama (CG-DIC). A dessorção térmica dos compostos voláteis da fibra de SPME de cada extração foi realizada a uma temperatura de 280°C, em um injetor do tipo *split/splitless* no modo *splitless* por 6 min e, depois deste período, a válvula foi aberta com divisão do fluxo de 1:20. A fibra foi mantida no injetor por 10 min para eliminar o efeito memória. A separação dos compostos foi realizada em uma coluna capilar de sílica fundida DB-Wax (J&W Scientific, Folsom, Califórnia, USA) de 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e 0,5  $\mu\text{m}$  de espessura de fase estacionária. O gás de arraste foi o hélio, sob vazão constante de 1,0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A temperatura do detector de ionização de chama foi mantida a 250°C. A programação de temperatura de aquecimento da coluna iniciou-se a 35°C e foi mantida por 5 min, em seguida, iniciou-se uma rampa de 2°C $\cdot\text{min}^{-1}$  até atingir 80°C, depois uma segunda rampa de 4 °C $\cdot\text{min}^{-1}$  até 200°C, mantida por 5 min. A série homóloga de alcanos (C6-C24) foi analisada nas mesmas

condições cromatográficas e de extração, porém, à amostra foi adicionada um volume de 0,5 µL da mistura dos alcanos e, a partir dos tempos de retenção destes foram calculados os Índices de Kovats (IK) dos compostos voláteis.

#### 8.2.4 - Identificação dos compostos voláteis por espectrometria de massas

Os compostos voláteis foram identificados utilizando-se o mesmo cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (SHIMADZU, GC-MS QP-5000). A interface do CG-EM foi mantida a 240°C. O detector de massas foi operado no modo de ionização por elétrons (+70 eV), utilizando o modo de varredura de 35 a 350  $m/z$  e a voltagem do detector foi de 1,2 kV. As condições analíticas do CG foram as mesmas descritas anteriormente.

Os compostos foram, primeiramente, tentativamente identificados pela comparação dos espectros de massas obtidos com aqueles fornecidos pela biblioteca do National Institute of Standards and Technology (NIST). Posteriormente foram comparados os índices de retenção relativa (Índice de Kovats) e a ordem de eluição dos compostos com os encontrados na literatura (JENNINGS & SHIBAMOTO, 1980; ACREE & HEINRICH, 2006; EL-SAYED, 2006). Quando disponível como substância pura (padrões), os espectros de massas e tempos de retenção dos analitos e padrões foram comparados e então considerados positivamente identificados.

#### 8.2.5 - Cromatografia Gasosa-Olfatometria

Com a finalidade de determinar a importância odorífera dos compostos voláteis, extraídos pela fibra de SPME da amostra homogeneizada de salame, foram utilizadas duas técnicas olfatométricas diferentes, conhecidas como OSME (McDANIEL *et al.*, 1990; MIRANDA-LOPEZ *et al.*, 1992) e Frequência de detecção dos odores (VAN RUTH *et al.*, 1996; POLLIEN *et al.*, 1997).

Um cromatógrafo gasoso VARIAN modelo 3800 foi equipado com um olfátometro, constituído por um tubo de vidro silanizado em forma de “T” e alocado em uma base aquecida (250°C). A coluna capilar aí inserida projetou então o efluente cromatográfico na região superior do tubo, de modo que este fosse carregado rapidamente, por uma vazão de 4,0 L.min<sup>-1</sup> de ar medicinal previamente umidificado e aquecido (28°C), até à narina do julgador. As condições cromatográficas foram as mesmas descritas acima.

Os compostos voláteis extraídos do *headspace* da amostra de salame pela fibra foram dessorvidos no injetor do cromatógrafo e analisados sensorialmente pelos julgadores. Cada corrida cromatográfica foi dividida em duas partes de aproximadamente 30 min para não causar fadiga aos julgadores. Assim, um julgador iniciava a análise da primeira fração (0-30 min) e, em seguida, outro julgador continuava daquele instante até o final (30-62,5 min) e vice-versa.

#### 8.2.5.1 - OSME

Na técnica olfatométrica OSME, empregou-se uma equipe julgadora previamente selecionada e treinada, constituída de quatro indivíduos (3 mulheres e 1 homem). As etapas de seleção e treinamento seguiram igualmente às descritas no **Capítulo 7**.

A amostra de salame (extratos) foi avaliada em quatro repetições pelos julgadores. Os compostos de odor, ao efluírem do sistema cromatográfico, geraram estímulos odoríferos, os quais foram analisados com o auxílio do programa de computador denominado SCDTI (Sistema de Coleta de Dados Tempo-intensidade) (CARDELLO *et al.*, 2003). Os julgadores utilizaram uma escala de tempo-intensidade de 10 pontos (0 = nenhum odor e 9 = intensidade máxima de odor) disponível em tela de monitor para responder aos estímulos odoríferos percebidos, através do uso do mouse do computador. Simultaneamente, os julgadores descreveram verbalmente a qualidade percebida ao analista, o qual anotava também o tempo da percepção. A técnica OSME, auxiliada por esse programa, forneceu as seguintes informações em cada análise: o aromagrama (gráfico tempo *versus* intensidade) com um pico para cada composto odorífero percebido; os tempos inicial, de intensidade máxima e final da percepção do odor; intensidade máxima da percepção do odor e a área sob o pico. Os Índices de Kovats correspondentes aos picos odoríferos foram calculados através dos tempos médios de intensidade máxima.

Após a coleta dos dados do programa SCDTI, estes foram devidamente tratados para a construção do aromagrama médio (das 4 repetições) de cada julgador. Nesta etapa, apenas os compostos odoríferos percebidos em pelo menos duas das quatro repetições contribuíram para o aromagrama médio de cada indivíduo. Posteriormente, um aromagrama consensual da equipe foi gerado utilizando os picos odoríferos reportados por pelo menos dois dos quatro julgadores. Na ausência da percepção de

um estímulo odorífero entre as repetições de um julgador, o correspondente intervalo do estímulo recebeu o valor de intensidade igual a zero. Do mesmo modo, este procedimento foi adotado para a construção do aromagrama consensual.

#### **8.2.5.2 - Frequência de detecção dos odores**

Onze julgadores foram selecionados entre os alunos de pós-graduação e funcionários da Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP (6 mulheres e 5 homens), para realizar a análise da frequência de percepção dos odores do efluente cromatográfico do extrato. A aquisição de dados foi assistida pelo programa SCDTI, através do qual foi possível coletar informações como tempo inicial e final da percepção dos compostos odoríferos. Assim, os julgadores foram instruídos a apenas deslocar o mouse do computador para qualquer valor diferente de zero quando houvessem percebido algum estímulo odorífero, retornando ao zero na escala do programa, quando cessasse o odor. Adicionalmente, foi solicitado a cada julgador para que descrevesse verbalmente a qualidade dos estímulos odoríferos percebidos e assim ele contribuiu com uma avaliação completa do extrato de salame. O resultado final da análise foi obtido pela soma das percepções dos onze julgadores e a importância odorífera dos compostos foi determinada pela frequência de percepção dos julgadores.

### **8.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

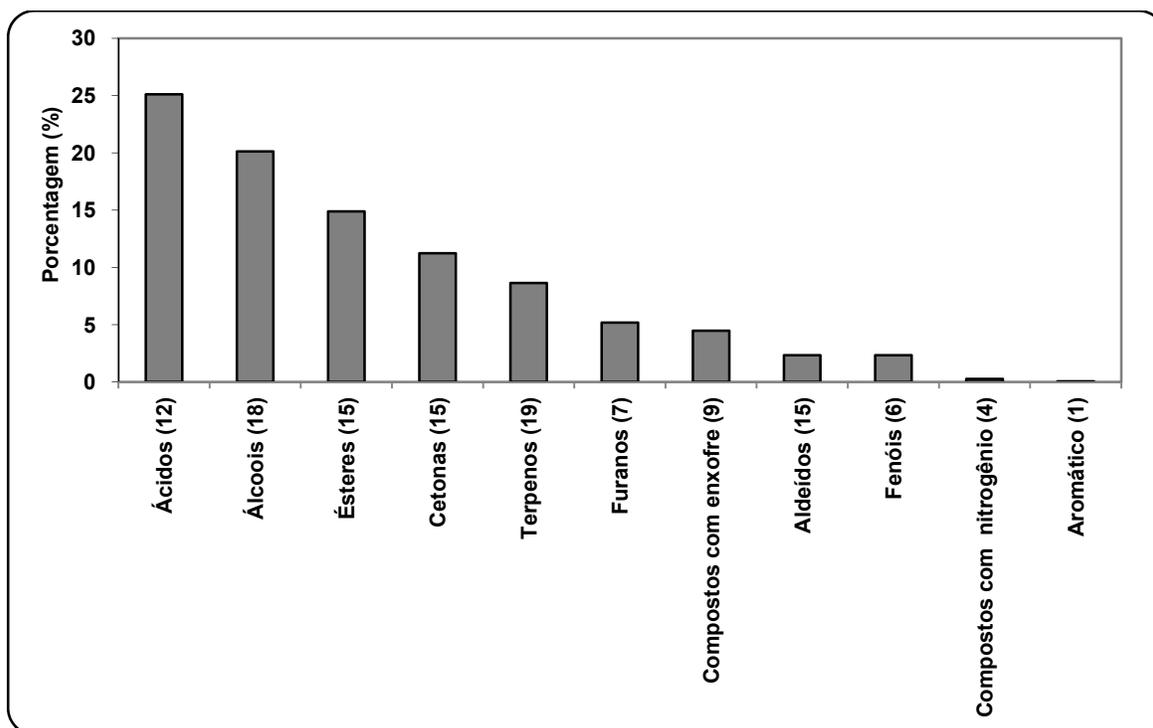
#### **8.3.1 - Composição de voláteis do salame Tipo Italiano por SPME**

O método de microextração em fase sólida revelou um grande número de compostos voláteis na amostra de salame tipo Italiano. Através das análises instrumentais e olfatométricas, um total de 183 picos foi encontrado na amostra, dentre os quais, 162 foram detectados por CG-DIC enquanto 21 picos de odor foram percebidos, porém sem o correspondente registro dos detectores instrumentais. Pela espectrometria de massas foram identificados 120 compostos voláteis.

A **Tabela 8.1** apresenta as áreas relativas, os coeficientes de variação ( $n = 5$ ), Índices de Kovats (EM) e as identificações dos compostos, além das informações quantitativas e qualitativas dos voláteis odoríferos determinadas pelas duas técnicas olfatométricas. Alguns hidrocarbonetos alifáticos (ramificados ou não) que

representaram cerca de 2,7% da área total dos picos foram excluídos da **Tabela 8.1**, pois estes compostos, segundo trabalhos prévios envolvendo CG-Olfatometria, foram caracterizados como contaminantes e não apresentaram importância odorífera (STAHNKE, 1994; STAHNKE, 1995).

Os compostos voláteis identificados pertenceram a diferentes classes químicas, como ácidos (25,1%), álcoois (20,1%), ésteres (14,9%), cetonas (11,2%), terpenos (8,6%), sulfetos e tióis (4,5%), lactonas (3,8%), aldeídos (2,3%), fenóis (2,3%), furanos (1,4%), compostos com nitrogênio (0,26%), além de um aromático. Os compostos não identificados compreenderam 5,4% do total. A **Figura 8.1** mostra a porcentagem relativa e o número de compostos voláteis, de cada classe química.



**Figura 8.1** - Porcentagem relativa média (n = 5) e número de compostos voláteis das diferentes classes químicas obtidas em salame tipo Italiano, por SPME.

A **Figura 8.2** ilustra um cromatograma dos compostos voláteis de salame tipo Italiano obtido por SPME. Os compostos predominantes foram: ácido acético (12,0%), etanol (10,8%), 2-butanona (9,1%), acetato de etila (6,1%), butanoato de etila (3,8%), butirrolactona (3,0%), metilalilsulfeto (2,7%), ácido hexanóico (2,6%), (R,R)2,3-butanodiol (2,1%), limoneno (1,8%), propanol (1,7%), 2-butanol (1,6%), ácidos 2 e 3-

metilbutanóico (1,5%), acetato de propila (1,3%), (R,S)2,3-butanodiol (1,2%) e p-guaiacol (1,2%), sendo que os demais componentes obtiveram áreas relativas médias inferiores a 1%.

Os compostos identificados neste estudo foram previamente relatados em salame (STAHNKE, 1994; STAHNKE, 1995; JOHANSSON *et al.*, 1994; SCHMIDT & BERGER, 1998; MEYNIER *et al.*, 1999; DEMEYER *et al.*, 2000; MARCO *et al.*, 2007), porém, em proporções distintas, pois diferentes amostras foram estudadas, além de diversos métodos terem sido empregados para o isolamento dos voláteis.

### 8.3.2 - Importância odorífera dos compostos voláteis de salame tipo Italiano por CG-O

Os resultados obtidos conjuntamente através das análises instrumentais e olfatométricas revelaram 183 picos (**Tabela 8.1**), dos quais 126 e 61 corresponderam a estímulos odoríferos mencionados pelos julgadores por intermédio das técnicas de frequência de detecção dos odores e de tempo-intensidade (OSME), respectivamente.

O cromatograma dos compostos voláteis de salame (**Figura 8.2**) e os aromagramas obtidos nas duas técnicas olfatométricas, OSME (**Figura 8.3**) e Frequência de detecção dos odores (**Figura 8.4**) foram comparados, e pode-se observar a existência de compostos de comum relevância entre as técnicas instrumentais e olfatométricas. Assim, os compostos majoritários no cromatograma e os considerados de importância odorífera moderada/elevada, em pelo menos uma das técnicas olfatométricas, foram: metilalildisulfeto, butanoato de etila, hexanal, 3-metilbutanol, hexanoato de etila, ácido acético, dialildisulfeto, (R,R)2,3-butanodiol, ácido butanóico, ácido 3-metilbutanóico, ácido hexanóico e p-guaiacol (picos 18, 27, 34, 61, 62, 98, 103, 122, 127, 133, 150 e 152).

**Tabela 8.1 - Importância odorífera dos compostos voláteis presentes no *headspace* de salame Tipo Italiano, por SPME.**

Pico <sup>a</sup>	AR <sup>b</sup>	CV	IK-EM	Composto	IK-F	F	Descritor	IK-O	Área	IM	Descritor
1	--	--	--	nd	567	5	fermentado / podre	--	1,6	0,73	fermentado / podre
2	0,01	31	684	metanotiol	700	11	podre / fermentado / chulé	693	28,2	5,15	podre / queijo
3	0,33	15	708	acetaldeído	718	2	queijo	--	--	---	---
4	0,04	43	753	dimetilsulfeto	752	3	proteólise	--	--	---	---
6	0,21	35	824	acetona	--	--	--	--	--	---	---
7	0,02	18	836	acetato de metila	822	3	doce	--	--	---	---
8	--	--	--	nd	838	3	cebola / gás	828	6,6	2,02	verde / frutal / condimento
9	0,04	43	878	2-metilfurano	--	--	--	--	--	---	---
10	0,18	23	882	butanal	--	--	--	--	--	---	---
11	--	--	--	nd	897	11	alho / salame	898	65,9	7,02	alho / cebola / salame
12	6,07	15	899	acetato de etila	--	--	--	--	--	---	---
13	9,06	138	910	2-butanona	915	6	fermentado / cebola	--	--	---	---
14	0,06	103	920	2-metilbutanal	--	--	--	--	--	---	---
15	0,19	72	925	3-metilbutanal	929	8	queijo / fermentado	929	23,0	3,60	queijo / amadeirado / condimento
16	0,17	61	947	álcool isopropílico	945	1	ni	--	--	---	---
17	10,82	14	954	etanol	--	--	--	--	--	---	---
18	2,71	49	963	metililsulfeto	965	11	cebola / alho / salame	967	75,1	7,62	alho / gás / salame (gordura)
19	0,21	73	968	propanoato de etila	--	--	--	--	--	---	---
20	0,11	44	976	2-metilpropanoato de etila	978	10	frutal	980	17,0	3,41	frutal / cítrico / doce
21	1,29	46	987	acetato de propila	990	3	frutal / margarina	--	--	---	---
22	0,15	73	998	acetato de metilpropila	994	5	frutal / queijo	995	28,1	4,27	frutal / manteiga
23	0,05	40	--	ni	1003	3	carne / condimento	--	--	---	---
24	0,10	11	1025	$\alpha$ -pineno	1023	4	frutal	--	--	---	---
25	0,55	13	1033	$\alpha$ -tujeno	--	--	--	--	--	---	---
26	1,57	164	1049	2-butanol	1044	2	terra	--	--	---	---
27	3,77	17	1052	butanoato de etila	1053	11	frutal / doce	1055	24,4	5,25	frutal / doce
28	1,71	73	1062	propanol	--	--	--	--	--	---	---
29	0,12	72	1067	2-metilbutanoato de etila	1068	10	frutal	1070	23,5	3,73	frutal / doce
30	0,02	78	1078	2,3-pentanodiona	1077	3	queijo	--	--	---	---
31	0,57	21	1084	3-metilbutanoato de etila	1085	8	frutal / guaraná	1087	27,4	3,45	frutal / floral
32	0,18	45	1086	ni	--	--	--	--	--	---	---
33	0,05	7	1089	acetato de butila	1092	1	ni	--	--	---	---
34	0,65	47	1095	hexanal	1096	6	verde / grama	1097	20,2	3,14	verde / grama
35	--	--	--	nd	1100	4	verde / doce	--	--	---	---
36	0,18	15	1106	$\beta$ -pineno	1108	4	tempero	1116	4,6	1,43	amadeirado
37	0,04	25	1120	isobutanol	1116	9	verde, pungente	1118	19,7	3,23	alho / grão
38	0,83	15	1123	sabineno	1122	1	pungente	--	--	---	---
39	0,35	18	1137	acetato de amila	1130	2	frutal	--	--	---	---
40	0,06	72	1141	2-pental	1135	2	tempero	--	--	---	---
41	0,09	51	1148	2-pentanol	--	--	--	--	--	---	---

Continua...

Continuação da Tabela 8.1.

Pico <sup>a</sup>	AR <sup>b</sup>	CV	IK-EM	Composto	IK-F	F	Descritor	IK-O	Área	I M	Descritor
42	0,98	12	1151	3-careno	1149	6	frutal	1154	6,1	0,78	frutal / floral
43	0,46	31	1155	dialilsulfeto	1155	4	alho / cebola	--	--	---	
44	0,09	26	--	ni	1159	1	solvente	--	--	---	
45	--	--	--	nd	1163	3	alho / carne	--	--	---	
46	0,11	98	1168	$\alpha$ -felandreno	1168	1	terra	--	--	---	
47	0,17	38	1169	1-butanol	1172	1	ni	--	--	---	
48	0,17	15	1173	$\beta$ -mirceno	1177	1	floral	--	--	---	
49	0,11	13	1182	$\alpha$ -terpineno	--	--	--	--	--	---	
50	0,02	44	1189	ciclopentanona	--	--	--	--	--	---	
51	0,15	51	1191	2-heptanona	1181	2	verde	--	--	---	
52	0,08	42	1193	heptanal	1195	5	frutal / verde	--	--	---	
53	0,20	23	1196	ciclohexanona	--	--	--	--	--	---	
54	1,80	15	1198	limoneno	1201	4	verde / terpeno	1205	2,9	1,05	verde / tempero
55	0,54	26	1202	p-menta-1,8-dieno	--	--	--	--	--	---	
56	0,68	15	1206	$\beta$ -felandreno	--	--	--	--	--	---	
57	0,27	20	1213	ni	1214	3	verde / químico	--	--	---	
58	0,13	5	1216	ni	--	--	--	--	--	---	
59	0,15	16	1223	pirazina	--	--	--	--	--	---	
60	0,07	40	1225	(E)2-hexenal	1225	3	verde / frutal	--	--	---	
61	0,98	35	1229	3-metilbutanol	1231	7	fermentado / doce	1234	6,6	1,82	fermentado / condimento
62	0,79	23	1247	hexanoato de etila	1248	6	frutal / tutti-frutti	1252	12,5	2,12	frutal / doce
63	0,34	25	1248	ni	--	--	--	--	--	---	
64	0,44	13	1249	$\gamma$ -terpineno	1256	6	verde / mato	1257	8,7	1,55	verde / grama
65	0,04	27	--	ni	--	--	--	1264	2,7	0,55	plástico
66	0,19	25	1267	3-metil-3-buten-1-ol	1264	2	floral	--	--	---	
67	0,08	16	1272	pentanol	1271	3	grama	--	--	---	
68	0,44	18	1274	p-cimeno	1279	2	pimenta	--	--	---	
69	0,71	15	1276	ni	--	--	--	--	--	---	
70	0,14	17	1277	ni	--	--	--	--	--	---	
71	0,43	38	1285	terpinoleno + metilalidisulfeto	1288	8	alho / cebola / tempero	1291	20,1	3,28	alho / cebola / tempero
72	0,08	116	--	ni	--	--	--	--	--	---	
73	0,55	52	1292	acetoína	1295	2	ni	--	--	---	
74	0,03	8	1295	octanal	1301	4	gordura	--	--	---	
75	0,05	31	1302	ni	--	--	--	--	--	---	
76	0,01	27	1306	hidróxi -2-propanona	--	--	--	--	--	---	
77	0,03	69	1309	1-octen-3-ona	1314	10	mofo / terra molhada	1318	48,0	4,30	mofo / mato
78	--	--	--	nd	1321	5	adocicado / corn-flakes	1326	6,5	1,15	corn-flakes
79	0,10	23	1331	(E)2-heptenal	1326	6	verde	1333	7,7	1,47	verde / frutal / doce
80	0,02	28	1339	ni + 2,6-dimetilpirazina	1333	4	salgadinho	--	--	---	
81	0,29	16	1342	3-metil-2-butenol	1346	2	frutal	1349	3,5	0,75	cebola / gás / tempero
82	0,07	34	--	ni	1355	11	queijo / fermentado	1357	24,6	3,17	queijo / tostado / pão

Continua...

Continuação da Tabela 8.1.

Pico <sup>a</sup>	AR <sup>b</sup>	CV	IK-EM	Composto	IK-F	F	Descritor	IK-O	Área	I M	Descritor
83	0,65	26	1360	lactato de etila	--	--	--	--	--	--	--
84	0,07	29	--	ni	--	--	--	--	--	--	--
85	0,08	34	1374	hexanol	--	--	--	--	--	--	--
86	0,29	54	1382	1-hidroxi-2-butanona	1384	6	gás / queijo	1388	20,6	3,73	gás / alho / cebola
87	0,01	66	1395	2-nonanona	1388	4	verde	1392	24,0	4,36	grama / verde / gás
88	0,05	35	1398	nonanal	1391	5	verde	1394	8,4	1,61	suor / verde
89	0,05	36	--	ni	--	--	--	--	--	--	--
90	0,06	15	1406	heptanitrila	--	--	--	--	--	--	--
91	0,02	23	1418	ni	1411	2	frutal	--	--	--	--
92	0,04	93	--	ni	1421	3	terra	--	--	--	--
93	0,01	91	1437	(E)2-octenal	1433	9	maria-fedida / verde / amêndoas	1437	22,3	2,91	maria-fedida / frutal / doce
94	0,02	28	--	ni	1441	3	cebola	--	--	--	--
95	0,06	38	1443	ni	--	--	--	--	--	--	--
96	0,32	11	1448	octanoato de etila	--	--	--	--	--	--	--
97	--	--	--	nd	1449	10	café / tostado	1453	65,0	5,55	café / grão tostado
98	12,03	20	1459	ácido acético	1457	10	vinagre / ácido acético	1464	33,9	4,69	ácido acético / vinagre
99	--	--	--	ni	1458	2	grão	1469	2,1	0,71	verde / amadeirado
100	--	--	1470	1-octen-3-ol	1471	9	sopa de legumes / hepocler	1476	85,5	5,87	sopa de legumes / pêra / batata
101	0,20	7	1474	furfural (furfuraldeído)	--	--	--	--	--	--	--
102	0,08	12	1481	ni	--	--	--	--	--	--	--
103	0,53	34	1485	dialildisulfeto	1484	5	alho / salame	1490	13,8	2,03	alho / tempero
104	0,12	10	1489	copaeno	1490	7	pimenta / tempero	1495	22,0	2,53	pimenta / tempero
105	0,04	35	1500	2-etilhexanol	1507	3	tostado	--	--	--	--
106	0,28	34	1513	acetilfurano	1513	3	verde	--	--	--	--
107	0,05	18	1523	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	1523	3	verde / terra molhada	--	--	--	--
108	0,17	14	1528	benzaldeído	1533	2	doce	--	--	--	--
109	0,09	15	1544	(E)2-nonenal	1548	6	grão / doce	1554	8,8	1,87	amendoim / amadeirado
110	0,02	37	1548	2,3-dimetilciclopent-2-en-1-ona	--	--	--	--	--	--	--
111	0,42	14	1554	ácido propanóico	--	--	--	--	--	--	--
112	1,17	62	1563	(R,S)2,3-butanodiol	--	--	--	--	--	--	--
113	0,35	14	1564	linalol	1566	10	floral / perfume	1573	25,8	4,36	floral / mamão/ lavanda
114	0,20	13	--	ni	--	--	--	--	--	--	--
115	0,16	19	--	ni	--	--	--	--	--	--	--
116	0,14	17	1578	ni	--	--	--	--	--	--	--
117	0,55	5	1584	2-metilpropanóico	1585	1	ni	--	--	--	--
118	0,10	29	1587	ni	--	--	--	--	--	--	--
119	0,04	20	--	ni	--	--	--	--	--	--	--
120	0,06	27	1594	ni	--	--	--	--	--	--	--
121	0,77	21	1597	$\beta$ -cariofileno	--	--	--	--	--	--	--
122	2,06	8	1601	(R,R)2,3-butanodiol	1601	10	cebola / gás	1605	28,7	4,77	alho / pungente
123	0,10	34	--	ni	--	--	--	--	--	--	--

Continua...

Continuação da Tabela 8.1.

Pico <sup>a</sup>	AR <sup>b</sup>	CV	IK-EM	Composto	IK-F	F	Descritor	IK-O	Área	I M	Descritor
124	0,68	11	1622	γ-valerolactona	1627	1	papelão	--	--	---	
125	3,02	77	1637	butirolactona	1634	1	químico	--	--	---	
126	0,04	60	--	ni	1642	7	café / tostado / champignon	1647	27,9		4,90 café / tostado / cogumelo
127	6,64	9	1644	ácido butanóico	1648	11	queijo / chulé / salgadinho	1653	64,1		8,17 queijo / fruta passada / fermentado
128	0,02	25	1652	decanoato de etila	--	--		--	--	---	
129	0,06	65	1662	acetofenona	1664	2	floral / verde	--	--	---	
130	--	--	--	nd	1669	3	queijo / chulé	1671	7,0		1,16 amadeirado / ácido
131	0,10	45	1674	α-humuleno	--	--		--	--	---	
132	0,94	13	1680	2-furanometanol	1684	1	condimento	--	--	---	
133	1,53	19	1686	ácido 3-metilbutanóico	1689	11	queijo / chulé	1694	60,6		6,89 queijo / chulé
134	0,03	26	1699	3-furanometanol	1691	2	verde	1701	12,3		2,40 grama / verde
135	0,04	32	--	ni	1714	7	tostado / café / frutal	1723	16,4		2,33 café / maria-fedida
136	0,05	11	1715	α-terpineol	1721	3	floral	--	--	---	
137	0,02	25	1725	ácido 2-butenóico	1727	6	borracha	1730	6,5		1,26 grão / verde
138	0,06	11	1731	3-metil-2(5H)-furanona	1742	4	tostado / café	1749	7,8		1,13 café / tostado
139	0,12	10	1738	metionol	1751	5	alho / doce	--	--	---	
140	0,11	6	1756	ácido pentanóico	1759	5	ácido / queijo	1761	4,6		1,05 queijo / chulé / frutal
141	0,15	81	1760	ni	--	--		--	--	---	
142	0,02	45	1782	3(2H)-piridazinona	1779	9	salgadinho / queijo / pão	1783	28,7		4,66 salgadinho / pão / polvilho
143	0,05	21	1789	ni	1797	1	ni	--	--	---	
144	0,36	52	1810	ni	1806	2	verde / maçã	--	--	---	
145	0,34	86	1812	2-hidroxi 3-etil-2-ciclopenten-1-ona	1817	5	tostado	--	--	---	
146	0,25	88	--	ni	--	--		--	--	---	
147	0,12	116	--	ni	--	--		--	--	---	
148	0,04	92	--	ni	--	--		--	--	---	
149	0,19	29	1850	3-metil-1,2-ciclopentanodiona	1847	7	grão / tostado	1854	13,6		2,62 tostado / fumaça / café
150	--	--	--	nd	1859	9	verde	1869	19,4		2,80 verde / gás
151	2,59	5	1864	ácido hexanóico	1869	10	azedo	1875	11,6		1,88 própolis
152	1,15	15	1879	p-guaiacol	1883	9	mentolado / hospital	1890	61,5		6,15 hospital / mentolado / gelol
153	0,06	26	1890	ni	1891	6	remédio / pungente	--	--	---	
154	0,02	18	1897	álcool benzílico	1914	4	doce / frutal	--	--	---	
155	0,06	69	--	ni	--	--		--	--	---	
156	0,04	68	1920	dimetilsulfone	--	--		--	--	---	
157	0,05	25	1929	2,6-xilenol	1936	10	couro / graxa	1943	20,5		2,66 dentista / químico
158	0,09	18	1934	álcool feniletílico	1945	1	ni	--	--	---	
159	0,03	11	1972	ácido heptanóico	--	--		--	--	---	
160	0,47	11	1976	p-creosol	1969	11	defumado / tempero / remédio	1976	27,7		3,92 gelol / químico / fumaça
161	--	--	--	nd	1984	7	baunilha / dentista	--	--	---	
162	--	--	--	nd	1990	2	grão / tostado	--	--	---	
163	--	--	--	nd	2001	2	grão	--	--	---	
164	0,19	23	2026	o-cresol	--	--		--	--	---	

Continua...

Continuação da Tabela 8.1.

Pico <sup>a</sup>	AR <sup>b</sup>	CV	IK-EM	Composto	IK-F	F	Descritor	IK-O	Área	I M	Descritor
165	0,37	19	2027	fenol	2029	6	plástico / esparadrapo	--	--	--	--
166	--	--	--	nd	2054	2	cebola / frutal	--	--	--	--
167	0,05	11	2051	1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno	2060	9	cravo / dentista	2068	18,2	2,10	mentolado / dentista
168	0,37	9	2080	ácido octanóico	--	--	--	--	--	--	--
169	--	--	--	nd	--	--	--	2080	2,1	0,61	doce
170	0,14	17	2103	p-cresol	--	--	--	--	--	--	--
171	0,10	15	2112	m-cresol	2115	11	esterco	2130	63,6	5,13	esterco / gasolina / graxa
172	--	--	--	nd	2126	4	borracha	--	--	--	--
173	--	--	--	nd	2149	2	dentista	--	--	--	--
174	--	--	--	nd	2181	3	tempero	--	--	--	--
175	0,06	20	2188	eugenol	2203	4	dentista	2208	7,6	0,94	cravo / doce
176	0,11	55	2214	ni	2215	3	gelol	--	--	--	--
177	0,05	49	2220	ni	2226	7	madeira / couro	2216	42,8	2,01	graxa / mecânica / mentolado
178	0,05	109	--	ni	2249	9	tempero completo	2242	2,2	0,62	doce / condimento
179	0,07	160	--	ni	2269	2	ni	--	--	--	--
180	0,14	14	2294	ácido decanóico	2290	3	ni	--	--	--	--
181	--	--	--	nd	2300	2	esterco	--	--	--	--
182	--	--	--	nd	2341	3	gasolina / tostado	--	--	--	--
183	--	--	--	nd	2375	3	defumado / queimado	--	--	--	--
184	--	--	--	ni	2427	2	ni	--	--	--	--
185	--	--	2464	ácido benzóico	2469	2	terra	--	--	--	--

Observação: Compostos que obtiveram frequência de detecção do odor menor ou igual a 3 foi considerado ruído.

<sup>a</sup> compostos tentativamente identificados.

<sup>b</sup> AR = área relativa.

<sup>c</sup> Coeficiente de variação percentual.

<sup>d</sup> IK-EM, IK-F e IK-O – Índices de Kovats experimentais para espectrometria de massas e pelas técnicas olfatométricas de frequência de detecção e OSME, respectivamente (DB-Wax; J&W Scientific, Folsom, Califórnia, USA).

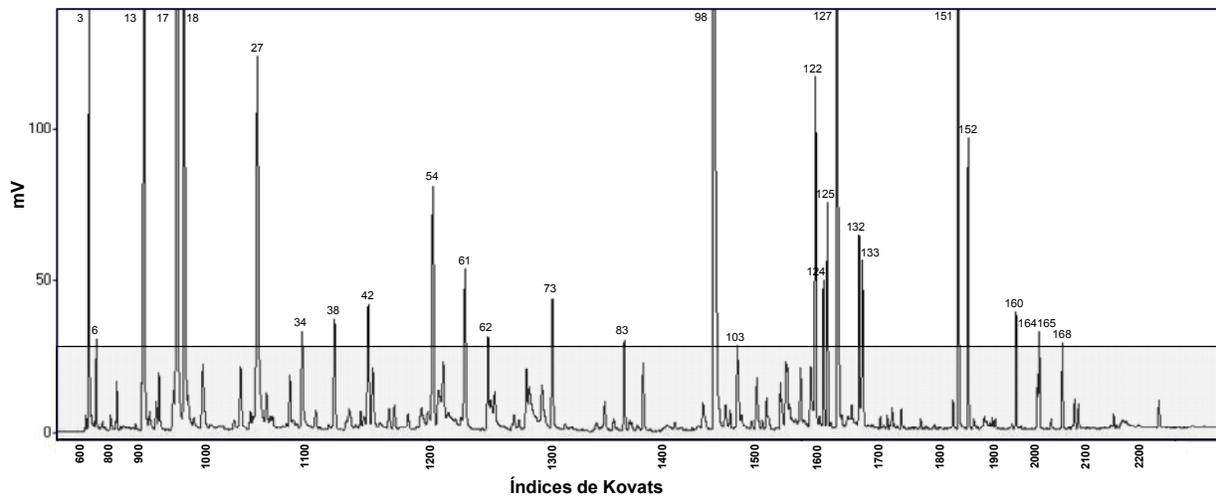
<sup>e</sup> Frequência de detecção do odor.

<sup>f</sup> Área sob o pico obtido pela técnica OSME.

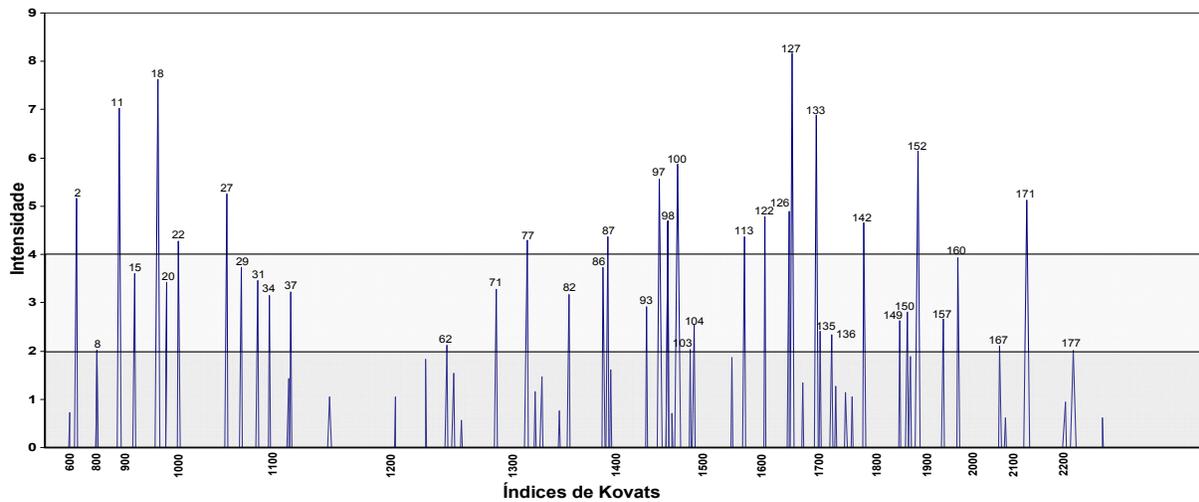
<sup>g</sup> Valor de Intensidade máxima obtido pela técnica OSME.

nd = composto não detectado pelo DIC e EM.

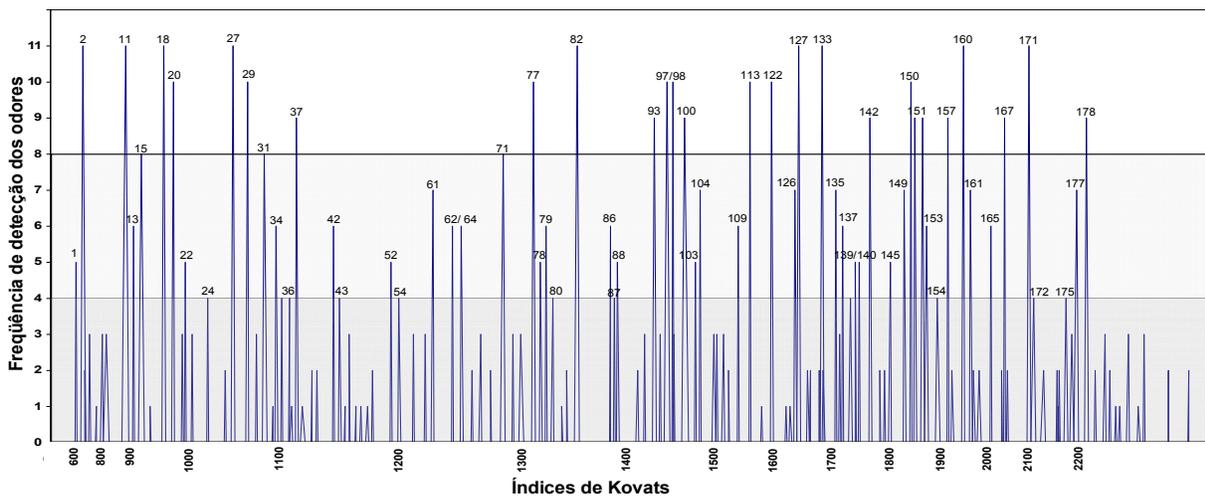
ni = composto não identificado.



**Figura 8.2** - Cromatograma dos compostos voláteis de amostra de salame tipo Italiano, obtido por SPME.



**Figura 8.3** - Aromagrama consensual da amostra de salame tipo Italiano obtido pela técnica OSME.



**Figura 8.4** - Aromagrama obtido pela técnica da frequência de detecção do odores para a amostra de salame tipo Italiano.

Outros compostos majoritários no cromatograma, como acetaldeído, 2-butanona, etanol, sabineno, 3-careno, limoneno, acetoína, lactato de etila,  $\gamma$ -valerolactona, butirolactona, 2-furanometanol, o-cresol, fenol e ácido octanóico (picos 3, 13, 17, 38, 42, 54, 73, 83, 124, 125, 132, 164, 165 e 168), não apresentaram importância odorífera, ou então foram percebidos com baixa frequência e intensidade. Por outro lado, possivelmente devido ao seu baixo valor de *threshold*, outros compostos voláteis com percentagens relativas mínimas, mostraram expressiva importância odorífera (de moderada a elevada) nas duas técnicas olfatométricas. Esses compostos foram identificados como metanotiol, isobutanoato de etila, acetato de metilprolila, 2 e 3-metilbutanoato de etila, isobutanol, terpinoleno + metilalilidissulfeto, 1-octen-3-ona, 1-hidroxi-2-butanona, 2-nonanona, (*E*)2-octenal, 1-octen-3-ol, copaeno, (*E*)2-nonenal, linalol, 3(2H)-piridazinona, 3-metil-1,2-ciclopentadiona, 2,6-xilenol, p-cresol e 1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno (picos 2, 20, 22, 29, 31, 37, 71, 77, 86, 87, 93, 100, 104, 109, 113, 142, 149, 157, 160 e 167), além dos compostos não detectados (nd) ou então não identificados (ni), tais como os picos 11 (alho, cebola e salame), 82 (queijo, tostado e pão), 97 (café e grão tostado), 135 (café e maria-fedida) e 177 (graxa, mecânica e mentolado). Desta forma, cabe ressaltar a importância de se obter, na pesquisa do aroma, não somente dados instrumentais, mas também os sensoriais por olfatometria, para a avaliação da contribuição de cada composto volátil para o aroma do produto final. VAN RUTH & O'CONNOR (2001) já tinham relatado que elevadas concentrações de compostos voláteis não correspondem necessariamente a altas intensidades de odores, devido às diferenças entre os valores de *threshold* e razão intensidade/concentração entre os compostos.

### 8.3.2.1 - OSME

A **Figura 8.3** ilustra o aromagrama consensual obtido, a partir das médias das avaliações pela técnica olfatométrica OSME de quatro julgadores treinados. Os critérios adotados para interpretar os resultados foram seguidos conforme descritos no **Capítulo 7**. A técnica OSME determina a importância odorífera de cada composto, principalmente pelo grau de intensidade dos odores, mas também pela área sob o pico, pois é um método que considerou o tempo (abscissa) e a intensidade (ordenadas).

Para facilitar a visualização da importância odorífera dos compostos, o aromagrama foi dividido em três regiões distintas. A primeira região, compreendendo os compostos de baixa importância odorífera, abrangeu a faixa de intensidade de odor entre 0 e 2; a segunda região, os compostos de importância moderada, com valores entre >2 a 4; e a última, que compreendeu a faixa de intensidade de >4 até 8,17, foi determinada como a região de importância odorífera elevada. Esse aromagrama não apresentou uma região de ruído, pois de acordo com os critérios adotados, vários picos foram eliminados durante as etapas de agrupamento dos dados.

Desta forma, a região de elevada importância odorífera compreendeu 18 estímulos, correspondendo aos compostos: ácido butanóico, com grau de intensidade de 8,17 (queijo); metilalilsulfeto (7,62) e um composto não detectado pelo DIC, pico 11 (7,02), descritos como alho, cebola e salame; ácido 3-metilbutanóico (6,89; queijo), p-guaiacol (6,15; hospital e mentolado), 1-octen-3-ol (5,87; sopa de legumes), outro composto não detectado pelos instrumentos, pico 97 (5,55; café e grão tostado), butanoato de etila (5,25; frutal), metanotiol (5,15; podre e queijo), m-cresol (5,13; esterco), um composto não identificado, pico 126 (4,90; café, tostado e cogumelo), (R,R)2,3-butanodiol (4,77; alho e pungente), ácido acético (4,69; vinagre), 3(2H)-piridazinona (4,66; salgadinho), 2-nonanona (4,36; verde), linalol (4,36; floral), 1-octen-3-ona (4,30; mofo) e acetato de metilpropila (4,27; frutal e manteiga).

Na região de importância odorífera moderada encontraram-se os compostos p-creosol (3,92; químico e fumaça), 2-metilbutanoato de etila (3,73; frutal), 1-hidroxi 2-butanona (3,73; gás, alho e cebola), 3-metilbutanal (3,60; queijo e condimento), 3-metilbutanoato de etila (3,45) e 2-metilbutanoato de etila (3,41), com notas frutais, terpinoleno + metilalilidissulfeto (3,28; alho, cebola e tempero), isobutanol (3,23; alho e grão), pico 82 (3,17; queijo, tostado e pão), hexanal (3,14; verde), (E)2-octenal (2,91; maria-fedida), 2,6-xilenol (2,66; dentista), 3-metil-1,2-ciclopentanodiona (2,62; tostado), copaeno (2,53; pimenta), 3-furanometanol (2,40; verde), pico 135 (2,33; café e maria-fedida), hexanoato de etila (2,12; frutal), 1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno (2,10; mentolado e dentista), dialilidissulfeto (2,03; alho), além do pico 8, não detectado pelos instrumentos (2,02; verde, frutal e condimento) e de um composto não identificado, pico 177 (2,01; graxa, mecânica). Além desses, outros 22 compostos odoríferos foram encontrados

pelos julgadores que, embora apresentem baixa intensidade odorífera, em seu conjunto contribuem efetivamente para o aroma global de salame.

### 8.3.2.2 - Freqüência de detecção dos odores

A técnica olfatométrica de freqüência de detecção dos odores, realizada com 11 julgadores selecionados, forneceu um aromagrama com uma quantidade considerável de compostos odoríferos (126), ilustrado pela **Figura 8.4**. Nesse gráfico, os picos representam compostos odoríferos, através dos tempos inicial e final médios das percepções versus o número de julgadores que os perceberam. Obviamente, nessa técnica, quanto maior for a freqüência de percepção do odorante pelos julgadores, maior será a sua importância odorífera.

Com o mesmo propósito adotado na técnica OSME, o aromagrama de freqüência de detecção foi classificado em três regiões, compreendendo uma região de baixa importância (1 a 4 percepções), outra de importância moderada (5 a 8 percepções) e quando os compostos foram percebidos por pelo menos 9 julgadores, de elevada importância. A região de baixa importância apresentou alguns descritores com o mesmo índice de retenção, porém mostrando pouca coerência entre si e com os descritores encontrados na literatura. Esse fato pode estar relacionado à baixa concentração do analito presente no isolado, podendo estar próximo ao seu limiar de percepção e, portanto, percebido apenas pelos julgadores mais sensíveis. Ainda pode ocorrer que o descritor não corresponda à substância a qual foi relacionada e, por estes motivos, esta região foi considerada principalmente como ruído.

Essa técnica olfatométrica proporcionou 26 compostos com elevada importância odorífera. Dentro dessa região, um grupo de compostos foi percebido por todos os integrantes da equipe avaliadora (11 julgadores), representando os compostos mais importantes, que foram: metanotiol (podre e fermentado), um composto não detectado pelo DIC, o pico 11 (alho e salame), metilalilsulfeto (cebola, alho e salame), butanoato de etila (frutal), um composto não identificado, pico 82 (queijo e fermentado), ácidos butanóico e 3-metilbutanóico, com aroma de queijo, p-creosol (defumado) e m-cresol (esterco). Outros compostos da mesma região de importância, mas percebidos por 10 julgadores, compreenderam os compostos 2-metilpropanoato de etila e 2-metilbutanoato de etila, com aromas frutais, 1-octen-3-ona (mofo), pico 97 (nd; café e

tostado), ácido acético (vinagre), linalol (floral), (R,R)2,3-butanodiol (cebola e gás), ácido hexanóico (azedo) e 2,6-xilenol (couro). Percebidos por 9 julgadores, isobutanol, (*E*)2-octenal, 1-octen-3-ol, 3(2H)-piridazinona, um pico com aroma verde (pico 150), *p*-guaiacol, 1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno e o pico 178, não identificado e com aroma de tempero.

Outra região, a de moderada importância, revelou 31 compostos odoríferos. Detectados por 8 julgadores, foram percebidos 3-metilbutanal, 3-metilbutanoato de etila e terpinoleno + metilalildisulfeto (alho, cebola e tempero). Foram observados por 7 julgadores os compostos 3-metilbutanol, copaeno, dois picos descritos com notas de café, (picos 126 e 135), 3-metil-1,2-ciclopentadiona e os picos 161 (baunilha e dentista) e 177 (madeira e couro). Apresentaram frequência de detecção de odor igual a 6, os compostos 2-butanona, hexanal, 3-careno, hexanoato de etila,  $\gamma$ -terpineno, (*E*)2-heptenal, 1-hidróxi-2-butanona, (*E*)2-nonenal, ácido 2-butenóico, um composto com aroma pungente/remédio (pico 153) e fenol. E, finalmente detectados por 5 julgadores, os compostos acetato de metilpropila, heptanal, nonanal, dialildisulfeto, metionol, ácido pentanóico, 2-hidróxi-3-etil-2-ciclopenten-1-ona, além de dois compostos com aroma de fermentado/podre (pico 1) e adocicado/*cornflakes* (pico 78).

Foram detectados 12 estímulos odoríferos com frequência de percepção igual a 4, na região de baixa importância, os quais apresentaram boa correspondência dos descritores encontrados com os da literatura. Entretanto, uma expressiva quantidade de odores nesta região, foi considerada principalmente como ruído.

MARCO *et al.*, (2007) estudando o aroma de salames que se diferenciavam apenas pela adição de nitrito ou nitrato como sal de cura, sem acrescentar condimentos à formulação, reportaram uma alta frequência de detecção para treze compostos voláteis: pentanal, hexanal, 2-pentilfurano, octanal, 2-nonenal, 1-octen-3-ol, ácidos acético e butanóico, metanotiol, 3-metilbutanóico, bem como os ésteres butanoato de etila, 2-metilpropanoato de etila e pentanoato de etila. Butanoato de etila, metanotiol, 1-octen-3-ol, ácidos acético, butanóico e 3-metilbutanóico, também foram considerados importantes na presente pesquisa.

Essa técnica apresentou informações relevantes para a indicação dos compostos de maior relevância ao produto analisado, no entanto, foram insuficientes para determinar a ordem de importância entre eles, pois vários compostos apresentaram o

mesmo número de percepções pela equipe de julgadores, como foi relatado também por LE GUEN *et al.* (2000) e VAN RUTH & O'CONNOR (2001).

### 8.3.3 - Comparação entre as técnicas olfatométricas OSME e Frequência de detecção dos odores

Comparando os dados obtidos por ambas as técnicas olfatométricas, pode-se observar que existem compostos alocados em regiões de comum importância odorífera (**Tabela 8.1 e Figuras 8.3 e 8.4**). Sendo assim, todos os compostos considerados de alta importância em OSME, também foram classificados nessa mesma região de importância por frequência, com exceção dos compostos acetato de metilpropila, 2-nonanona e do pico 126, descrito com aroma de café/tostado/ cogumelo, respectivamente detectados por 5, 4 e 7 julgadores. Deve-se salientar que os limites adotados para classificar as diferentes regiões odoríferas foram escolhidas arbitrariamente para facilitar a interpretação dos dados e, dessa maneira fica claro que estes compostos poderiam estar em uma ou outra região, pois estão próximos dos limites estabelecidos.

Da mesma maneira, os compostos considerados como moderadamente importantes por OSME, também foram classificados nesta região por frequência, ou então na região de maior importância, com exceção de 3-furanometanol e do pico 8, respectivamente detectados por 2 e 3 julgadores.

Por outro lado, algumas discordâncias foram evidenciadas na classificação dos odorantes entre as diferentes regiões de importância odorífera pelas duas técnicas. Desta maneira, a técnica de frequência apresentou alguns compostos classificados em regiões de maior importância, como isobutanoato de etila e 2-metilbutanoato de etila, o pico 82 descrito como queijo e fermentado, (*E*)2-octenal, ácido hexanóico, 2,6-xilenol e p-creosol, metanotiol, isobutanol e 1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno, além dos picos 150 e 178. No entanto, estes mesmos compostos apresentaram intensidade moderada na técnica OSME, ou mesmo baixa importância, como no caso de ácido hexanóico, detectado por 10 julgadores, porém com intensidade de 1,9 e do pico 178 (tempero), com frequência de 9 e intensidade de apenas 0,6.

No mesmo sentido, foram observadas discrepâncias entre as duas técnicas quanto à classificação dos compostos na região de importância moderada. Os

compostos 3-careno, 3-metilbutanol,  $\gamma$ -terpineno, (*E*)2-heptenal, nonanal, (*E*)2-nonenal, ácido 2-butenóico, ácido pentanóico, além dos picos 1 e 78, que apresentaram freqüências iguais a 5 ou 6, apresentaram valores de intensidade baixa, variando de 0,7 a 1,9. Os compostos 2-butanona, heptanal, metionol, 2-hidróxi-3-etil-2ciclopenten-1-ona, fenol, além dos picos 153 e 161, não atingiram os critérios mínimos adotados para agrupar os aromagramas médios da equipe treinada e, mesmo assim, os picos que foram percebidos apresentaram escores inferiores a 1,5.

A classe química dos sulfetos mostrou ter contribuição importante para o aroma do produto, pois além dos descritores típicos dos compostos metilalilsulfeto e dialildisulfeto (alho, cebola e gás) alguns julgadores também os descreveram como aroma de salame. Estes compostos, além do pico 11 (composto não detectado pelos instrumentos) também descrito como salame, apresentaram importância odorífera de moderada a elevada na técnica OSME. Entretanto, outro composto com enxofre, o metanotiol, que foi percebido pelos 11 julgadores e teve intensidade de 5,15, apresentou descritores de aroma desagradáveis, lembrando algo podre, além de fermentado, queijo e chulé.

Em resumo, uma elevada correspondência pode ser observada entre as duas técnicas olfatométricas e vários compostos encontraram-se em uma mesma região de importância, em concordância com estudos precedentes, onde uma alta correlação entre as duas técnicas também foi observada (LE GUEN *et al.*, 2000; VAN RUTH & O'CONNOR, 2001).

#### **8.3.4 - Comparação entre os resultados das técnicas olfatométricas de OSME e freqüência obtidas por diferentes métodos de isolamento dos voláteis**

O método de extração exerce uma forte influência na etapa de isolamento dos compostos voláteis, a qual deve garantir a representatividade do aroma original do produto. Desta maneira, comparando os escores sensoriais atribuídos aos isolados da mesma amostra, porém envolvendo técnicas diferentes, captura em polímero poroso (*headspace* dinâmico) e microextração em fase sólida (*headspace* estático), obteve-se uma intensidade máxima mais elevada para a última técnica, 7,15 (**Capítulo 3**), enquanto que a intensidade máxima obtida por *headspace* dinâmico foi de 6,36 (**Capítulo 2**). Comparando-se os perfis cromatográficos obtidos pelos diferentes

métodos da mesma amostra, nota-se uma grande diferença na proporção dos picos (**Figura 7.2, Capítulo 7 e Figura 8.2**). No entanto, na análise olfatométrica, apesar de numericamente os valores de intensidade e número de freqüência de percepção serem diferentes, os perfis dos aromagramas apresentaram grande semelhança (**Figuras 7.3 e 7.4, Capítulo 7 e Figuras 8.3 e 8.4**). Desta forma, uma boa correspondência foi observada entre os principais odorantes obtidos nos dois métodos de isolamento, compreendendo os compostos metilalilsulfeto (no método de *headspace* dinâmico, detectado somente pela técnica de freqüência), os ésteres acetato de metilpropila, butanoato de etila, 2 e 3-metilbutanoato de etila, 1-octen-3-ona, 2-ciclohexen-1-ona, 1-octen-3-ol, 2-nonanona (esta última somente no OSME), (*E*)2-octenal, linalol, ácido 3-metilbutanóico, *p*-guaiacol, *p*-creosol e 1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno. No entanto, o método de SPME salientou também os compostos ácidos acético e butanóico, (R,R)2,3-butanodiol, 3(2H)-piridazinona e *m*-cresol, os quais foram percebidos em menor intensidade e freqüência, ou então, se quer foram percebidos, quando isolados em polímero poroso. Este fato possivelmente está relacionado a uma eluição deficiente destes compostos do polímero poroso na técnica de *headspace* dinâmico. Além disso, deve ser ressaltado que os compostos compreendidos na primeira região do cromatograma puderam ser estudados pela técnica de SPME devido à ausência de solvente para a eluição.

### **8.3.5 - Reprodutibilidade da equipe de julgadores na análise de CG-O pela técnica OSME**

A **Tabela 8.2** mostra os valores médios encontrados para os tempos de retenção (inicial, de intensidade máxima e final), áreas e intensidade máxima de cada estímulo odorífero, bem como os desvios padrões (tempos) e coeficientes de variação (área e intensidade), além do número de julgadores que contribuíram para os valores consensuais. Nessa tabela, os valores dos desvios padrões encontrados para os tempos de retenção dos estímulos odoríferos foram relativamente baixos, indicando boa reprodutibilidade para este parâmetro, o que de fato viabilizou o agrupamento dos dados.

Os aromagramas das quatro repetições das avaliações olfatométricas do julgador 1, para a técnica OSME, estão ilustrados na **Figura 8.5**. Nota-se nessa figura, um perfil muito similar entre as repetições, aparentemente mostrando boa repetibilidade. No entanto, a análise do coeficiente de variação médio (CV%) das intensidades odoríferas indicou baixa repetibilidade para este julgador (44,6%), mesmo após as sessões de treinamento. Os demais membros da equipe obtiveram resultados semelhantes em suas avaliações, porém, os perfis foram menos intensos para a maioria dos odorantes e o coeficiente de variação médio para estes julgadores variou de 47,9 a 73,5%.

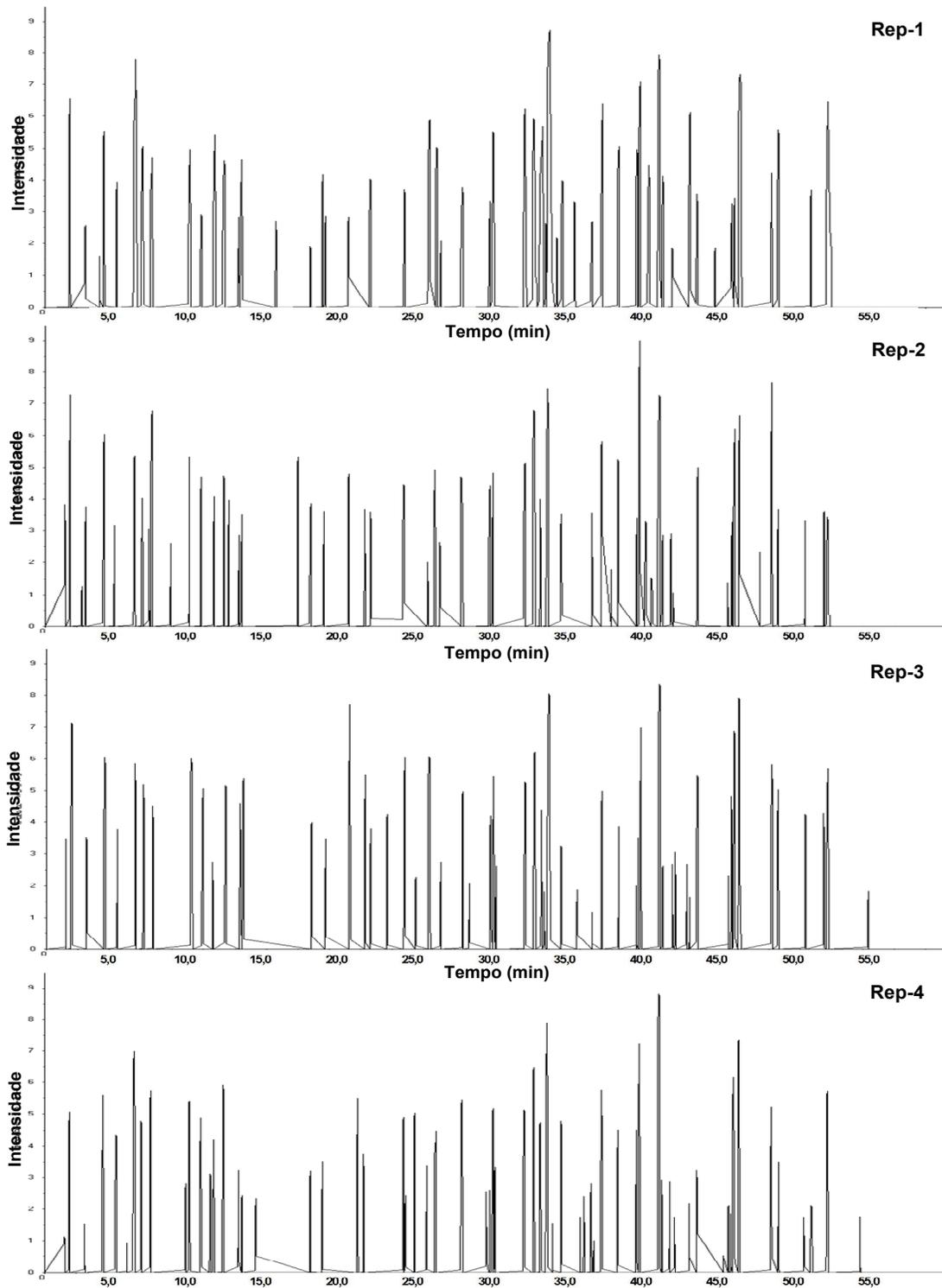
Deste modo, o coeficiente de variação médio obtido pela equipe foi de 58,2%, enquanto, o CV% obtido na análise consensual foi de 68,7% (**Tabela 8.2**). O valor de CV% encontrado para os dados consensuais foi maior devido ao critério adotado de que, quando um ou dois julgadores não percebessem o estímulo naquele instante, o valor de intensidade seria igualado a zero. Caso contrário, este valor cairia então para 37,6%. Resultados semelhantes foram reportados com a mesma equipe de julgadores e também a mesma amostra, porém, empregando a técnica de *headspace* dinâmico (**Capítulo 7**). Adicionalmente, os resultados do presente estudo estão coerentes com aqueles encontrados nos trabalhos de CHAINTREAU *et al.* (2003) e VAN RUTH, 2004, os quais também obtiveram elevados coeficientes de variação para as repetições dos julgadores, mostrando um intervalo de 69-144% e um CV% médio para os compostos e julgadores de 69%.

Para alguns compostos, entretanto, valores de CV% demasiadamente elevados (acima de 80%) para a intensidade foram obtidos, enquanto para outros foram considerados medianos (entre 40 e <80%) e baixos (<40%). Deste modo, uma observação notória explica em parte a falta de repetibilidade da equipe de julgadores, a qual está relacionada ao número de julgadores que contribuiu efetivamente para a média final, pois quando todos contribuíssem para o cálculo do CV, os valores percentuais foram sensivelmente reduzidos (**Tabela 8.2**). Esse fato evidenciou também uma importante relação entre frequência de percepção dos odores pelos julgadores treinados e a intensidade. Desta forma, esta justificativa contribui para explicar a alta correspondência encontrada entre as duas técnicas adotadas neste estudo, OSME e frequência de detecção dos odores.

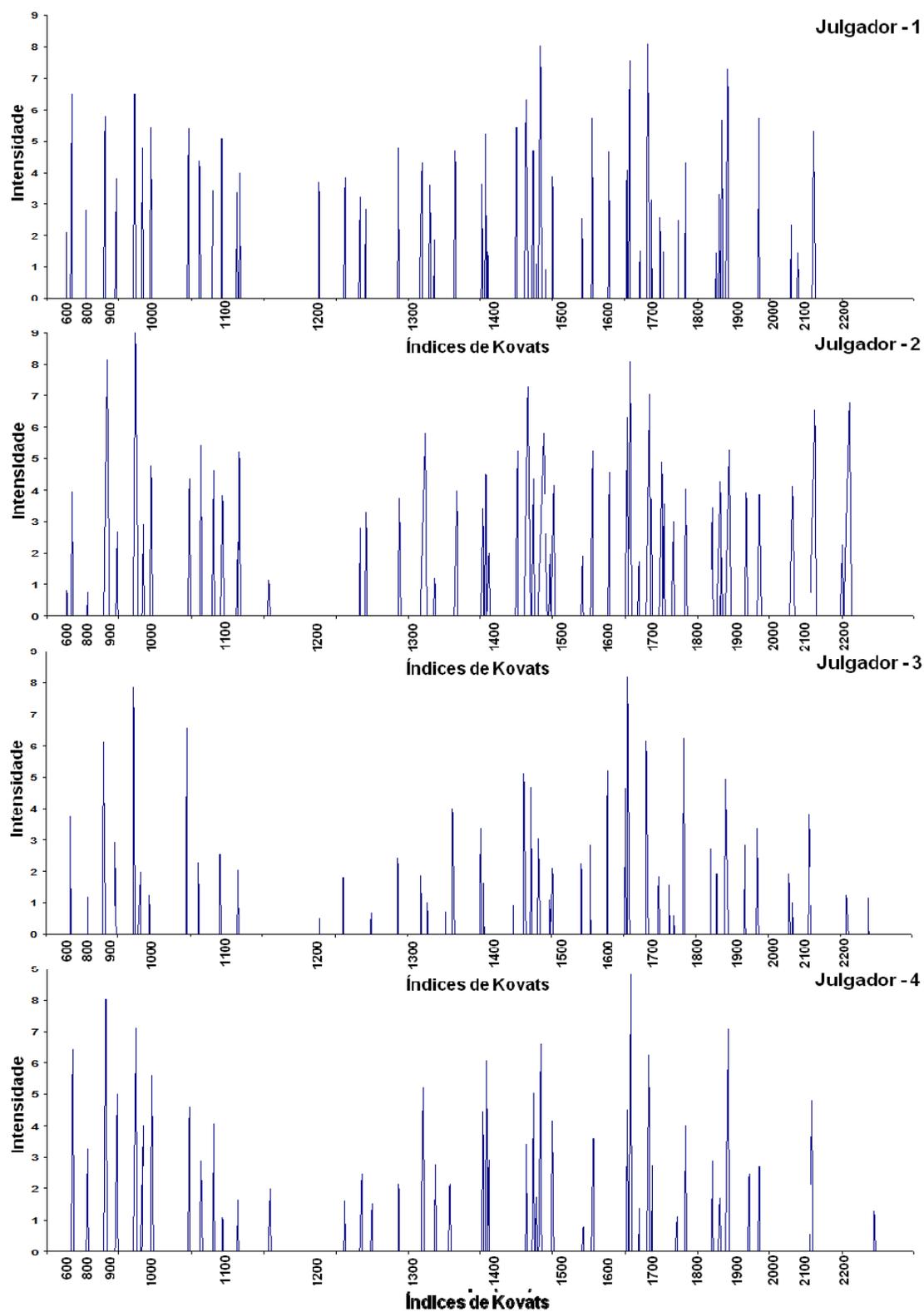
A ausência de percepção de estímulo odorífero por um ou mais membros da equipe julgadora pode estar relacionada a uma possível anosmia parcial, ou seja, para compostos específicos (PLOTTO *et al.*, 2006). Por outro lado, a própria forma de utilização da escala pelos julgadores tem sido reportada na literatura como um parâmetro que reduz a repetibilidade da análise, pois diferentes julgadores freqüentemente utilizam porções distintas de escala para expressar suas opiniões (MEILGAARD *et al.*, 1999).

Os aromagramas médios gerados por cada um dos quatro julgadores estão ilustrados na **Figura 8.6**. Quando comparados, a importância odorífera de muitos compostos fica evidenciada consensualmente pela equipe. Assim, pode ser notado o perfil semelhante dos picos de odor em grande parte dos aromagramas, principalmente em determinadas regiões, como nos intervalos do início (0 min) até o tempo 10 min e de 32,5 a 50 min.

Alguns compostos nesta figura são visualizados facilmente, por serem percebidos por apenas um dos julgadores, como por exemplo, o caso do julgador 2, que percebeu um pico com odor intenso de graxa, mecânica e gasolina no tempo 55,5 min. Os demais membros da equipe não o sentiram e dessa maneira sua contribuição não pode ser aproveitada, devido aos critérios adotados para o agrupamento dos dados consensuais.



**Figura 8.5** - Aromagramas originais obtidos pela técnica de tempo-intensidade (OSME) para o julgador 1, em quatro repetições, com o método SPME.



**Figura 8.6** - Aromagramas médios (n = 4) obtidos na técnica de tempo-intensidade (OSME) para cada julgador, através do método de SPME.

**Tabela 8.2 - Valores médios dos tempos de retenção, área e intensidade para a técnica OSME.**

N <sup>a</sup>	Composto	P <sup>b</sup>	T inicial		T máx		T final		Área <sup>e</sup>		Intensidade <sup>f</sup>	
			min	DVP <sup>c</sup>	min	DVP	min	DVP	área	CV% <sup>d</sup>	I	CV%
1	nd	2	1,31	0,00	1,34	0,02	1,38	0,04	1,62	115,6	0,73	136,3
2	metanotiol	4	1,64	0,01	1,72	0,04	1,77	0,06	28,19	56,9	5,15	29,5
8	nd	4	2,78	0,09	2,83	0,08	2,86	0,09	6,63	95,3	2,02	61,6
11	nd	4	3,91	0,01	4,03	0,07	4,15	0,12	65,93	63,9	7,02	17,6
15	3-metilbutanal	4	4,76	0,03	4,84	0,05	4,90	0,06	22,99	48,4	3,60	29,2
18	metilalilsulfeto	4	5,97	0,01	6,09	0,04	6,21	0,08	75,09	48,5	7,62	14,1
20	2-metilpropanoato de etila	4	6,53	0,02	6,61	0,04	6,52	0,16	16,99	49,4	3,41	35,7
22	acetato de metilpropila	4	7,15	0,02	7,23	0,03	7,30	0,06	28,13	58,9	4,27	47,9
27	butanoato de etila	4	9,75	0,03	9,82	0,06	9,88	0,08	24,40	52,8	5,25	18,6
29	2-metilbutanoato de etila	4	10,52	0,02	10,60	0,06	10,67	0,07	23,50	60,9	3,73	38,2
31	3-metilbutanoato de etila	3	11,40	0,01	11,52	0,04	11,58	0,06	27,36	87,1	3,45	71,3
34	hexanal	4	12,06	0,04	12,14	0,05	12,20	0,06	20,22	75,1	3,14	54,7
36	β-pineno	2	13,10	0,01	13,16	0,02	13,18	0,00	4,60	118,7	1,43	119,1
37	isobutanol	4	13,21	0,05	13,28	0,06	13,34	0,06	19,71	86,5	3,23	52,3
42	3-careno	2	15,28	0,02	15,39	0,07	15,47	0,05	6,07	123,6	0,78	124,4
54	limoneno	2	18,91	0,11	18,93	0,09	18,95	0,08	2,90	191,4	1,05	169,6
61	3-metilbutanol	3	20,53	0,01	20,58	0,02	20,61	0,02	6,57	102,1	1,82	86,3
62	hexanoato de etila	3	21,61	0,04	21,71	0,08	21,75	0,10	12,48	75,5	2,12	68,2
64	γ-terpineno	2	21,97	0,01	22,06	0,01	22,10	0,04	8,74	127,8	1,55	116,1
65	ni	2	22,42	0,07	22,49	0,01	22,53	0,00	2,68	167,8	0,55	131,4
71	terpinoleno + metilalidisulfeto	4	24,28	0,02	24,36	0,03	24,41	0,06	20,12	59,4	3,28	36,7
77	1-octen-3-ona	4	25,87	0,07	26,03	0,10	26,11	0,13	48,02	92,8	4,30	40,4
78	nd	2	26,39	0,01	26,45	0,07	26,49	0,07	6,46	179,6	1,15	147,6
79	(E)2-heptenal	3	26,75	0,02	26,83	0,05	26,87	0,07	7,65	105,3	1,47	79,3
81	3-metil-2-butenol	2	27,73	0,12	27,78	0,16	27,84	0,19	3,52	163,6	0,75	136,7
82	ni	3	28,18	0,03	28,28	0,09	28,36	0,06	24,56	68,3	3,17	67,5
86	ni	4	30,07	0,01	30,15	0,03	30,21	0,03	20,56	33,7	3,73	13,5
87	2-nonanona	4	30,31	0,02	30,39	0,04	30,43	0,04	23,97	57,6	4,36	44,7
88	nonanal	3	30,48	0,02	30,56	0,04	30,61	0,06	8,37	103,1	1,61	76,3
93	(E)2-octenal	3	32,40	0,05	32,49	0,10	32,55	0,12	22,30	113,6	2,91	97,7
97	nd	4	33,07	0,03	33,18	0,07	33,31	0,10	65,04	83,6	5,55	30,0
98	ácido acético	4	33,53	0,02	33,63	0,04	33,69	0,05	33,94	29,6	4,69	5,6
100	1-octen-3-ol	2	33,82	0,06	33,86	0,03	33,89	0,01	2,13	152,9	0,71	120,9
101	furfural (furfuraldeído)	4	33,98	0,02	34,16	0,12	34,32	0,21	85,54	82,4	5,87	35,8
103	dialildisulfeto	4	34,76	0,16	34,83	0,19	34,88	0,22	13,83	101,4	2,03	72,8
104	copaeno	3	34,92	0,04	35,05	0,06	35,12	0,07	22,05	96,2	2,53	75,7
109	(E)2-nonenal	3	37,02	0,02	37,09	0,02	37,13	0,03	8,77	50,1	1,87	40,8
113	linalol	4	37,67	0,02	37,75	0,04	37,80	0,05	25,75	61,1	4,36	31,3
122	(R,R)2,3-butanodiol	4	38,79	0,01	38,87	0,03	38,94	0,05	28,68	28,7	4,77	6,2
126	ni	4	40,06	0,02	40,15	0,03	40,18	0,03	27,86	53,1	4,90	19,8
127	ácido butanóico	4	40,23	0,02	40,33	0,05	40,42	0,05	64,09	32,0	8,17	6,2
130	nd	3	40,91	0,04	40,98	0,04	41,03	0,04	7,02	86,6	1,16	67,9
133	ácido 3-metilbutanóico	4	41,51	0,01	41,65	0,05	41,74	0,02	60,60	22,5	6,89	12,9
135	ni	3	41,80	0,03	41,87	0,03	41,91	0,03	12,25	87,4	2,40	68,7
136	α-terpineol	3	42,38	0,02	42,47	0,07	42,53	0,07	16,41	137,4	2,33	86,9
137	ácido 2-butanóico	2	42,63	0,00	42,68	0,02	42,72	0,07	6,52	169,3	1,26	134,2
138	3-metil-2(5H)-furanona	2	43,13	0,07	43,22	0,13	43,28	0,14	7,82	153,8	1,13	126,8
140	ácido pentanóico	3	43,50	0,11	43,57	0,12	43,60	0,12	4,59	108,0	1,05	101,0
142	3(2H)-piridazinona	4	44,13	0,01	44,21	0,02	44,28	0,03	28,75	28,9	4,66	23,3
149	3-metil-1,2-ciclopentanodiona	4	46,07	0,15	46,13	0,13	46,18	0,11	13,57	76,2	2,62	32,1
150	ácido hexanóico	4	46,44	0,07	46,54	0,06	46,60	0,06	19,36	101,5	2,80	43,1
151	nd	2	46,61	0,03	46,71	0,00	46,76	0,02	11,55	135,9	1,88	142,1
152	4-metoxifenol (p-guaiacol)	4	46,98	0,01	47,13	0,07	47,24	0,07	61,48	22,9	6,15	19,6
157	2,6-dimetilfenol	3	48,38	0,12	48,46	0,13	48,55	0,11	20,49	80,4	2,66	72,4
160	p-creosol	4	49,19	0,02	49,28	0,03	49,37	0,07	27,69	61,1	3,92	32,9
167	1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno	3	51,45	0,02	51,53	0,07	51,60	0,11	18,21	151,6	2,10	80,7
169	nd	2	51,79	0,13	51,83	0,16	51,88	0,21	2,14	165,4	0,61	119,7
171	m-cresol	4	52,82	0,09	52,99	0,15	53,13	0,13	63,58	65,1	5,13	22,4
175	eugenol	2	54,94	0,13	55,06	0,08	55,10	0,06	7,62	143,6	0,94	120,9
Médias				0,05		0,06		0,08		93,0		68,7

<sup>a</sup> número do composto (mesmo da Tabela 8.1 e do aromagrama consensual – OSME); <sup>b</sup> número de percepções encontrado para cada composto; <sup>c</sup> desvio padrão; <sup>d</sup> coeficiente de variação; <sup>e</sup> área sob o pico; <sup>f</sup> intensidade máxima da percepção.

## 8.4 - CONCLUSÕES

Com o emprego da técnica de microextração em fase sólida, foram detectados aproximadamente duas centenas de compostos voláteis. Esta técnica, aliada às olfatométricas, viabilizou determinar os voláteis responsáveis pelo aroma do salame Tipo Italiano.

As duas técnicas olfatométricas estudadas, OSME e frequência de detecção do odor, mostraram alta correspondência entre elas, apontando em comum os compostos metanotiol, um não detectado pelos instrumentos (pico 11) e metilalilsulfeto, com aroma de alho, salame e cebola; butanoato de etila (frutal), 1-octen-3-ona (mofo), outro não detectado (pico 97; café e tostado), ácido acético (vinagre), linalol (floral), (R,R)2,3-butanodiol (cebola e alho), m-cresol, e dos ácidos butanóico e 3-metilbutanóico, com aroma de queijo, como os maiores responsáveis pelo aroma do produto.

Outros compostos também devem ser considerados, como acetato de metilpropila, 2-nonanona, 1-octen-3-ol, um composto não identificado (pico 126, café, tostado e cogumelo) e p-guaiacol, pois apresentaram intensidades elevadas, porém somente na técnica OSME, enquanto que 2-metilpropanoato de etila e 2-metilbutanoato de etila, com notas frutais, (pico 82) descrito como queijo e fermentado, ácido hexanóico (azedo), 2,6-xilenol (couro) e p-creosol (defumado) foram detectados com frequência elevada.

A técnica OSME atendeu plenamente ao objetivo de caracterizar quantitativamente os compostos voláteis de impacto odorífero desta amostra complexa, atribuindo diferentes graus de contribuição aos compostos de odor. A técnica de frequência de detecção apenas indicou a classe de importância dos compostos, apresentando baixo poder de discriminação entre os compostos da uma mesma região de importância.

## 8.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACREE, T. E.; HEINRICH, A. Flavornet and human odor space, Gas chromatography - olfactometry (GC-O) of natural products, em <http://flavornet.org/flavornet.html>, acessado em 05 de agosto de 2006.

ACREE, T. E.; BARNARD, J.; CUNNINGHAM, D. G. A procedure for sensory analysis of gas-chromatographic effluents. **Food Chem.**, 14: 273-286, 1984.

- ANDRÉS, A. I.; CAVA, R.; RUIZ, J. Monitoring volatile compounds during dry-cured ham ripening by solid-phase microextraction coupled to a new direct-extraction device. **J. Chrom. A**, 963: 83-88, 2002.
- CAMPO, E.; FERREIRA, V.; ESCUDERO, A.; MARQUÉS, J. C.; CACHO, J. Quantitative gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of the aroma of four Madeira wines. **Anal. Chim. ACTA**, 563: 180-187, 2006.
- CAMPOS, R. M. L.; HIERRO, E.; ORDÓÑEZ, J. A.; BERTOL, T. M.; TERRA, N. N.; DE LA HOZ, L. Fatty acid and volatile compounds from salami manufactured with yerba mate (*Ilex paraguariensis*) extract and pork back fat and meat from pigs fed on diets with partial replacement of maize with rice bran. **Food Chem.**, 4: 1159-1167, 2007.
- CARDELLO, H. M. A.; DA SILVA, M. A. A. P.; DAMÁSIO, M. H.; LOBÃO, F. Programa sistema de coleta de dados tempo-intensidade – SCDTI. **Bol. Cienc. Tecnol. Aliment.**, 37: 54-60, 2003.
- CHARENTREAU, A.; BONNEVILLE, C.; ORSIER, B.; FLAMENT, I. in: LE QUÉRÉ, J. L., ETIÉVANT, P. X. (Eds.), Flavour research at the dawn of the twenty-first century, Lavoisier, London, 548, 2003.
- DA SILVA, M. A. A. P.; SAMPAIO, K. L.; BERTOLINI, A. C. **CG-Olfatometria (CG-O): uma revisão**. In: FRANCO, M. R. B. Aroma e sabor de alimentos: temas atuais. São Paulo – Brasil / Livraria Varela, 29-46, 2004.
- DEMEYER, D.; RAEMAEKERS, M. RIZZO, A.; HOLCK, A.; DE SMEDT, A.; TEN BRINK, B.; HAGEN, B.; MONTEL, C.; ZANARDI, E.; MURBREKK, E.; LEROY, F.; VANDENDRIESSCHE, F.; LORENTSE, K.; VENENA, K.; SUNESEN, L.; STAHNKE, L.; DE VUYST, L.; TALON, R.; CHIZZOLINI, R.; EEROLA, S.; Control of bioflavour and safety in fermented sausages: first results of a European project. **Food Res. Inter.**, 33: 171-180, 2000.
- ELMORE, J. S.; MOTTRAM, D. S.; HIERRO, E. Two-fibre solid-phase microextraction combined with gás chromatography-mass spectrometry for the analysis of volatile aroma compounds in cooked pork. **J. Chrom. A**, 905: 233-240, 2000.
- EL-SAYED, A. M. The Pherobase, em [www.pherobase.com/database/kovats/kovats-index.php](http://www.pherobase.com/database/kovats/kovats-index.php), acessado em 08 de outubro de 2006.
- ETTIÉVANT, P. X.; CALLEMENT, G.; LANGLOIS, D.; ISSANCHOU, S. COQUIBUS, N. Odor intensity evaluation in gas chromatography-olfactometry by Finger Span method. **J. Agric. Food Chem.**, 47: 1673-1680, 1999.
- FAN, W.; QIAN, M. Headspace solid phase microextraction and gas chromatography dilution analysis of young and aged Chinese “Yanghe Daqu” liquors. **J. Agric. Food Chem.**, 53: 7931-7938, 2005.

- FRANK, D. C.; OWEN, C. M.; PATTERSON, J. Solid phase microextraction (SPME) combined with gas-chromatography and olfactometry-mass spectrometry for characterization of cheese aroma compounds. **Lebensm. Wiss. Technol.**, 37: 139-154, 2004.
- GARCIA-ESTEBAN, M.; ANSORENA, D.; ASTIASARÁN, I.; RUIZ, J. Study of effect of different fiber coatings and extraction conditions on dry cured ham volatile compounds extracted by solid-phase microextraction (SPME). **Talanta**, 64: 458-466, 2004.
- GARRUTI, D. S.; FRANCO, M. R. F.; DA SILVA, M. A. A. P.; JANZANTTI, N. S.; ALVES, G. L. Assessment of aroma impact compounds in a cashew apple-based alcoholic beverage by GC-MS and GC-Olfactometry. **Lebensm.-Wiss Technol.**, 39: 372-377, 2006.
- GROSCH, W. Detection of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis. **Trends Food Sci. Tech.**, 4: 68-73, 1993.
- JENNINGS, W.; SHIBAMOTO, T. **Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography**. NY: Academic Press, 1980.
- JOHANSSON, G.; BERDAGUÉ, J. L.; LARSSON, M.; TRAN, N.; BORCH, E. Lipolysis, proteolysis and formation of volatile components during ripening of a fermented sausage with *Pedococcus pentosaceus* and *Staphylococcus xylosus* as starter cultures. **Meat Sci.**, 38: 203-218, 1994.
- KOMTHONG, P.; HAYAKAWA, S.; KATOH, T.; IGURA, N.; SHIMODA, M. Determination of potent odorants in apple by headspace gas dilution analysis. **Lebensm. Wiss. Technol.**, 39: 472-478, 2006.
- LE GUEN, S.; PROST, C.; DEMAIMAY, M. Critical comparison of three olfactometric methods for the identification of the most potent odorants in cooked mussels (*Mytilus edulis*). **J. Agric. Food Chem.**, 48: 1307-1314, 2000.
- LUNA, G.; APARICIO, R.; GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L. A tentative characterization of white dry-cured hams from Teruel (Spain) by SPME-GC. **Food Chem.**, 97: 621-630, 2006.
- MARCO, A.; NAVARRO, J. L.; FLORES, M. Quantitation of selected odor-active constituents in dry fermented sausages prepared with different curing salts. **J. Agric. Food Chem.**, 55: 3058-3065, 2007.
- MARCO, A.; NAVARRO, J. L.; FLORES, M. Volatile compounds of dry sausages as affected by solid-phase microextraction (SPME). **Food Chem.**, 84: 633-641, 2004.

- McDANIEL, M. R.; MIRANDA-LOPES, B. T.; WATSON, M.; LIBBEY, L. M. **Pinot Noir aroma: a sensory/gas chromatographic approach**. In: Flavors and off-flavours. Charalambous, G. (Ed.); Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 23-36, 1990.
- MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory evaluation techniques**. 3<sup>rd</sup> Edition, CRC Press, Inc. Boca Raton, FL, USA, 384pp, 1999.
- MEYNIER, A.; NOVELLI, E.; CHIZZOLINI, R.; ZANARDI, E.; GANDEMER, G. Volatile compounds of commercial Milano salami, **Meat Sci.**, 51: 175-183, 1999.
- MICHIELS, D.; ISTASSE, L.; VAN RUTH, S. M. Gas chromatography-olfatometry analysis of beef meat originating from differently fed Belgian Blue, Limousin and Aberdeen Angus bulls. **Food Chem.**, 86: 377-383, 2004.
- MIRANDA-LOPES, R.; LIBBEY, B. T.; WATSON, B. T.; McDANIEL, M. R. Identification of additional odor-active compounds in Pinot Noir wines. **Am. J. Enol. Viticult.**, 43: 90-92, 1992.
- MOON, S.; CLIFF, M. A.; LI-CHAN, E. C. Y. Odour-active components of simulated beef flavour analysed by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry and -olfactometry. **Food Res. Int.**, 39: 294-308, 2006.
- MOUNCHILI, A.; WICHTEL, J. J.; BOSSET, J. O.; DOHOO, I. R.; IMHOF, M.; ALTIERI, D.; MALLIA, S.; STRYHN, H. HS-SPME gas chromatographic characterization of volatile compounds in milk tainted with off-flavour. **Int. Dairy J.**, 15: 1203-1215, 2005.
- MURIEL, E.; ANTEQUERA, T.; PETRÓN, M. J.; ANDRÉS, A. I.; RUIZ, J. Volatile compounds in Iberian dry-cured loin. **Meat Sci.**, 68: 391-400, 2004.
- PLOTTO, A.; BARNES, K. W.; GOONER, K. L. Specific anosmia observed for  $\beta$ -ionone, but not for  $\alpha$ -ionone: significance for flavor research. **J. Food Sci.**, 71: 401-406, 2006.
- POLLIEN, P.; FAY, L. B.; BAUMGARTNER, M.; CHAINTREAU, A. First attempt of odorant quantitation using gas chromatography-olfatometry. **Anal Chem.**, 71: 5391-5397, 1999.
- POLLIEN, P.; OTT, A.; MONTIGON, F.; BAUMGARTNER, M.; MUÑOZ-BOX, R.; CHAINTREAU, A. Hyphenated headspace-gas chromatography-sniffing technique: screening of impact odorants and quantitative aromagram comparisons. **J. Agric. Food Chem.**, 45: 2630-2637, 1997.
- RUIZ, J.; CAVA, R.; VENTANAS, J.; JENSEN, M. T. Headspace solid-phase microextraction for the analysis of volatiles in a meat product: dry-cured Iberian ham. **J. Agric. Food Chem.**, 46: 4688-4694, 1998.
- SÁNCHEZ-PEÑA, C. M.; LUNA, G.; GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L.; APARÍCIO, R. Characterization of French and Spanish dry-cured hams: influence of the volatiles

- from the muscles and the subcutaneous fat quantified by SPME-GC. **Meat Sci.**, 69: 635-645, 2005.
- SCHMIDT, S.; BERGER, R. G. Aroma compounds in fermented sausages of different origins. **Lebensm.-Wiss Technol.**, 31: 559-567, 1998.
- SENGER-EMONNOT, P.; ROCHARD, S.; PELLEGRIN, F.; GEORGE, G.; FERNANDEZ, X.; LIZZANI-CUVELIER, L. Odour active aroma compounds of sea fig (*Microcosmus sulcatus*). **Food Chem.**, 97: 465-471, 2006.
- STAHNKE, L. H. **Recent research developments in quality of meat and meat products**. In: TOLDRA, F. (Ed.), Research signpost, Índia, 193, 2002.
- STAHNKE, L. H. Dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus* at different temperatures and with different ingredient levels – III. Sensory evaluation. **Meat Sci.**, 41: 211-223, 1995.
- STAHNKE, L. H. Aroma components from dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus*. **Meat Sci.**, 38: 39-53, 1994.
- ULLRICH, F.; GROSCH, W. Identification of the most intense volatile flavor compounds formed during autoxidation of linoleic acid. **Z. Lebensm. Unters. Forch.**, 184: 277-282, 1987.
- VAN RUTH, S. M. Evaluation of two gas chromatography-olfactometry methods: the detection frequency and perceived intensity method. **J. Chrom. A**, 1054: 33-37, 2004.
- VAN RUTH, S. M. Methods for gas chromatography-olfactometry: a review. **Biomol. Eng.**, 17: 121-128, 2001.
- VAN RUTH, S. M.; O'CONNOR, C. H. Evaluation of three gas chromatography-olfactometry methods: comparison of odour intensity-concentration relationships of eight volatile compounds with sensory headspace data. **Food Chem.**, 74: 341-347, 2001.
- VAN RUTH, S. M.; ROOZEN, J. P.; COZIJNSEN, J. L. Gas chromatography/sniffing port analysis evaluated for aroma release from rehydrated French beans (*Phaseolus vulgaris*). **Food Chem.**, 56: 343-346, 1996.
- WAGNER, R.; DA SILVA, M. A. A. P.; FRANCO, M. R. B. Segmentação do mercado consumidor de salame Tipo Italiano e Milano através de testes sensoriais de aceitação e mapa interno de preferência. In: **Anais do 6º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos**, Campinas – SP, 2005.
- ZHANG, Z.; PAWLISZYN, J. Headspace solid-phase microextraction. **Anal. Chem.**, 65: 1843-1852, 1993.

Capítulo 9.

**CORRELAÇÃO ENTRE A COMPOSIÇÃO DE VOLÁTEIS E O AROMA E  
SABOR DOS SALAMES TIPOS ITALIANO E MILANO**

Wagner, R.<sup>1</sup>; Da Silva, M. A. A. P.<sup>2</sup>; Franco, M. R. B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6121, Campinas – SP, Brasil.

<sup>2</sup> Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Alimentos e Nutrição, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6121, Campinas – SP, Brasil.

## RESUMO

Monitorar a composição dos constituintes voláteis de salame é muito importante, pois a partir destas informações podem-se inferir características da qualidade do aroma e sabor do produto. Neste sentido, os objetivos do presente estudo foram explorar as correlações existentes entre a composição de voláteis (CVs) e os parâmetros físico-químicos (FQ), com os descritores sensoriais do aroma e sabor (ADQ) de seis amostras de salame industrializado; desenvolver um modelo multivariado (PLSR-2) para prever atributos sensoriais, utilizando os dados dos CVs; encontrar as variáveis que estão correlacionadas com o maior grau de aceitação (PLSR-1) do aroma dentre as amostras, pelos consumidores. Foram então selecionados 51 CVs, dos 177 isolados por SPME, e cinco propriedades FQ para correlacionar com onze atributos sensoriais (ADQ). Os resultados mostraram que as amostras do fabricante 3, foram caracterizadas por elevados escores de aroma e sabor de defumado e, desta forma, explicadas pela elevada correlação com os compostos fenólicos e cetonas cíclicas. O salame Tipo Milano do fabricante 2 apresentou maior proporção de compostos provenientes da oxidação lipídica, os quais foram fortemente correlacionado com os atributos aroma e sabor de ranço (ADQ). Já as amostras SI-2 e SM-1 foram descritas pela correlação dos atributos aromas ácido e de gordura e sabor de gordura com os teores elevados de gordura e por CVs originados da oxidação de lipídeos e da degradação de proteínas e carboidratos. A amostra SI-1 apresentou elevada quantidade de ácido acético, metionol e dos compostos recentemente relatados e, ainda foi caracterizada pelo maior teor protéico. Os modelos desenvolvidos para prever os escores dos atributos sensoriais mostraram bons ajustes, considerando os parâmetros de validação interna, e boa habilidade de previsão, para os parâmetros de validação externa. Assim, a maioria dos atributos apresentou um  $r > 0,9$  e um ER médio de 15,3%. O estudo sobre a aceitação dos salames mostrou que a maior parte do grupo de consumidores preferiu o aroma de salame com maior quantidade de compostos provenientes dos aminoácidos e carboidratos. Os salames de aceitação intermediária foram também caracterizados por estes grupos químicos, mas principalmente por compostos originados da oxidação lipídica. E com menor aceitação, posicionaram-se as amostras com características defumadas. Informações relevantes foram obtidas, pelo auxílio de ferramentas quimiométricas, das correlações entre dados instrumentais e sensoriais das amostras, as quais permitiram explorar as variáveis que descreveram cada salame. Adicionalmente, modelos adequados também puderam ser obtidos para fins preditivos dos escores sensoriais, a partir dos dados de CG-DIC.

Palavras-chave: PLSR, quimiometria, produto cárneo fermentado, aceitação e ADQ.

## 9.1- INTRODUÇÃO

Alimentos são normalmente considerados matrizes complexas que se diferenciam por uma diversidade de constituintes, sendo estes voláteis ou não. Assim, muitas vezes podem gerar de dezenas a centenas de variáveis a serem estudadas, como por exemplo, os picos de compostos voláteis, ou até mesmo milhares, no caso de um espectro de infravermelho próximo (intensidades de absorção dos comprimentos de onda) e intensidades de corrente na cromatografia gasosa. Em salame, os perfis de compostos voláteis, aminoácidos e ácidos graxos, bem como os resultados de análises físico-químicas e sensoriais, entre outras, geram grande quantidade de variáveis e de difícil compreensão, quando não avaliadas adequadamente.

Neste sentido, alguns métodos estatísticos multivariados têm sido empregados para tratar e extrair informações relevantes de um grande volume de dados químicos, tais como Análise dos Componentes Principais (ACP), Regressão por Componentes Principais (*PCR* - sigla em inglês) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais, de primeira e segunda ordem (*PLSR-1* e *2* - sigla em inglês) (FERREIRA *et al.*, 1999). O principal propósito de empregar a análise de regressão multivariada tem sido obter modelos de calibração, tornando possível a previsão de resultados analíticos com o menor erro relativo (MORGANO, 2005). Outra aplicação dessa ferramenta tem sido na análise exploratória, devido à rica fonte de informações e de fácil compreensão (DURANTE *et al.*, 2006).

Os métodos tradicionais para a aquisição de dados sensoriais, como os obtidos pela Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) e por testes de Aceitação, requerem tempo e costumam ter custos elevados. No entanto, modelos multivariados podem ser desenvolvidos para prever estes escores sensoriais, quando bem correlacionados com as variáveis que os descrevem. Desta forma, informações da qualidade do produto podem ser obtidas com boa precisão e confiabilidade, através de medidas instrumentais adquiridas por métodos mais rápidos e econômicos (LACHENMEIER, 2007).

Alguns pesquisadores têm empregado dados espectrais para desenvolver modelos multivariados capazes de prever parâmetros físico-químicos importantes em alimentos, como os teores de açúcares totais, proteínas e umidade em amostras de café cru (MORGANO, 2005), etanol, metanol, acetato de etila, propanol, isobutanol e 2- e 3- metilbutanol em bebidas destiladas (LACHENMEIER, 2007) e tetraciclinas em leite

bovino (ARAÚJO, 2007). No mesmo intuito, outros estudos visaram a correlação de medidas instrumentais com os dados da análise sensorial, normalmente obtidos pela ADQ ou aceitação (HANSEN *et al.*, 2005; DURANTE *et al.*, 2006; BIASIOLI *et al.*, 2006; PRIPP *et al.*, 2006, LÓPEZ *et al.*, 2007). Em salame, estas ferramentas foram empregadas por STAHNKE (1994 e 1995) para fins de explorar a relação existente entre os dados de origens diferentes.

Atualmente, muitas indústrias dispõem de instrumentos modernos para o monitoramento *at-line* (equipamento próximo a linha de produção) ou mesmo *on-line* do controle de qualidade da produção. Este procedimento é muito vantajoso, pois torna possível a aquisição de dados simultânea, e medidas corretivas durante o processo, muitas vezes, podem ser tomadas. Obviamente, modelos matemáticos são previamente otimizados para interpretar dados futuros, denominados de cartas de controle multivariado. Na indústria cárnea ainda existe uma lacuna no emprego destes procedimentos, principalmente na fabricação de salame, que apresenta etapas que podem levar mais de 60 dias entre a fermentação e a maturação/dessecação, o que justificaria o monitoramento dos compostos voláteis para relacioná-los com as medidas de qualidade, bem como para o entendimento e aprimoramento do processo de fabricação.

Nesse contexto, o objetivo do presente estudo foi explorar as informações obtidas da correlação existente entre a composição de voláteis e os parâmetros físico-químicos, com os descritores do aroma e sabor de salame. Adicionalmente, um modelo multivariado, empregando a técnica PLSR-2, foi desenvolvido para prever alguns dos atributos sensoriais em amostras externas, utilizando os dados dos compostos voláteis que obtiveram importância odorífera. Finalmente, buscar quais são as variáveis que estão correlacionadas com o maior grau de aceitação do aroma pelo consumidor deste produto.

## 9.2 - MATERIAL E MÉTODOS

### 9.2.1 - Amostras

Foram estudadas seis amostras de salame, as quais pertenceram a dois tipos: Tipo Italiano (amostras SI-1, SI-2 e SI-3) e Tipo Milano (amostras SM-1, SM-2 e SM-3), produzidas por três fabricantes nacionais e comercializadas nos supermercados da cidade de Campinas – SP. Foram avaliadas cinco peças de salame de um mesmo lote (agosto/2005) para cada tipo de amostra, totalizando aproximadamente 25 Kg. As amostras apresentavam-se embaladas a vácuo e foram conservadas em geladeira (4°C) para as análises sensoriais. Logo após, foram novamente embaladas sob vácuo e então congeladas por mais 15 dias, quando se procederam as análises físico-químicas e instrumentais. Foi realizado uma análise sensorial de aceitação referente às mesmas amostras, porém estas pertenceram a lotes diferentes (maio/2005).

As amostras foram individualmente cortadas em pequenos cubos e ainda moídas em processador de uso doméstico. Em seguida, 5 g de cada amostra homogeneizada foi pesada em um frasco de 24 mL (Chromatography Research Supplies), o qual foi imediatamente fechado com septo de face interna de PTFE/silicone e, desta forma, submetido à extração. Para as análises sensoriais, ADQ e Teste de Aceitação, as amostras foram servidas em fatias de 0,5 mm (**Capítulo 6**).

### 9.2.2 - Análises físico-químicas

Umidade, proteína e cinzas foram determinadas nas amostras de salame conforme o procedimento da AOAC, (1995). O pH foi medido em um pHmetro (DIGIMED, MB-10) equipado com um eletrodo (DIGIMED, DME-CV1), utilizando o método descrito por TERRA & BRUM (1988). Os lipídeos foram analisados segundo o método proposto por BLIGH & DYER (1959).

### 9.2.3 - Análise dos compostos voláteis

Um método de microextração em fase sólida foi utilizado para extrair os compostos voláteis do *headspace* das amostras de salame, conforme descrito no **Capítulo 3**. Os voláteis foram sorvidos em uma fibra de SPME revestida de Carboxen-PDMS (75 µm; Supelco, Bellefonte, PA, USA). A agulha do sistema de SPME foi

introduzida no frasco, com a amostra, através do septo e então a fibra foi exposta no *headspace*. O tempo de extração foi de 45 min a 50°C (tempo de equilíbrio 15 min), e logo após o término deste período, a fibra foi recolhida e removida do frasco. Os compostos voláteis foram dessorvidos termicamente pela inserção da fibra no injetor do cromatógrafo gasoso.

Cada análise foi registrada em um cromatograma, gerado em um cromatógrafo gasoso (SHIMADZU, GC-17A) equipado com detector de ionização em chama (CG-DIC). A dessorção térmica dos compostos voláteis da fibra de SPME foi realizada em um injetor do tipo *split/splitless*, no modo *splitless*, por 6 min a uma temperatura de 280°C. A fibra foi mantida no injetor por 10 min para eliminar o efeito memória. Os compostos foram separados em uma coluna capilar de sílica fundida DB-Wax (J&W Scientific, Folsom, Califórnia, USA) de 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e 0,5 µm de espessura de fase estacionária. Hélio foi utilizado como gás de arraste sob vazão constante de 1,0 mL.min<sup>-1</sup>. A temperatura do detector de ionização de chama foi mantida a 250°C. A programação de temperatura de aquecimento da coluna iniciou-se a 35°C e foi mantida por 5 min, em seguida, iniciou-se uma rampa de 2°C.min<sup>-1</sup> até atingir 80°C, depois uma segunda rampa de 4°C.min<sup>-1</sup> até 200°C, mantida por 5 min. A série homóloga de alcanos (C6-C24) foi analisada nas mesmas condições cromatográficas e de extração, porém a amostra foi adicionada de um volume de 0,5 µL da mistura dos alcanos e, a partir dos tempos de retenção destes, foram calculados os Índices de Kovats (IK) dos compostos voláteis.

Os compostos voláteis foram identificados utilizando-se o mesmo cromatógrafo gasoso, acoplado a um espectrômetro de massas (SHIMADZU, GC-MS QP-5000). A interface do CG-EM foi mantida a 240°C. O detector de massas foi operado no modo de ionização por elétrons (+70 eV), utilizando o modo de varredura, realizada de 35 a 350 *m/z* e voltagem de 1,2 kV. As condições analíticas do CG foram as mesmas descritas anteriormente.

Primeiramente, os compostos foram tentativamente identificados pela comparação dos espectros de massas obtidos com aqueles fornecidos pela biblioteca do National Institute of Standards and Technology (NIST). Posteriormente, os índices de retenção relativa (Índice de Kovats) e a ordem de eluição dos compostos obtidos experimentalmente foram comparados com os valores encontrados na literatura

(JENNINGS & SHIBAMOTO, 1980; ACREE & HEINRICH, 2006; EL-SAYED, 2006). Quando disponível como substância pura, os espectros de massas e tempos de retenção dos analitos e dos padrões foram comparados e então os compostos foram considerados positivamente identificados.

#### 9.2.4 - Análises sensoriais

As amostras de salame foram submetidas à Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) (STONE & SIDEL, 1985). A equipe julgadora foi composta por quatorze membros selecionados e treinados, conforme descrito no **Capítulo 6**. Onze descritores relacionados com o aroma (aroma ácido, defumado, de condimento, de gordura e de ranço) e sabor (gosto ácido e salgado, sabores de condimento, de defumado, de gordura e de ranço) dos salames foram acessados usando uma escala de intensidade não estruturada (9 cm), ancorada nos extremos esquerdo e direito com os termos nenhum/fraco e forte, respectivamente. As amostras foram codificadas com números de três dígitos e a ordem de apresentação das amostras seguiu um delineamento experimental em blocos incompletos balanceados do tipo III, como descrito por COCHRAN & COX, (1957). A resposta sensorial média dos julgadores para cada repetição foi utilizada para estruturar a matriz de variáveis dependentes (Y).

As amostras de salame foram submetidas a um teste de aceitação, seguindo o método descrito por STONE & SIDEL, (1985). Foram selecionados 96 consumidores potenciais de salame entre funcionários e alunos de graduação e pós-graduação da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Utilizando escalas hedônicas de 9-pontos (1 = desgostei muitíssimo, 5 = não gostei / nem desgostei e 9 = gostei muitíssimo) os consumidores avaliaram quanto gostavam ou desgostavam do aroma dos salames. Cada provador recebeu um prato descartável codificado com números de três dígitos, contendo três fatias de 0,5 mm de espessura da amostra. Assim, de forma monádica, os provadores avaliaram cada uma das seis amostras. As amostras foram avaliadas por cada provador em duas sessões, sendo servidas três amostras em cada sessão. A ordem de apresentação das amostras foi balanceada para minimizar o efeito denominado *first-order carry-over*, seguindo-se delineamento descrito por MACFIE *et al.* (1989). No **Capítulo 6**, o procedimento empregado para execução das análises sensoriais foi descrito com maior detalhamento.

### 9.2.5 - Análises estatísticas

Os dados da composição de voláteis e dos parâmetros físico-químicos das seis amostras de salame foram correlacionados com aqueles obtidos da análise sensorial (ADQ), através da técnica estatística multivariada denominada de Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais de segunda ordem (*do inglês* - PLS-2). A matriz-X de dados constituiu-se de 30 amostras e de 182 variáveis independentes (177 compostos voláteis e 5 parâmetros físico-químicos) para desenvolvimento dos modelos de validação interna e externa. A matriz-Y foi composta pelas mesmas 30 amostras, porém com 11 variáveis dependentes, sendo estas obtidas dos escores médios atribuídos pelos julgadores a cada amostra da ADQ. Os dados da composição volátil, dos parâmetros físico-químicos e dos descritores sensoriais (ADQ) também foram correlacionados com o grau de aceitação do aroma pelos consumidores, através da técnica multivariada de primeira ordem PLS-1.

Em todos os casos, as variáveis das matrizes-X foram auto-escaladas, ou seja, cada coluna de variável foi centrada na média (subtraída da média) e dividida pelo respectivo desvio padrão. Este pré-processamento foi aplicado para atribuir a mesma importância a cada variável. As variáveis dependentes não foram pré-processadas, pois já se encontravam na mesma ordem de grandeza.

Nos três modelos desenvolvidos foi empregada a validação cruzada completa (*full cross validation*) para validar o modelo de calibração.

As análises estatísticas multivariadas foram realizadas através do programa The Unscrambler<sup>®</sup> versão 9.1 (CAMO Process AS, Oslo, Norway).

## 9.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 9.3.1 - Correlação entre os compostos voláteis e as características físico-químicas dos salames com os descritores sensoriais

Com a finalidade de obter um melhor entendimento da natureza química das diferenças sensoriais percebidas na qualidade dos diferentes tipos de salames, os compostos voláteis e alguns parâmetros físico-químicos foram analisados. Apesar de 177 compostos voláteis terem sido identificados nas seis amostras de salame por SPME, apenas 51 apresentaram elevado poder de discernimento entres as amostras.

Os critérios adotados para a seleção seguiram igualmente àqueles descritos no **Capítulo 5**. Adicionalmente, uma nova abordagem foi inserida, a qual se refere à importância odorífera dos voláteis. Nesse sentido, os resultados obtidos da análise por cromatografia gasosa acoplada a olfatométrica (CG-O) (**Capítulo 8**), foram considerados. Portanto, a nova seleção considerou os compostos voláteis que apresentaram importância odorífera, e então estes foram mantidos na matriz de dados.

A amostra analisada por CG-O foi a SI-1 e, desta forma, a mesma foi utilizada como referência para a seleção de variáveis. Os compostos voláteis que apresentaram, pelo menos, baixa importância odorífera nesta amostra (segundo os critérios adotados no **Capítulo 8**) e áreas absolutas maiores para as amostras dos demais salames permaneceram na matriz e em caso contrário, foram excluídos. Os compostos voláteis selecionados, em sua maioria, apresentam origem elucidada na literatura e foram também discutidos nos **Capítulos 4 e 5**.

Para representar visualmente a correlação existente entre os dados instrumentais e sensoriais foi utilizada uma análise multivariada denominada de regressão por mínimos quadrados parciais de segunda ordem (PLSR-2). As **Figuras 9.1 e 9.2** ilustram, respectivamente, os gráficos dos escores (amostras) e dos vetores (variáveis dependentes e independentes) das duas primeiras variáveis latentes (VL).

Para esta análise, duas matrizes de dados foram correlacionadas. A primeira, uma matriz X, de variáveis independentes, de dimensão 30 x 56, foi constituída pelos dados das cinco peças de cada um dos seis tipos de amostras de salames e 56 variáveis de medidas instrumentais (51 compostos voláteis e 5 físico-químicas). Já a segunda, trata-se de uma matriz de variáveis dependentes (matriz Y) com dimensão 30 x 11, composta pelas mesmas amostras e os escores médios atribuídos pelos 14 julgadores em cada repetição aos descritores sensoriais de aroma e sabor impetrados da ADQ.

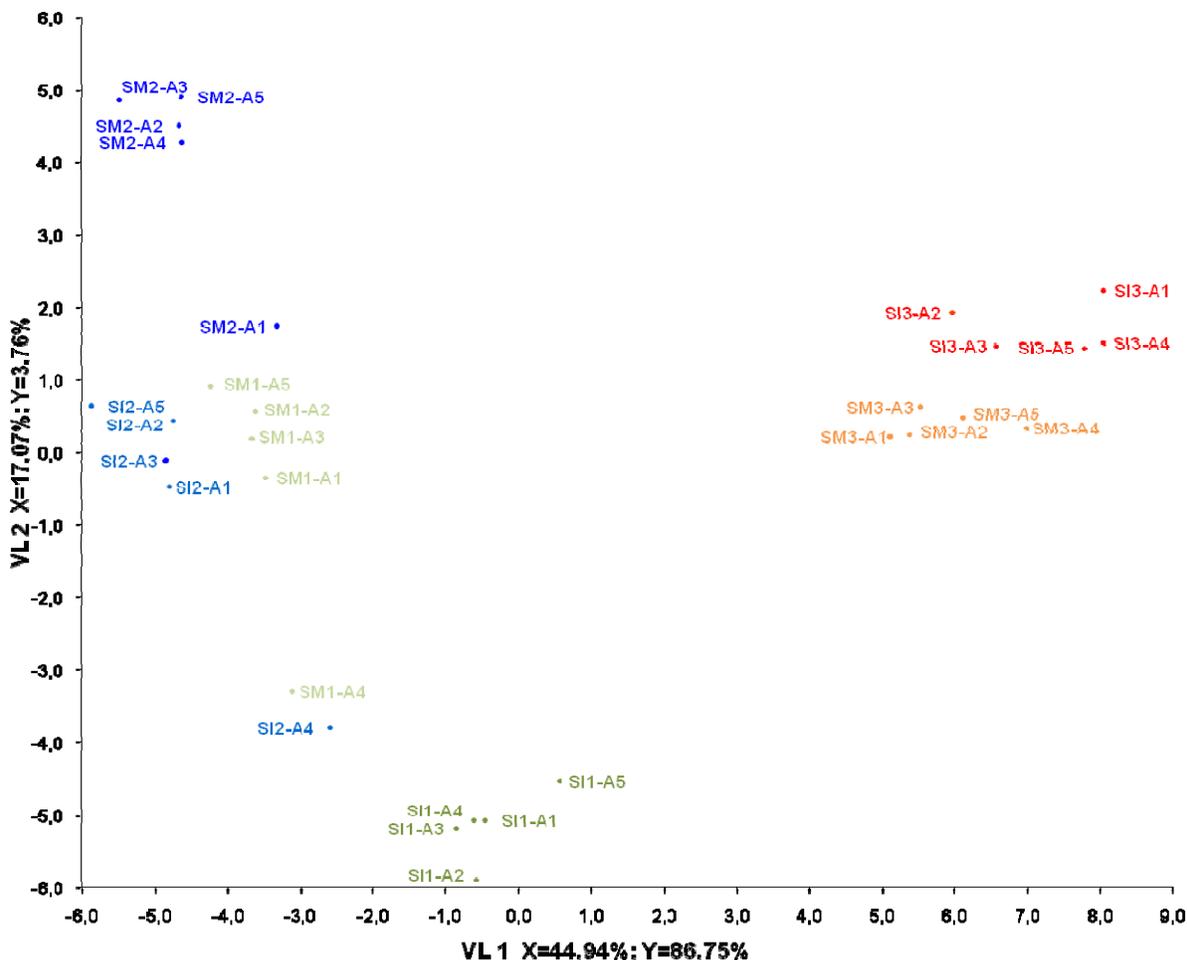
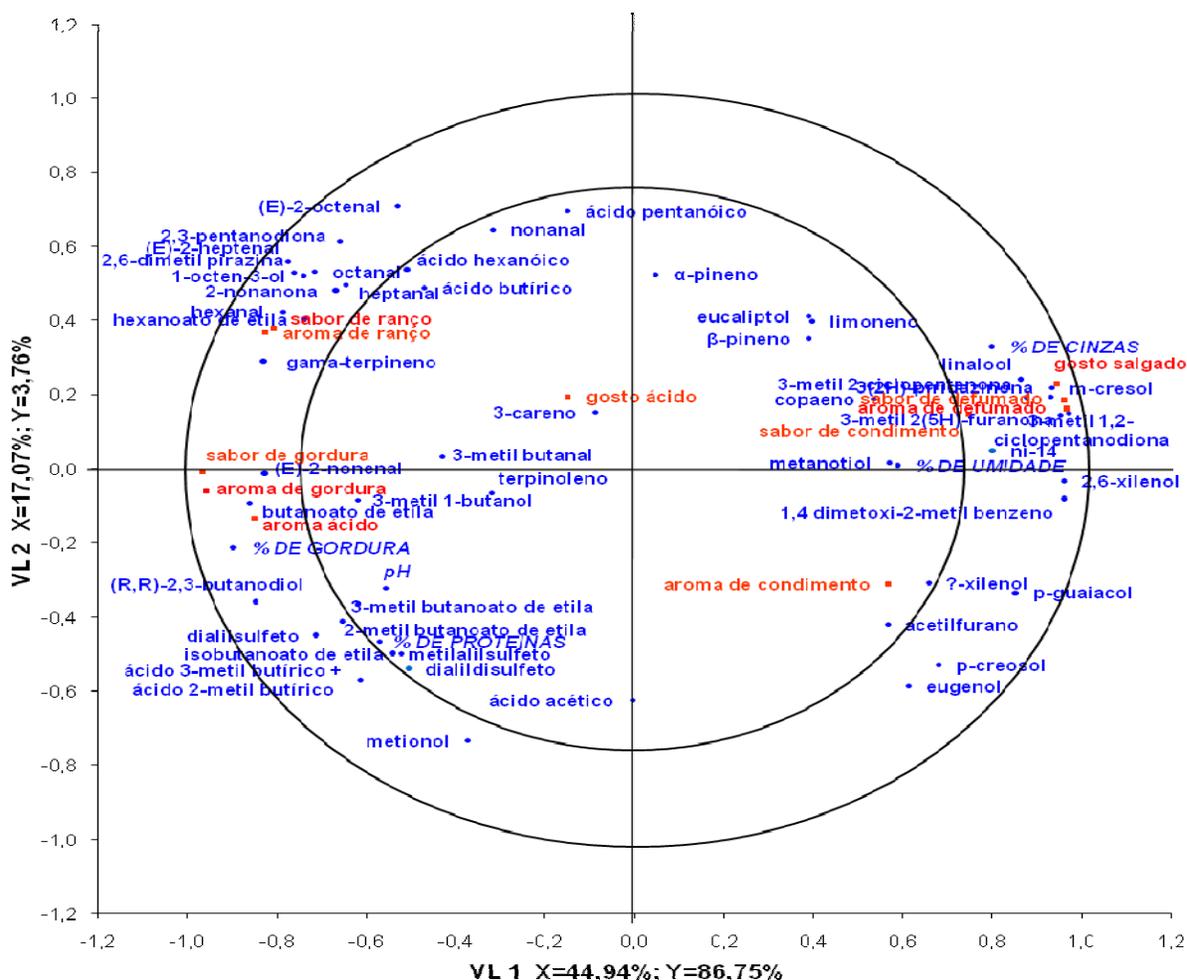


Figura 9.1 - Gráfico dos escores obtido pelo modelo de PLSR-2.

A **Tabela 9.1** apresenta os valores médios e coeficientes de variação obtidos das análises físico-químicas (FQ) das diferentes amostras de salame. Todas as amostras estavam dentro do limite determinado para os teores mínimos e máximos dos constituintes analisados (umidade máx. 35%; lipídeos máx. SI - 32% e SM - 35%; proteínas mín. SI - 25% e SM - 23%), de acordo com o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Salame Tipo Italiano e Milano (BRASIL, 2005a e b), não determinando teores para cinzas e pH.

Os dados das áreas médias com os respectivos desvios padrões dos compostos voláteis selecionados na modelagem, podem ser visualizados nos **Apêndices 4, 5 e 6**. Já os escores sensoriais médios dos descritores obtidos na Análise Descritiva Quantitativa estão apresentados na **Tabela 6.4** e os valores que expressam o grau de aceitação do aroma dos salames, na **Tabela 6.5 (Capítulo 6)**.



**Figura 9.2** - Gráfico da correlação dos vetores obtidos pelo modelo de PLSR-2 para os descritores sensoriais (ADQ) das amostras de salame. Variáveis independentes: compostos voláteis e parâmetros físico-químicos em azul; variável dependente - descritores sensoriais em vermelho. Os círculos interno e externo representam 50 e 100% da variância explicada, respectivamente.

O modelo de PLSR-2 obtido por calibração externa, neste caso, não teve o objetivo de prever novas amostras, mas sim para ser utilizado como uma ferramenta para visualizar a correlação existente entre os dados instrumentais e sensoriais.

Desta maneira, as amostras do fabricante 3, caracterizadas por ADQ como possuindo aroma e sabor de defumado (Capítulo 6), foram explicadas pela elevada correlação entre estes atributos sensoriais com os compostos fenólicos e cetonas cíclicas, como p-cresol, p-guaiacol, 3-metil-2(5H)-furanona e 3-metil-1,2-ciclopentanodiona (aroma de defumado e/ou tostado, **Capítulos 7 e 8**) (**Figura 9.2**).

Adicionalmente, o gosto salgado percebido nas mesmas amostras é explicado principalmente pelo elevado teor de cinzas, o que pode justificar também o elevado teor de umidade, uma vez que os sais auxiliam a solubilização das proteínas, que por sua vez aumentam a capacidade de retenção de água.

**Tabela 9.1** - Composição físico-química das amostras de salame.

Amostras	Umidade		Lipídeos		Proteínas		Cinzas		pH	
	média <sup>a</sup>	CV	média	CV	média	CV	média	CV	média	CV
SI-1	34,5	3,8	30,4	5,6	33,5	6,3	5,3	7,5	5,2	4,8
SM-1	32,4	2,0	30,6	4,1	29,7	3,2	5,7	4,9	5,5	2,8
SI-2	33,3	1,4	31,4	6,0	31,7	3,5	5,5	5,4	5,7	2,0
SM-2	33,3	2,3	30,4	6,2	30,9	8,4	5,8	4,8	5,0	1,1
SI-3	36,5	2,6	22,1	7,9	25,5	4,1	6,9	4,7	5,1	4,5
SM-3	34,3	2,3	22,2	4,5	29,5	7,5	7,2	5,9	4,9	3,8

<sup>a</sup> n=5

A amostra de salame Tipo Milano do fabricante 2, por outro lado posicionou-se em uma região onde compostos provenientes da oxidação lipídicas, como aldeídos, ácidos, cetonas e um éster originado de precursor da mesma origem (GROSCH, 1982), apresentaram maiores proporções, e também foram fortemente correlacionados com os descritores sensoriais aroma e sabor de ranço (ADQ). O hexanal, entre outros aldeídos em concentrações elevadas fornecem aroma e sabor de ranço, que é indesejável nos alimentos (BRUNTON *et al.*, 2000). Notadamente, a faixa de concentração em que estes analitos encontraram-se nas amostras, propiciou uma diferenciação entre o grau de rancidez.

Já as amostras SI-2 e SM-1 foram alocadas em uma região que indica a correlação entre os atributos sensoriais (ADQ) aromas ácido e de gordura e sabor de gordura e o elevado teor de gordura (FQ). Estas mesmas amostras encontram-se em uma região posicionada entre o grupo de compostos voláteis originados da oxidação de lipídeos e uma região que aloca compostos da degradação de proteínas e carboidratos. O teor de proteínas foi muito bem correlacionado com um grupo de compostos voláteis provenientes da degradação de aminoácidos, como 2- e 3-metilbutanoato de etila, ácidos 2- e 3-metilbutanóico (co-eluídos), isobutanoato de etila, bem como alguns compostos com enxofre que também podem ter esta origem (metilalildisulfeto,

dialilsulfeto e dialildisulfeto) (SMIT *et al.*, 2000), sendo estes desejáveis ao produto (STAHNKE *et al.*, 2002).

A amostra SI-1, quando comparada às demais amostras, recebeu escores com valores intermediários para os descritores sensoriais avaliados na ADQ, acentuando-se nos atributos aroma ácido e de condimentos. A mesma amostra apresentou elevada correlação com os compostos ácido acético e metionol, bem como com aqueles compostos recentemente discutidos para as amostras SI-2 e SM-1. Adicionalmente, apresentou pequenas quantidades dos produtos da oxidação lipídica e de alguns compostos provenientes da defumação. Ainda foi caracterizada pelo maior teor protéico (FQ).

### 9.3.2 - Desenvolvimento de modelos de previsão dos descritores sensoriais empregando compostos voláteis

Um modelo de PLSR-2 foi desenvolvido para prever os escores dos atributos sensoriais, utilizando os mesmos 51 compostos voláteis selecionados anteriormente como variáveis independentes. No modelo foram empregadas 21 das 30 amostras analisadas, denominadas de conjunto de calibração, onde foi realizada a modelagem e validação cruzada interna completa. Seis amostras (SI1-A2, SM1-A3, SI2-A1, SM2-A2, SI3-A4 e SM3-A2) foram empregadas na validação externa, ou seja, serviram de parâmetro para validar o modelo, observando principalmente os erros de previsão. As outras três amostras foram consideradas anômalas (*outliers*) e, portanto, foram excluídas do modelo (SM1-A4, SI2-A4 e SM2-A1). A exclusão destas amostras foi necessária devido aos elevados valores de resíduo de *Student* e alavancagem (*leverage* - influência da amostra sobre o modelo).

Dos inicialmente 11 descritores sensoriais, 9 foram utilizados no modelo (aroma de defumado, de condimento, de gordura e de ranço e sabor de defumado, de gordura, de ranço e de condimento). Foram retirados os atributos gosto salgado e ácido, devido a pouca relação existente com os constituintes voláteis, já que os mesmos são proporcionados por substâncias não voláteis, mostrando-se impróprio para previsões.

O modelo de calibração apresentou uma distribuição das variáveis independentes e dependentes similar à ilustrada na **Figura 9.1**. Analogamente, a **Figura 9.2** foi a representação gráfica das amostras para as mesmas duas primeiras VLs.

Para a construção do modelo PLSR-2, foi encontrado o número ideal de variáveis latentes que deveriam ser incluídas no modelo de validação interna, para obter a melhor predição em cada descritor sensorial. Desta forma, utilizando o procedimento de validação cruzada completa, o número de VLs para cada descritor foi determinado pelo menor valor da raiz quadrada do erro padrão médio de predição (RMSEP).

A **Tabela 9.2** apresenta os resultados obtidos para os parâmetros de desempenho dos modelos de validação interna e externa, para cada um dos descritores sensoriais, sendo eles: o número de variáveis latentes, os coeficientes angular, linear e de correlação, o RMSEP e o erro relativo (ER) médio. Estes resultados mostraram um bom ajuste dos modelos, no caso dos parâmetros de calibração (validação interna) e uma boa habilidade de previsão, para os de validação externa. Para a maioria dos descritores, o coeficiente de correlação do modelo de validação externa foi superior a 0,9, indicando uma boa correlação entre os valores experimentais e os previstos. Os descritores de aroma e sabor de condimento obtiveram valores baixos para este parâmetro, com  $r$  igual a 0,729 e 0,674, respectivamente. Este baixo desempenho pode estar relacionado ao grau de dificuldade percebido pelos julgadores na avaliação destes atributos, devido ao alto desvio padrão e à pequena faixa da escala. Outra razão pode estar relacionada aos compostos voláteis que inferem esta característica, normalmente atribuída aos compostos terpênicos, que, apesar de sua grande abundância, possuem baixa importância odorífera.

Possivelmente, modelos com melhores ajustes poderiam ser alcançados, se fosse realizado para cada descritor sensorial uma nova seleção de variáveis, buscando apenas as variáveis altamente correlacionadas. No entanto, deve-se considerar também a influência de determinadas classes de compostos sobre as demais, como no caso dos ésteres, que apresentam notas frutais e mascaram as notas de ranço fornecidas pelos aldeídos, como previamente observado STAHNKE (1994).

**Tabela 9.2** - Resultados obtidos para os parâmetros de desempenho dos modelos de validação interna e externa dos descritores sensoriais.

Descritores	VLs	Modelo de validação interna				Modelo de validação externa				
		Slope	offset	r	RMSEP	Slope	offset	r	RMSEP	ERM
<i>Aroma</i>										
<b>Ácido</b>	2	0,710	1,233	0,817	0,417	0,930	0,131	0,952	0,266	5,77
<b>Defumado</b>	5	0,970	0,107	0,974	0,688	0,952	-0,029	0,994	0,348	12,75
<b>Condimento</b>	4	0,481	1,782	0,603	0,402	0,656	1,107	0,729	0,316	7,78
<b>Gordura</b>	1	0,850	0,471	0,940	0,586	0,916	0,037	0,985	0,401	13,70
<b>Ranço</b>	4	0,847	0,224	0,886	0,499	0,830	0,097	0,967	0,372	14,59
<i>Sabor</i>										
<b>Defumado</b>	6	0,986	0,058	0,982	0,586	1,025	-0,061	0,990	0,437	17,01
<b>Gordura</b>	2	0,883	0,436	0,947	0,599	0,890	0,212	0,988	0,410	13,68
<b>Ranço</b>	5	0,873	0,217	0,903	0,575	0,971	-0,135	0,997	0,220	16,97
<b>Condimento</b>	6	0,613	1,498	0,691	0,572	0,495	2,000	0,674	0,688	13,78

VLs - número de variáveis latentes utilizadas; Slope - coeficiente angular; offset - coeficiente linear; r - coeficiente de correlação; RMSEP - raiz quadrada do erro padrão médio de predição; ERM - erro relativo médio (%).

O modelo otimizado para o sabor de condimento apresentou o maior erro padrão de previsão (RMSEP = 0,688), no entanto, o seu erro relativo médio foi de 13,78, que não foi o maior entre os atributos. As demais amostras obtiveram RMSEPs de previsão inferiores a 0,410 e ERMs médios inferiores a 17.

A **Tabela 9.3** mostra os erros relativos para cada amostra do conjunto de validação externa, obtidos pelos modelos de melhor ajuste a cada um dos descritores sensoriais. O coeficiente de variação médio obtido para os diferentes tipos de amostras e considerando todos os compostos voláteis, alcançou valor de 30,3%, enquanto para os atributos sensoriais o valor foi de 11,9%. Mesmo assim, os modelos apresentaram bons resultados na previsão das amostras, apresentando um erro relativo médio de 15,3% em módulo, variando de 0,14 a 50,60. Com exceção de 6 amostras, todas as demais apresentaram erro relativo inferior a 30. O erro relativo alto destas amostras está relacionado à faixa da escala em que foram avaliadas, as quais se enquadraram na primeira porção da escala, com escores inferiores a três.

**Tabela 9.3** - Comparação dos resultados dos escores sensoriais para as amostras do conjunto de validação externa obtidos pela ADQ e os escores preditos pelo modelo de regressão (PLS-2) de melhor ajuste.

Descritores	Aroma				Sabor		
	Amostras	Predito	Referência	ER <sup>a</sup> (%)	Predito	Referência	ER (%)
<b>Gordura</b>	SI1-A2	3,22	3,88	-20,27	4,08	4,41	-8,08
	SM1-A1	4,42	5,01	-13,46	5,04	5,10	-1,21
	SI2-A1	4,75	5,03	-5,83	5,35	6,07	-13,38
	SM2-A4	4,92	4,96	-0,77	5,39	5,77	-6,93
	SI3-A5	0,83	1,07	-28,06	0,92	1,21	-31,81
	SM3-A2	1,64	1,41	13,83	1,93	1,53	20,70
<b>Ranço</b>	SI1-A2	1,11	1,06	5,12	1,37	1,67	-21,57
	SM1-A1	1,94	2,44	-25,50	2,17	2,33	-7,34
	SI2-A1	1,97	2,73	-38,54	2,25	2,59	-15,45
	SM2-A4	3,26	3,32	-1,87	4,03	4,20	-4,14
	SI3-A5	0,38	0,36	4,24	0,33	0,50	-50,60
	SM3-A2	0,54	0,47	12,29	0,55	0,56	-2,73
<b>Defumado</b>	SI1-A2	1,79	2,18	-21,24	1,46	1,46	0,14
	SM1-A1	1,06	1,13	-6,79	0,94	1,40	-47,88
	SI2-A1	1,19	0,89	24,83	1,06	0,73	30,81
	SM2-A4	1,02	1,13	-10,73	0,98	1,04	-6,97
	SI3-A5	7,95	7,62	4,12	8,08	7,30	9,64
	SM3-A2	6,88	7,49	-8,80	7,08	7,55	-6,63
<b>Condimento</b>	SI1-A2	3,80	3,91	-2,89	4,06	3,45	14,92
	SM1-A1	3,16	2,74	13,09	2,99	3,10	-3,85
	SI2-A1	3,37	3,39	-0,50	3,65	2,69	26,43
	SM2-A4	2,79	3,37	-20,91	3,49	4,54	-30,09
	SI3-A5	3,91	3,98	-1,56	5,08	5,39	-6,20
	SM3-A2	3,50	3,78	-7,73	4,41	4,35	1,16
<b>Ácido</b>	SI1-A2	4,67	4,48	4,11			
	SM1-A1	4,71	5,13	-8,83			
	SI2-A1	4,78	4,96	-3,90			
	SM2-A4	4,68	4,97	-6,22			
	SI3-A5	3,20	3,49	-9,33			
	SM3-A2	3,62	3,70	-2,24			

<sup>a</sup>ER - erro relativo

Este estudo, portanto, mostrou a viabilidade de se utilizar ferramentas quimiométricas para a previsão de escores sensoriais de forma eficiente, fazendo uma

relação com a qualidade do produto através dos resultados das análises instrumentais realizadas por CG-DIC.

### 9.3.3 - Aceitação do aroma de salames por consumidores e sua correlação com os dados instrumentais e sensoriais

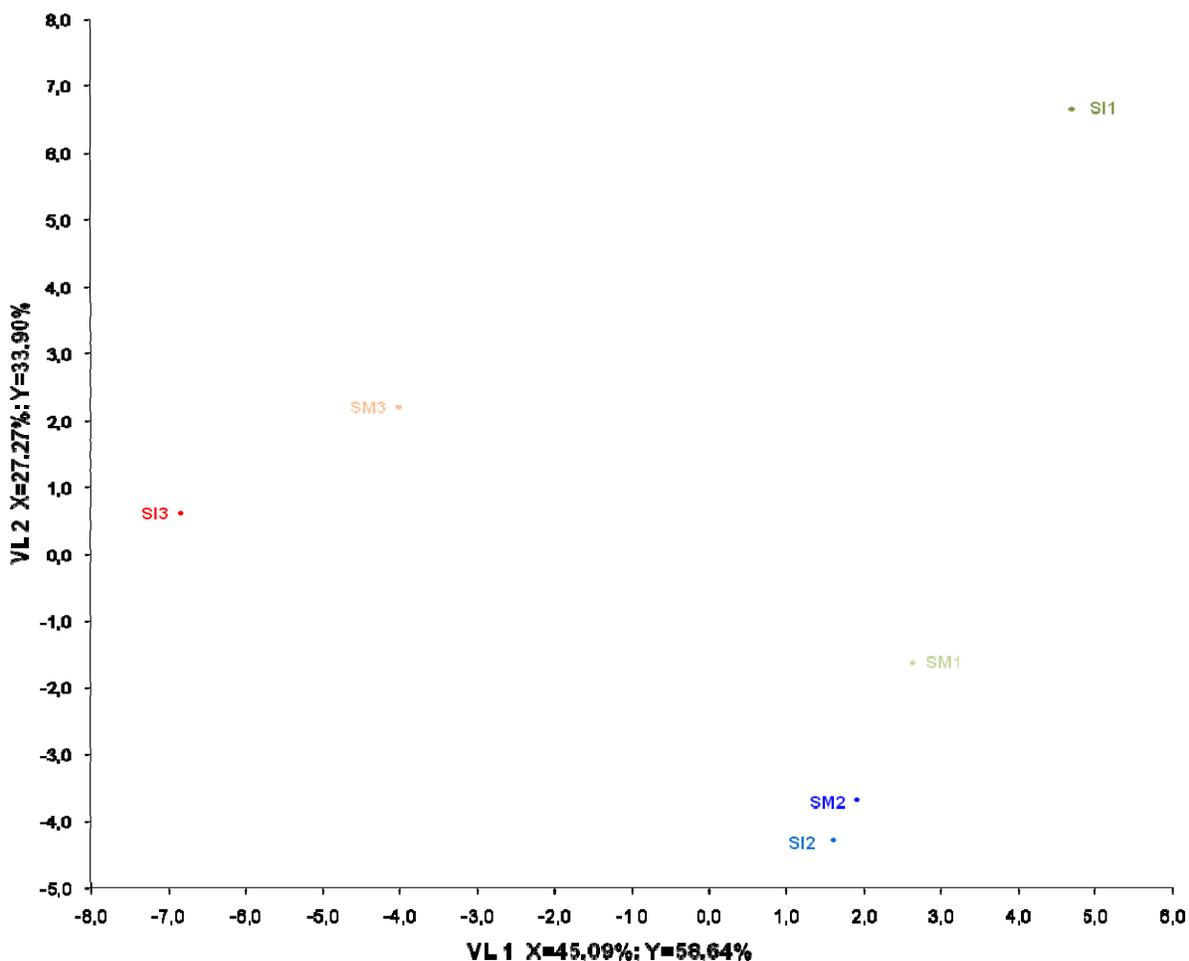
Para relacionar a aceitação do aroma dos salames pelos consumidores com as determinações dos constituintes voláteis, parâmetros físico-químicos e os descritores sensoriais (ADQ), uma análise de PLS-1 foi realizada. A matriz X foi composta pela média das cinco amostras de cada tipo de salame, para cada variável. Já a matriz das variáveis dependentes compreendeu os escores médios obtidos da análise de aceitação do aroma. As matrizes X e Y corresponderam a salames do mesmo tipo e marca, porém precedentes de lotes diferentes e, por esta razão, o objetivo foi explorar a relação existente entre o grau de aceitação e as principais características das amostras estudadas, sem evidenciar resultados do modelo encontrado.

As **Figuras 9.3 e 9.4** ilustram os gráficos dos escores e vetores, respectivamente, das duas primeiras variáveis latentes obtidas por PLSR-1. No gráfico de vetores, o vetor que indicou o maior grau de aceitação do aroma de salame está alocado no quadrante direito superior. No mesmo quadrante, porém no gráfico da Figura 9.4, encontra-se a amostra SI-1, indicando que esta amostra foi a mais aceita. As variáveis que estão fortemente correlacionadas com esta amostra, portanto, são os compostos voláteis metionol, dialildisulfeto e ácido acético, além do parâmetro físico-químico teor de proteínas. Adicionalmente, a amostra foi influenciada também por outros compostos, originados da degradação de aminoácidos, como isobutanoato de etila e ácidos 2- e 3-metilbutanóico, bem como alguns compostos com enxofre (dialilsulfeto e metilalilsulfeto). Observou-se ainda uma baixa correlação com os compostos originados da oxidação lipídica, como cetonas, álcoois e, principalmente, os aldeídos, bem como também por compostos que determinam características de defumado ao produto, como os compostos fenóis e as cetonas cíclicas.

A amostra SM-1, a qual foi a segunda mais aceita como demonstrado nas Figuras 9.3 e 9.4, foi marcadamente correlacionada com os compostos provenientes da degradação de aminoácidos, mas também com os da oxidação lipídica. Enquanto o

contrário pode ser observado para as amostras SI-2 e SM-2, além de que estas apresentaram maior correlação com o aroma e sabor de gordura e ranço.

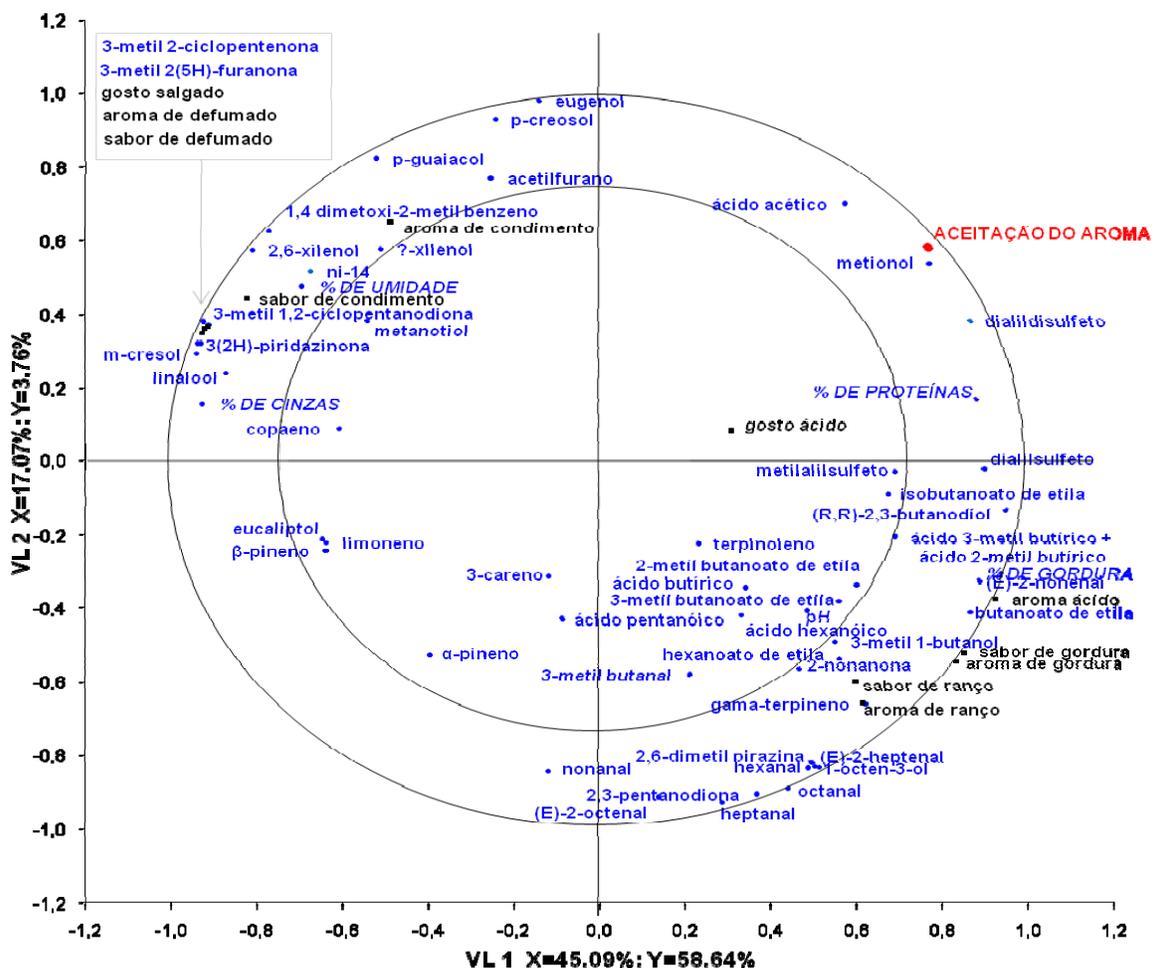
As amostras SI-3 e SM-3, menos aceitas (Figuras 9.3 e 9.4) foram caracterizadas pelos elevados escores dos descritores sensoriais de aroma e sabor de defumado e condimento, e correlacionadas positivamente com os compostos voláteis que agregam estas características, como compostos com o grupo fenol e cetonas cíclicas (para defumado) e alguns compostos terpênicos (para condimento).



**Figura 9.3** - Gráfico dos escores obtido pelo modelo de PLSR-1, para o grau de aceitação das amostras de salame.

De forma resumida, pode se inferir que a maior parte do grupo de consumidores preferiu o aroma de salame com maior quantidade de compostos provenientes dos aminoácidos e carboidratos, os quais se originam de etapas importantes do processo

de fabricação, como a maturação e a fermentação. Os salames de aceitação intermediária também foram caracterizados por estes grupos químicos, mas principalmente por compostos originados da oxidação lipídica. E com menor aceitação, posicionaram-se as amostras com características defumadas. Neste caso, o salame SI-1 diferiu estatisticamente da amostra SI-3, de pior aceitação.



**Figura 9.4** - Gráfico da correlação dos vetores obtidos pelo modelo de PLSR-1 para o grau de aceitação das amostras de salame. Variáveis independentes: compostos voláteis e parâmetros físico-químicos em azul e descritores sensoriais em preto; variável dependente - Aceitação do aroma em vermelho. Os círculos interno e externo representam 50 e 100% da variância explicada, respectivamente.

### 9.4 - CONCLUSÃO

A correlação existente entre os dados instrumentais e sensoriais das seis amostras de salame foram nitidamente visualizadas pelo auxílio de ferramentas

estatísticas multivariadas (PLSR). Deste modo, informações relevantes das amostras puderam ser explicadas, além de expor as principais características que discriminaram cada amostra ou grupo de amostras. Sendo assim, este método mostrou-se plenamente viável para ser empregado como análise exploratória.

O emprego desta técnica foi considerado adequado também para fins preditivos dos escores sensoriais, a partir dos dados de CG-DIC, pois apresentou erros relativos baixos, quando considerados os coeficientes de variação já existentes nos dados originais.

Modelos similares aos desenvolvidos neste estudo podem ser aplicados no controle da qualidade do aroma e do sabor dos salames pelas indústrias cárneas. A inclusão de amostras das diferentes etapas do processamento tornaria os modelos mais robustos e hábeis para prever os escores sensoriais durante a produção. Assim, as principais vantagens do emprego do método proposto, quando comparado com os métodos tradicionais (análises sensoriais), são: a redução do tempo de análise, a necessidade de pequena quantidade de amostras e o empenho somente do analista para realizar as análises, obviamente depois do desenvolvimento dos modelos, além do custo reduzido por amostra.

## 9.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACREE, T. E.; HEINRICH, A. Flavornet and human odor space, Gas chromatography - olfactometry (GC-O) of natural products, em <http://flavornet.org/flavornet.html>, acessado em 05 de agosto de 2006.

ARAÚJO, T. P. **Emprego de espectroscopia no infravermelho e métodos quimiométricos para a análise direta de tetraciclinas em leite bovino.** Campinas, Tese (Mestre em Química na área de Química Analítica) - Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, 96p., 2007.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists.** 16. ed. Arlington, 1995.

BIASIOLI, F.; GASPERI, F.; APREA, E.; ENDRIZZI, I.; FRAMONDINO, V.; MARINI, F.; MOTT, D.; MÄRK, T. D. Correlation of PTF-MS spectral fingerprints with sensory characterisation of flavour and odour profile of "Trentingrana" cheese. **Food Qual. and Prefer.**, 17: 63-75, 2006.

- BLIGH, E. G. & DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Can. J. Biochem. Physiol.** 37: 911-917, 1959.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Anexo XII - Regulamento técnico de identidade e qualidade do salame Tipo Italiano, Instrução Normativa n.º 22, de 31 de julho de 2000. Brasília: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 2000a.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Anexo XIII - Regulamento técnico de identidade e qualidade do salame Tipo Milano, Instrução Normativa n.º 22, de 31 de julho de 2000. Brasília: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 2000b.
- BRUNTON, N. P.; CRONIN, D. A.; MONAHAN, F. J.; DURCAN, R. A comparison of solid-phase (SPME) fibres for measurement of hexanal and pentanal in cooked turkey. **Food Chem.**, 68: 339-345, 2000.
- COCHRAN, W. H. & COX, G. M. *Experimental Designs*, 2<sup>nd</sup> Edition, **John Wiley & Sons**, New York, 1957.
- DURANTE, C.; COCCHI, M.; GRANDI, M.; MARCHETTI, A., BRO, R. Application of N-PLS to gas chromatographic and sensory data of traditional balsamic vinegars of modena. **Chemometr. Intell. Lab.**, 83: 54-65, 2006.
- EL-SAYED, A. M. The Pherobase, em [www.pherobase.com/database/kovats/kovats-index.php](http://www.pherobase.com/database/kovats/kovats-index.php), acessado em 08 de outubro de 2006.
- FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Quím. Nova**, 22: 724-731, 1999.
- GROSCH, W. **Lipid degradation products and flavor**. In: *Food Flavors, part A*. Introduction.; MORTON I. D. & McLEOD, A. J., Eds., Inc.: Amsterdam, Elsevier, 325-398, 1982.
- HANSEN, T.; PETERSEN, M. A.; BYRNE, D. V. Sensory based quality control utilizing an electronic nose and GC-MS analyses to predict end-product quality from raw materials. **Meat Sci.**, 69: 621-634, 2005.
- JENNINGS, W.; SHIBAMOTO, T. **Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography**. NY: Academic Press, 1980.
- LACHENMEIER, D. W. Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of transform infrared spectra. **Food Chem.**, 101: 825-832, 2007.
- LÓPES, M. L.; VILLATORO, C.; FUENTES, C.; GRAELL, J.; LARA, I.; ECHEVERRÍA, G. Volatile compounds, quality parameters and consumer acceptance of 'Pink Lady®' apples stored in different conditions. **Postharvest Biol. Tec.**, 43: 55-66, 2007.

- MACFIE, H. J.; BRATCHELL, N.; GREENHOFF, K.; VALLIS, L. Designs balance the effect of order of presentation and first-order carry-over effects in hall tests. **J. Sens. Stud.**, 4: 129-148, 1989.
- MORGANO, M. A. **Aplicação de métodos quimiométricos em análise de alimentos.** Campinas, Tese (Doutor em Ciências) - Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, 127p., 2005.
- PRIPP, A. H.; SKEIE, S.; ISAKSSON, T.; BORGE, G. I.; SORHAUG, T. Multivariate modeling of relationships between proteolysis and sensory quality of Präst cheese. **J. Dairy Sci.**, 16: 225-235, 2006.
- SMIT, G.; VERHEUL, A.; VAN KRANENBURG, R.; AYAD, E.; SIEZEN, R.; ENGELS, W. Cheese flavour development by enzymatic conversions of peptides and amino acids. **Food Res. Int.**, 33:153-160, 2000.
- STAHNKE, L. H. Aroma components from dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosum*. **Meat Sci.**, 38: 39-53, 1994.
- STAHNKE, L. H. Dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosum* at different temperatures and with different ingredient levels - III. Sensory evaluation. **Meat Sci.**, 41: 211-223, 1995.
- STAHNKE, L. H.; HOLCK, A.; JENSEN, A.; NILSEN, A.; ZANARDI, E. Maturity acceleration by *Staphylococcus carnosus* in fermented sausage – relationship between maturity and flavor compounds. **J. Food Sci.**, 67: 1914-1921, 2002.
- STONE, H.; SIDEL, J. L. Descriptive analysis. In: STONE, H.; SIDEL, J. L. Sensory Evaluation Practices. **London: Acad. Press**, p. 202-226, 1985.
- TERRA, N. N. & BRUM, M. A. R. **Carne e seus derivados. Técnicas de controle de qualidade.** São Paulo: Nobel, 121 p., 1988.
- The Unscrambler, CAMO A/S, versão 9.1, 2004.

## CONCLUSÕES GERAIS

Os dois métodos desenvolvidos neste estudo, *headspace* dinâmico por sucção (HD) e microextração em fase sólida (SPME), mostraram-se eficientes para analisar matrizes complexas com altos teores lipídicos e protéicos, como o salame. Os isolados obtidos por ambos os métodos apresentaram elevada representatividade do aroma original da amostra de salame, o que os tornam viáveis para serem aplicados em estudos que envolvam o monitoramento da fração dos constituintes voláteis ou do aroma.

De forma geral, os salames brasileiros estudados, independente do método de isolamento dos voláteis aplicado, mostraram não apresentar compostos voláteis que determinassem um padrão de identidade e qualidade para um mesmo tipo de salame. Deste modo, a maior similaridade entre os salames se deteve as amostras dos salames dos dois tipos -Italiano e Milano- de um mesmo fabricante. Os diferentes salames apresentaram ainda distintos perfis cromatográficos, quando analisadas pelos dois métodos de isolamento. No entanto, mesmo assim as análises estatísticas multivariadas aplicadas em cada método indicaram similarmente as classes de voláteis que caracterizam especificamente uma amostra ou grupo delas. Assim, os métodos aplicados apresentaram alto poder de discriminar as amostras pelo perfil de constituintes voláteis.

Em analogia a análise dos perfis cromatográficos, as características sensoriais de aroma e sabor entre os tipos de salames não apresentaram uma característica específica para um tipo, e a maior similaridade entre as amostras analisadas se concentrou no fabricante. Por outro lado, os descritores de aparência, como tamanho dos glóbulos de gordura (maior para os Italianos) e a distribuição da gordura (mais homogêneo para os Milanos) inferiram distinção entre os tipos de salames, independente do fabricante. Além disso, através do uso da técnica estatística Mapa Interno de Preferência foi possível visualizar segmentos distintos de consumidores ajustados, os quais apresentaram claramente suas preferências por determinadas amostras, o que sugere que existe uma parcela de consumidores com paladar desenvolvido para este tipo de produto.

As técnicas CG-Olfatométricas aplicadas, OSME e Frequência de detecção dos odores, mostraram elevada correspondência entre si na determinação da importância

odorífera dos voláteis de salame. A técnica OSME apresentou maior precisão para ambos os métodos de isolamento, sendo então indicada para estudos que necessitem distinguir o impacto odorífero dos voláteis. No entanto, a técnica de Frequência de detecção dos odores apresentou maior praticidade, e desta forma, foi considerada adequada para encontrar apenas os principais odorantes. Apesar das diferenças entre os métodos de isolamento empregados e das técnicas de CG-O, foram comumente importantes para o aroma de salame tipo Italiano os compostos metilalilsulfeto, os ésteres acetato de metilpropila, butanoato de etila, 2- e 3-metilbutanoato de etila, 1-octen-3-ona, 2-ciclohexen-1-ona, 1-octen-3-ol, 2-nonanona, (*E*)2-octenal, linalol, ácido 3-metilbutanóico, *p*-guaiacol, *p*-creosol e 1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno.

A aplicação de técnicas estatísticas multivariadas (PLSR) para fins exploratórios possibilitou o entendimento de forma objetiva da correlação existente entre os compostos voláteis que apresentaram importância odorífera e as propriedades sensoriais dos salames. Além disso, estas variáveis puderam ser diretamente correlacionadas com os escores de aceitação pelos consumidores. E, finalmente, este estudo sugere o emprego da análise dos compostos voláteis como forma preditiva dos descritores do aroma e sabor dos salames, podendo então ser aplicado de forma eficiente no monitoramento da qualidade do produto pelas indústrias.

**Apêndice 1 - Compostos voláteis dos salames tipos Italiano e Milano do fabricante 1.**

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	I <sup>b</sup>	SI - 1						SM - 1					
				L-1		L-2		L-3		L-1		L-2		L-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP
1	<1000	propanoato de etila	c	3,18	0,75	3,85	1,71	2,63	0,24	1,06	0,82	0,56	0,12	0,85	0,25
2	<1000	metilalilsulfeto	c	0,35	0,12	0,19	0,07	0,09	0,01	0,29	0,09	0,11	0,02	0,12	0,03
3	<1000	2-metilpropanoato de etila	c	0,24	0,07	0,13	0,04	0,10	0,02	0,65	0,28	0,11	0,03	0,13	0,08
4	<1000	acetato de propila	c	2,90	2,03	1,78	0,64	0,66	0,07	--	--	--	--	--	--
6	<1000	pentanal	c	--	--	--	--	--	--	6,39	1,37	2,53	0,65	1,98	0,36
7	<1000	acetato de metilpropila	c	0,43	0,65	0,04	0,07	0,05	0,03	0,24	0,12	0,15	0,14	0,14	0,16
10	1023	$\alpha$ -pineno	a	1,88	0,33	1,28	0,33	1,02	0,25	1,15	0,34	0,68	0,05	0,99	0,25
11	1030	$\alpha$ -tujeno	b	1,19	0,29	0,72	0,17	0,61	0,15	--	--	--	--	0,00	0,00
12	1043	2-butanol	a	25,75	44,73	2,30	2,86	0,89	0,75	2,43	1,47	0,39	0,11	1,29	1,06
14	1048	butanoato de etila	a	7,11	2,50	3,10	0,84	3,16	0,68	9,06	3,32	3,61	0,48	5,33	1,34
15	1054	propanol	a	27,11	22,08	10,68	8,74	1,37	0,63	0,87	0,19	0,90	0,23	1,96	0,50
16	1062	2-metilbutanoato de etila	a	0,15	0,17	0,04	0,01	0,16	0,04	1,02	0,71	0,15	0,07	0,34	0,07
18	1071	2,3-pentanodiona	b	0,04	0,06	--	--	--	--	0,89	0,37	0,15	0,12	0,27	0,19
19	1079	3-metilbutirato de etila	a	1,31	0,45	0,63	0,26	0,47	0,12	3,77	1,91	0,73	0,09	1,02	0,10
20	1083	acetato de butila	b	0,16	0,08	--	--	0,08	0,02	--	--	--	--	--	--
21	1090	hexanal	a	0,82	0,42	0,76	0,14	0,71	0,25	31,45	7,73	10,11	2,89	6,92	3,78
22	1106	$\beta$ -pineno	a	4,15	0,71	2,71	0,67	2,37	0,59	2,52	0,98	2,02	0,40	2,02	0,52
23	1126	sabineno	b	4,67	0,87	1,51	0,37	1,16	0,33	1,40	0,61	0,69	0,11	1,10	0,51
24	1132	etilbenzeno	b	--	--	--	--	0,17	0,01	--	--	0,17	0,14	0,26	0,12
25	1135	acetato de pentila	b	0,83	0,12	0,78	0,30	0,31	0,12	0,77	0,22	0,27	0,06	0,35	0,07
27	1140	2-pentanol	b	0,29	0,11	0,26	0,09	0,25	0,03	0,46	0,22	0,22	0,07	0,31	0,09
29	1148	valerato de etila	a	0,20	0,04	0,22	0,08	0,18	0,03	0,31	0,14	0,26	0,12	0,35	0,09
30	1152	3-careno + dialilsulfeto	b	3,36	0,59	2,28	0,70	1,95	0,49	1,69	0,62	0,98	0,07	1,48	0,53
31	1163	butanol	a	0,63	0,60	0,11	0,04	0,16	0,07	0,28	0,10	0,24	0,01	0,11	0,02
32	1168	$\alpha$ -felandreno	b	0,41	0,05	0,18	0,06	0,17	0,05	0,13	0,07	0,08	0,01	0,14	0,06
33	1173	$\beta$ -mirceno	b	0,66	0,10	0,26	0,08	0,25	0,06	0,27	0,10	0,10	0,01	0,16	0,06
34	1177	1-penten-3-ol	b	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,91	0,20	0,56	0,19	0,35	0,18
35	1182	$\alpha$ -terpineno	b	0,30	0,04	0,13	0,07	0,18	0,07	0,13	0,07	0,05	0,01	0,13	0,07
36	1186	ciclopentanona	b	0,59	0,10	0,60	0,16	0,20	0,07	0,03	0,01	0,11	0,05	0,20	0,04
38	1190	2-heptanona	b	0,20	0,11	0,16	0,02	0,07	0,01	0,25	0,11	0,05	0,01	0,12	0,02
39	1192	heptanal	b	0,12	0,05	0,13	0,02	0,09	0,02	1,36	0,34	0,50	0,14	0,45	0,19
40	1194	ciclohexanona	c	0,36	0,23	0,27	0,03	0,09	0,04	0,08	0,03	0,04	0,01	0,10	0,02
41	1199	limoneno	a	4,87	0,78	2,45	0,69	2,48	0,80	1,62	0,46	0,98	0,06	1,36	0,43
42	1207	$\beta$ -felandreno	b	0,95	0,15	0,35	0,12	0,40	0,12	0,30	0,09	0,15	0,01	0,20	0,08
43	1211	eucaliptol	b	0,26	0,06	0,29	0,15	0,07	0,02	0,04	0,02	0,02	0,01	0,02	0,00
44	1215	3-metilciclopentanona	c	0,10	0,02	0,07	0,01	0,03	0,01	--	--	--	--	--	--
46	1226	3-metilbutanol	a	5,08	0,94	6,65	1,64	4,61	1,17	4,39	0,67	5,14	0,60	3,63	0,63
48	1246	hexanoato de etila	a	1,97	0,20	1,26	0,37	1,17	0,31	3,84	1,54	1,16	0,15	2,35	0,82
49	1250	$\gamma$ -terpineno	b	0,72	0,11	0,46	0,19	0,58	0,20	0,39	0,12	0,22	0,03	0,36	0,13
51	1263	estireno	b	0,06	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
52	1265	3-metil-3-buten-1-ol	b	0,49	0,12	0,32	0,11	0,25	0,07	0,19	0,07	0,20	0,04	0,15	0,03
53	1270	pentanol	a	0,08	0,01	0,12	0,04	0,12	0,03	0,93	0,21	0,46	0,19	0,27	0,11
54	1274	p-cimeno	b	0,46	0,07	0,39	0,16	0,38	0,12	0,45	0,10	0,22	0,04	0,28	0,03
56	1285	terpinoleno + metilalilsulfeto	b	0,66	0,26	0,85	0,35	0,80	0,17	0,26	0,07	0,24	0,02	0,25	0,04
57	1291	acetoina	a	0,19	0,05	0,51	0,27	0,11	0,08	0,49	0,13	0,08	0,02	0,15	0,04
58	1295	octanal	a	0,08	0,03	0,11	0,02	0,08	0,01	0,34	0,09	0,16	0,04	0,11	0,03
59	1302	hexanitрила	c	0,05	0,02	0,05	0,04	0,02	0,01	0,17	0,05	0,08	0,01	0,24	0,03
60	1309	1-octen-3-ona	a	0,05	0,01	0,08	0,03	0,06	0,01	0,24	0,04	0,11	0,02	0,08	0,04
62	1331	(E)2-heptenal	b	0,11	0,01	0,23	0,08	0,14	0,03	2,25	0,31	0,94	0,22	0,69	0,50
64	1342	2-heptanol	a	--	--	--	--	--	--	0,77	0,26	0,45	0,09	0,27	0,08
65	1342	3-metil-2-butenol	b	0,43	0,09	0,53	0,23	0,42	0,12	--	--	--	--	--	--
66	1346	heptanoato de etila	b	0,10	0,03	0,14	0,06	0,05	0,02	--	--	--	--	--	--
67	1360	lactato de etila	b	0,28	0,10	0,15	0,06	0,14	0,00	0,32	0,11	0,11	0,01	0,10	0,01
68	1374	hexanol	a	0,08	0,04	0,11	0,06	0,08	0,03	0,10	0,02	0,12	0,03	0,07	0,01
69	1374	2-metil-2-ciclopenten-1-ona	c	0,26	0,14	0,51	0,24	0,11	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,04	0,01
70	1397	2-nonanona	b	0,06	0,03	0,06	0,03	0,05	0,02	0,06	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01
71	1400	nonanal	a	0,12	0,04	0,12	0,03	0,07	0,02	0,26	0,06	0,15	0,03	0,10	0,03
78	1408	heptanitрила	c	0,08	0,02	0,15	0,09	0,06	0,02	0,29	0,10	0,19	0,02	0,60	0,09
73	1439	2-ciclohexen-1-ona	c	0,03	0,01	0,05	0,02	0,03	0,01	0,35	0,07	0,12	0,04	0,08	0,06
74	1444	4-penten-2-ol	c	0,04	0,00	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
75	1449	octanoato de etila	a	0,48	0,05	0,42	0,17	0,38	0,13	0,98	0,32	0,30	0,05	0,54	0,19
76	1468	ácido acético	a	0,09	0,04	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
77	1472	1-octen-3-ol	b	0,08	0,01	0,16	0,06	0,14	0,04	1,43	0,28	0,79	0,30	0,47	0,26
78	1474	$\delta$ -elemeno	b	0,25	0,03	0,36	0,18	0,36	0,14	0,19	0,03	0,20	0,03	0,24	0,04

Continua...

## Continuação da Apêndice 1.

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	i <sup>b</sup>	SI - 1						SM - 1					
				L-1		L-2		L-3		L-1		L-2		L-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP
81	1482	ni (terpeno)		0,32	0,06	0,40	0,19	0,29	0,05	0,16	0,04	0,26	0,03	0,23	0,04
82	1487	dialildisulfeto	b	1,02	0,41	1,88	0,92	1,63	0,46	0,48	0,10	0,43	0,05	0,54	0,08
83	1491	copaeno	b	0,13	0,02	0,30	0,13	0,23	0,08	0,05	0,01	0,06	0,00	0,09	0,01
84	1511	benzofurano	c	0,07	0,03	0,11	0,02	0,03	--	0,08	0,01	0,13	0,04	0,11	0,02
85	1515	2-acetofurano	b	0,20	0,09	0,23	0,09	0,02	0,01	0,02	0,00	0,03	0,02	0,04	0,01
86	1517	cânfora	b	0,36	0,06	0,64	0,36	0,05	0,01	--	--	--	--	--	--
87	1518	heptanonitrila	c	0,03	0,02	--	--	--	--	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
89	1530	benzaldeído	a	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,08	0,01	0,10	0,04	0,11	0,02
90	1546	(E)2-nonenal	b	0,05	0,01	0,05	0,03	0,09	0,07	0,19	0,02	0,08	0,03	0,05	0,03
91	1549	2,3-dimetilciclopent-2-en-1-ona	c	0,05	0,01	0,12	0,07	0,01	0,00	--	--	--	--	--	--
92	1555	acetato de citronelol	c	0,05	0,01	0,03	0,03	0,02	0,01	0,08	0,02	0,05	0,03	0,02	0,01
93	1567	linalol	a	0,18	0,02	0,27	0,13	0,23	0,07	0,11	0,02	0,12	0,01	0,11	0,03
94	1578	isocariofileno	b	0,16	0,02	0,37	0,20	0,20	0,07	0,15	0,02	0,19	0,02	0,31	0,04
96	1584	ácido 2-metilpropanóico	b	0,02	0,00	0,04	0,02	0,01	0,00	--	--	--	--	--	--
97	1593	dimetilsulfóxido	c	0,11	0,05	0,16	0,06	0,12	0,04	0,09	0,04	0,04	0,00	0,06	0,01
98	1598	β-cariofileno	b	2,51	0,36	5,06	2,08	4,26	1,67	1,46	0,26	1,73	0,14	2,65	0,43
101	1617	4-terpineol + γ-valerolactona	b	0,83	0,12	1,19	0,66	1,08	0,33	0,54	0,09	0,68	0,12	0,88	0,27
102	1646	ácido butanóico	b	0,13	0,06	0,07	0,04	0,05	0,02	0,11	0,05	0,01	0,00	0,02	0,01
103	1652	decanoato de etila + benzoacetadeído	b	0,17	0,03	0,20	0,10	0,19	0,07	0,41	0,11	0,12	0,02	0,22	0,08
104	1656	(E)2-decenal	b	0,13	0,06	0,52	0,43	0,15	0,09	0,14	0,04	0,17	0,06	0,19	0,09
105	1661	acetofenona	b	0,08	0,03	0,19	0,14	0,03	0,03	0,02	0,01	0,03	0,01	0,04	0,03
106	1674	α-humuleno	b	0,06	0,01	--	--	--	--	0,02	0,01	--	--	--	--
107	1679	benzoato de etila	a	0,50	0,09	0,31	0,16	0,18	0,07	0,97	0,21	0,08	0,01	0,13	0,02
109	1687	ácido 3-metilbutanóico + ácido 2-metilbutanóico	a	0,14	0,08	0,23	0,08	0,14	0,06	--	--	0,21	0,05	0,15	0,04
110	1694	acetato de dihidrocarveol	c	0,02	0,01	0,14	0,10	0,05	0,03	--	--	--	--	--	--
112	1715	2,4-nonadienal	b	--	--	--	--	--	--	0,11	0,02	0,06	0,01	0,05	0,01
113	1715	α-terpineol	a	0,05	0,01	0,11	0,07	0,07	0,01	--	--	--	--	--	--
114	1736	geraniol	c	0,06	0,01	0,14	0,09	0,06	0,01	--	--	0,02	0,00	0,03	0,01
115	1779	3(2H)-piridazinona	c	--	--	--	--	--	--	0,10	0,02	--	--	--	--
116	1825	2,4-decadienal	b	0,01	0,00	0,03	0,02	0,01	0,01	0,16	0,06	0,09	0,06	0,07	0,05
117	1864	ácido hexanóico	a	0,16	0,04	0,16	0,08	0,08	0,02	0,14	0,01	0,02	0,00	0,07	0,02
118	1879	p-guaiacol	b	0,53	0,12	1,22	0,72	0,05	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,06	0,03
120	1928	??-xilenol	c	0,03	0,01	0,09	0,10	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,04	0,01
121	2022	o-cresol	b	0,07	0,02	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
125	2049	1,4-dimetoxi-2-metil benzeno	c	0,06	0,01	0,16	0,10	--	--	--	--	--	--	--	--
126	2078	ácido octanóico	a	0,11	0,02	0,11	0,08	0,04	0,01	0,09	0,02	0,02	0,01	0,04	0,02
128	2101	p-cresol	b	0,04	0,01	0,05	0,03	0,01	0,00	--	--	--	--	--	--
131	2188	eugenol	b	0,12	0,02	0,47	0,22	0,17	0,07	0,01	0,00	0,02	0,01	0,03	0,02
132	2292	ácido decanóico	b	0,11	0,04	0,16	0,09	0,09	0,03	0,11	0,02	0,06	0,01	0,06	0,03

<sup>a</sup> IK-EM - Índices de Kovats experimentais para espectrometria de massas (DB-Wax; J&W Scientific, USA). <sup>b</sup> Confiabilidade da identificação - a, espectro de massas e tempo de retenção idêntico ao padrão; b, espectro de massas e Índice de Kovats em concordância com os dados da literatura; c, espectro de massas de acordo com a biblioteca NIST 98., ni = composto não identificado. <sup>c</sup> A - área média x10<sup>5</sup>. <sup>d</sup> DV = Desvio padrão. \* Compostos que não foram detectados em todas as repetições.

**Apêndice 2 - Compostos voláteis dos salames tipos Italiano e Milano do fabricante 2.**

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	I <sup>b</sup>	SI - 2						SM - 2					
				L-1		L-2		L-3		L-1		L-2		L-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP
1	<1000	propanoato de etila	c	6,51	1,38	3,60	1,71	3,98	1,86	3,39	0,55	4,10	0,55	3,39	1,35
2	<1000	metilalilsulfeto	c	0,16	0,05	0,28	0,20	0,82	0,03	0,11	0,06	0,08	0,02	0,05	0,04
3	<1000	2-metilpropanoato de etila	c	0,44	0,11	0,29	0,23	0,47	0,06	0,03	0,01	0,05	0,01	0,04	0,02
5	<1000	2-pentanona	c	3,65	2,12	2,65	0,53	4,14	0,60	--	--	--	--	--	--
6	<1000	pentanal	c	--	--	--	--	--	--	7,12	2,87	1,15	0,60	0,53	0,05
8	1004	acetônitrila	a	0,07	0,04	0,07	0,02	0,03	0,01	0,06	0,03	0,03	0,01	0,04	0,01
9	1005	2-metilpropanonitrila	c	0,73	0,35	0,26	0,11	0,05	0,01	--	--	--	--	--	--
10	1023	$\alpha$ -pineno	a	12,70	1,64	19,44	0,17	26,24	9,18	11,00	3,55	20,50	3,06	17,23	3,64
11	1030	$\alpha$ -tujeno	b	5,11	0,75	5,34	0,15	4,33	1,46	4,76	1,30	4,69	0,65	3,93	0,98
12	1043	2-butanol	a	0,62	0,19	0,89	0,57	0,92	0,25	1,16	0,44	0,47	0,04	0,32	0,02
13	--	tolueno	b	1,36	0,53	0,86	0,31	0,28	0,06	0,52	0,06	0,96	0,26	0,66	0,05
14	1048	butanoato de etila	a	3,78	1,38	7,27	5,26	22,17	4,82	11,09	3,29	2,03	0,32	1,70	0,24
15	1054	propanol	a	0,99	0,39	2,47	1,27	0,19	0,08	2,91	3,25	6,06	5,32	0,91	0,20
16	1062	2-metilbutanoato de etila	a	0,79	0,21	0,56	0,34	0,36	0,09	0,16	0,11	0,19	0,07	0,21	0,11
17	1066	canfeno	b	0,25	0,02	0,44	0,02	0,45	0,16	0,19	0,07	0,39	0,06	0,38	0,05
18	1071	2,3-pentanodiona	b	0,24	0,29	--	--	0,06	0,01	0,76	0,37	--	--	--	--
19	1079	3-metilbutirato de etila	a	3,00	0,69	1,40	1,06	1,33	0,42	0,24	0,09	0,43	0,08	0,40	0,19
21	1090	hexanal	a	10,23	10,11	1,18	0,46	16,85	0,95	26,66	13,08	1,54	0,35	1,33	0,20
22	1106	$\beta$ -pineno	a	18,56	2,34	43,26	0,75	45,22	16,76	15,00	4,81	32,93	4,70	26,57	5,09
23	1126	sabineno	b	43,49	7,09	51,68	3,67	33,71	12,75	37,00	12,53	37,98	5,24	32,96	6,81
24	1132	etilbenzeno	b	1,09	0,23	0,45	0,28	0,00	0,11	1,88	0,95	0,39	0,25	0,14	0,01
25	1135	acetato de pentila	b	--	--	--	--	--	--	--	--	0,27	0,08	0,15	0,02
27	1140	2-pentanol	b	0,90	0,17	1,40	0,25	1,88	0,42	0,49	0,06	0,27	0,10	0,19	0,01
28	1145	m-xileno	b	--	--	--	--	--	--	0,61	0,24	--	--	--	--
29	1148	valerato de etila	a	0,37	0,06	0,49	0,24	0,66	0,10	1,10	0,55	0,36	0,17	0,18	0,01
30	1152	3-careno + dialilsulfeto	b	6,25	1,00	4,02	0,45	67,37	27,56	5,15	1,76	38,38	5,62	34,33	7,26
31	1163	butanol	a	0,19	0,08	0,18	0,05	0,53	0,08	0,58	0,33	0,16	0,06	0,11	0,00
32	1168	$\alpha$ -felandreno	b	0,52	0,05	0,49	0,05	6,37	3,09	0,21	0,12	1,93	0,11	2,30	0,60
33	1173	$\beta$ -mircenol	b	2,71	0,43	4,49	0,31	10,21	4,22	2,20	0,82	6,05	0,84	5,22	1,36
34	1177	1-penten-3-ol	b	0,64	0,62	0,04	0,03	1,15	0,18	1,67	0,69	0,09	0,07	0,10	0,05
35	1182	$\alpha$ -terpineno	b	0,38	0,06	0,48	0,04	0,53	0,25	0,21	0,09	0,27	0,04	0,31	0,08
37	1186	o-xileno	b	0,20	0,03	0,19	0,04	0,29	0,07	0,34	0,18	0,16	0,08	0,06	0,02
38	1190	2-heptanona	b	0,46	0,11	0,49	0,03	0,29	0,10	1,01	0,31	0,37	0,10	0,26	0,14
39	1192	heptanal	b	0,84	0,75	0,26	0,12	1,19	0,21	1,29	0,55	0,27	0,09	0,19	0,01
40	1194	ciclohexanona	c	0,10	0,05	0,07	0,03	0,15	0,02	0,19	0,04	0,04	0,01	--	--
41	1199	limoneno	a	17,21	3,11	39,28	5,32	55,62	23,37	15,05	5,42	39,44	4,82	30,63	6,68
42	1207	$\beta$ -felandreno	b	3,58	0,55	4,53	0,27	3,78	1,62	2,59	1,06	3,23	0,25	2,83	0,65
43	1211	eucaliptol	b	0,12	0,02	0,19	0,00	0,29	0,11	0,10	0,03	0,21	0,03	0,24	0,03
46	1226	3-metilbutanol	a	11,13	5,15	9,42	4,21	4,17	1,11	3,37	0,79	4,09	1,16	3,03	0,12
47	1242	2-pentilfurano	b	0,03	0,03	0,02	0,01	0,13	0,04	0,11	0,04	0,03	0,00	0,02	0,01
48	1246	hexanoato de etila	a	1,66	0,75	3,45	2,56	10,58	3,72	5,82	2,20	0,93	0,14	0,75	0,01
49	1250	$\gamma$ -terpineno	b	0,94	0,16	1,72	0,23	1,72	0,72	0,73	0,31	1,28	0,33	1,37	0,24
50	1261	ocimeno	b	0,18	0,02	0,15	0,02	0,24	0,10	0,13	0,06	0,19	0,02	0,15	0,04
52	1265	3-metil-3-buten-1-ol	b	0,22	0,04	0,27	0,09	0,35	0,10	0,31	0,12	0,33	0,14	0,20	0,02
53	1270	pentanol	a	0,49	0,44	0,13	0,02	0,90	0,11	0,92	0,40	0,12	0,03	0,08	0,01
54	1274	p-cimeno	b	0,87	0,26	0,89	0,09	2,41	0,96	0,91	0,25	1,51	0,20	1,36	0,22
55	1284	metilalildisulfeto	b	0,04	0,01	0,03	0,00	0,64	0,25	0,04	0,02	0,37	0,04	0,31	0,08
56	1285	terpinoleno	b	0,47	0,08	0,79	0,07	2,10	0,99	0,46	0,17	1,44	0,18	1,33	0,34
57	1291	acetoina	a	0,31	0,18	0,32	0,26	0,36	0,13	0,16	0,05	0,09	0,02	0,07	0,01
58	1295	octanal	a	0,18	0,13	0,18	0,09	0,36	0,10	0,28	0,11	0,13	0,05	0,09	0,03
59	1302	hexanitrila	c	0,12	0,01	0,09	0,07	0,08	0,05	0,07	0,03	0,11	0,07	0,05	0,01
60	1309	1-octen-3-ona	a	0,11	0,09	0,04	0,02	0,16	0,05	0,25	0,10	0,04	0,02	0,02	0,01
62	1331	(E)2-heptenal	b	1,20	1,18	0,02	0,00	1,30	0,22	2,74	1,15	0,06	0,02	0,03	0,00
63	1339	2,3-octadienona	c	0,29	0,30	--	--	0,04	0,00	--	--	--	--	--	--
64	1342	2-heptanol	a	0,28	0,12	0,37	0,15	0,60	0,19	0,00	0,17	0,27	0,08	0,20	0,05
66	1346	heptanoato de etila	b	0,03	0,01	0,04	0,03	0,12	0,03	0,06	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00
67	1360	lactato de etila	b	0,12	0,06	0,18	0,08	0,99	0,32	0,13	0,05	0,07	0,02	0,05	0,02
68	1374	hexanol	a	0,09	0,05	0,15	0,07	1,04	0,15	0,19	0,07	0,14	0,03	0,10	0,01
70	1397	2-nonanona	b	0,07	0,02	0,06	0,02	0,07	0,02	0,15	0,05	0,07	0,02	0,05	0,01
71	1400	nonanal	a	0,18	0,10	0,28	0,19	0,29	0,06	0,23	0,08	0,21	0,09	0,16	0,08
72	1408	heptanitrila	c	0,18	0,09	0,19	0,27	0,13	0,03	0,18	0,08	0,27	0,20	0,09	0,04
73	1439	2-ciclohexen-1-ona	c	0,17	0,16	0,02	0,01	0,23	0,04	0,36	0,15	0,03	0,01	0,02	0,00
74	1444	4-penten-2-ol	c	0,19	0,07	0,18	0,03	0,23	0,02	0,17	0,04	0,27	0,02	0,18	0,02

Continua...

## Continuação da Apêndice 2.

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	i <sup>b</sup>	SI - 2						SM - 2					
				L-1		L-2		L-3		L-1		L-2		L-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP
75	1449	octanoato de etila	a	0,46	0,22	0,71	0,47	2,39	0,83	1,22	0,49	0,28	0,05	0,20	0,01
76	1468	ácido acético	a	--	--	0,06	0,01	0,21	0,20	--	--	--	--	--	--
77	1472	1-octen-3-ol	b	0,73	0,67	0,10	0,02	1,08	0,22	1,32	0,55	0,17	0,07	0,15	0,06
78	1474	δ-elemeno	b	0,05	0,05	--	--	--	--	0,10	0,04	--	--	--	--
79	1476	2,4-heptadienal	c	--	--	--	--	--	--	0,25	0,06	0,27	0,07	0,17	0,03
80	1476	heptanol	a	0,15	0,07	0,10	0,01	0,30	0,10	--	--	--	--	--	--
81	1482	ni (terpeno)		0,54	0,13	0,86	0,15	0,58	0,22	0,42	0,13	0,55	0,03	0,57	0,05
82	1487	dialildisulfeto	b	0,29	0,09	0,37	0,04	0,34	0,10	0,55	0,23	0,94	0,22	0,51	0,28
83	1491	copaeno	b	0,12	0,03	1,07	0,13	0,16	0,05	0,16	0,06	0,31	0,17	0,09	0,02
84	1511	benzofurano	c	0,07	0,02	0,06	0,07	0,03	0,01	0,06	0,02	--	--	0,04	0,00
88	1524	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	c	0,08	0,02	0,08	0,02	0,11	0,04	0,06	0,02	0,09	0,02	0,08	0,01
89	1530	benzaldeído	a	0,23	0,07	0,19	0,13	0,16	0,05	0,16	0,02	0,11	0,05	0,08	0,01
90	1546	(E)2-nonenal	b	0,14	0,11	0,05	0,01	0,19	0,04	0,20	0,08	0,05	0,01	0,03	0,01
92	1555	acetato de citronelol	c	0,04	0,04	--	--	0,09	0,02	0,09	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01
93	1567	linalol	a	1,30	0,31	1,79	0,30	2,18	0,88	1,12	0,39	1,50	0,17	1,38	0,11
94	1578	isocariofileno	b	0,18	0,09	0,22	0,12	0,16	0,07	0,29	0,09	0,67	0,30	0,25	0,05
96	1584	ácido 2-metilpropanóico	b	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00
97	1593	dimetilsulfóxido	c	0,11	0,04	0,07	0,02	0,06	0,02	0,14	0,03	0,09	0,02	0,06	0,00
98	1598	β-cariofileno	b	2,73	0,71	3,71	0,41	4,38	1,83	2,97	1,37	5,88	1,57	3,43	0,48
100	1611	benzonitrila	c	--	--	--	--	--	--	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
101	1617	4-terpineol + γ-valerolactona	b	0,83	0,22	1,33	0,26	0,88	0,33	0,67	0,23	0,92	0,14	0,82	0,01
102	1646	ácido butanóico	b	0,06	0,04	0,06	0,05	0,21	0,09	0,24	0,17	0,06	0,03	0,03	0,01
103	1652	decanoato de etila + benzoacetadeído	b	0,17	0,11	0,22	0,11	1,05	0,29	0,33	0,13	0,12	0,03	0,06	0,01
104	1656	(E)2-decenal	b	0,28	0,06	0,49	0,27	0,22	0,11	0,17	0,04	0,18	0,04	0,15	0,02
105	1661	acetofenona	b	0,09	0,03	0,15	0,10	0,05	0,04	0,06	0,03	0,07	0,01	0,06	0,00
107	1679	benzoato de etila	a	0,30	0,11	0,18	0,05	0,18	0,09	0,27	0,12	0,24	0,05	0,14	0,02
109	1687	ácido 3-metilbutanóico + ácido 2-metilbutanóico	a	0,40	0,17	0,51	0,37	1,06	0,09	0,03	0,01	0,23	0,05	0,11	0,02
110	1694	acetato de dihidrocarveol	c	--	--	--	--	--	--	0,01	0,01	0,14	0,09	0,06	0,03
112	1715	2,4-nonadienal	b	0,08	0,05	0,09	0,02	0,10	0,04	0,12	0,04	0,06	0,01	0,06	0,00
114	1736	geraniol	c	0,04	0,02	0,28	0,05	0,04	0,01	0,05	0,01	0,07	0,03	0,02	0,00
115	1779	3(2H)-piridazinona	c	0,06	0,06	--	--	--	--	0,10	0,03	--	--	--	--
116	1825	2,4-decadienal	b	0,11	0,12	0,01	0,00	0,24	0,06	0,19	0,06	0,02	0,01	0,01	0,00
117	1864	ácido hexanóico	a	0,10	0,10	0,09	0,09	0,34	0,27	0,83	0,16	0,17	0,04	0,07	0,03
118	1879	p-guaiacol	b	0,05	0,01	0,10	0,07	0,08	0,04	0,02	0,02	0,06	0,01	0,05	0,01
119	1897	álcool benzílico	b	0,02	0,00	--	--	--	--	0,16	0,17	--	--	--	--
121	1975	p-creosol	c	0,08	0,02	0,09	0,05	0,09	0,01	0,07	0,02	0,09	0,03	0,07	0,01
126	2078	ácido octanóico	a	0,10	0,10	0,06	0,06	0,13	0,07	0,55	0,12	0,11	0,03	0,04	0,02
130	2185	ácido nonanóico	a	0,04	0,03	0,03	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01
132	2292	ácido decanóico	b	0,11	0,08	0,09	0,02	0,12	0,06	0,23	0,04	0,11	0,04	0,06	0,01

<sup>a</sup> IK-EM - Índices de Kovats experimentais para espectrometria de massas (DB-Wax; J&W Scientific, USA). <sup>b</sup> Confiabilidade da identificação - a, espectro de massas e tempo de retenção idêntico ao padrão; b, espectro de massas e Índice de Kovats em concordância com os dados da literatura; c, espectro de massas de acordo com a biblioteca NIST 98., ni = composto não identificado. <sup>c</sup> A - área média x10<sup>5</sup>. <sup>d</sup> DV = Desvio padrão. \* Compostos que não foram detectados em todas as repetições.

**Apêndice 3 - Compostos voláteis dos salames tipos Italiano e Milano do fabricante 3.**

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	I <sup>b</sup>	SI - 3						SM - 3					
				L-1		L-2		L-3		L-1		L-2		L-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP
1	<1000	propanoato de etila	c	3,05	3,09	0,52	0,38	0,67	0,08	0,15	0,15	0,04	0,21	0,04	0,00
4	<1000	acetato de propila	c	3,12	1,46	1,01	1,47	1,21	0,36	--	--	--	--	--	--
5	<1000	2-pentanona	c	--	--	--	--	--	--	0,54	0,06	0,83	0,18	1,11	0,35
7	<1000	acetato de metilpropila	c	0,07	0,06	--	--	--	--	--	--	0,03	0,03	0,06	0,06
10	1023	$\alpha$ -pineno	a	22,47	3,39	20,77	9,35	28,21	3,38	1,78	0,43	1,90	0,31	4,82	2,01
11	1030	$\alpha$ -tujeno	b	8,54	0,58	7,15	3,59	10,63	1,89	--	--	--	--	--	--
12	1043	2-butanol	a	23,90	20,41	5,69	11,98	14,93	4,32	1,25	0,12	2,83	1,18	3,85	1,75
13	--	tolueno	b	--	--	--	--	--	--	0,42	0,15	0,69	0,37	0,97	0,35
14	1048	butanoato de etila	a	--	--	--	--	--	--	0,40	0,47	0,78	0,88	--	--
15	1054	propanol	a	102,60	69,28	19,26	68,28	41,83	23,73	1,12	0,29	2,69	1,14	0,87	0,62
21	1090	hexanal	a	1,11	0,41	0,46	0,52	0,94	0,18	0,88	0,28	1,47	0,66	1,90	0,73
22	1106	$\beta$ -pineno	a	38,57	6,70	33,78	17,35	47,73	6,08	2,26	0,87	2,78	0,51	6,14	3,45
23	1126	sabineno	b	44,03	2,79	33,27	18,35	49,13	9,03	2,23	0,50	3,55	0,63	10,41	6,67
26	1134	butanoato de propila	b	1,03	0,42	0,20	0,87	0,20	0,03	0,41	0,07	0,64	0,17	0,80	0,34
27	1140	2-pentanol	b	0,32	0,10	0,17	0,26	0,38	0,08	0,14	0,06	0,32	0,17	0,40	0,18
28	1145	m-xileno	b	0,42	0,19	0,22	0,30	0,44	0,10	0,21	0,04	0,42	0,13	0,53	0,23
30	1152	3-careno + dialilsulfeto	b	8,82	1,92	16,70	3,77	22,78	1,39	0,30	0,06	0,59	0,17	1,19	0,71
31	1163	butanol	a	0,76	0,69	0,14	0,30	0,42	0,11	0,08	0,02	0,14	0,04	0,18	0,04
32	1168	$\alpha$ -felandreno	b	1,71	0,56	2,80	0,53	3,85	0,29	--	--	0,09	--	0,22	0,15
33	1173	$\beta$ -mirreno	b	5,41	0,68	5,20	1,98	7,45	1,04	0,39	0,11	0,53	0,02	1,37	0,89
35	1182	$\alpha$ -terpineno	b	0,59	0,15	0,50	0,29	0,64	0,06	0,09	0,02	0,16	0,09	0,61	0,49
36	1186	ciclopentanona	b	2,51	0,65	1,99	1,56	2,48	0,39	1,37	0,57	2,62	0,97	2,26	0,25
38	1190	2-heptanona	b	0,14	0,07	0,1	0,1	0,18	0,07	0,11	0,06	0,04	0,04	0,31	0,2
40	1194	ciclohexanona	c	1,44	1,08	1,32	0,84	1,67	0,53	0,34	0,11	0,81	0,68	0,40	0,01
41	1199	limoneno	a	40,47	5,04	38,57	15,30	57,09	8,51	3,37	0,79	4,88	0,99	10,15	5,75
42	1207	$\beta$ -felandreno	b	4,53	0,70	3,51	2,00	5,29	0,99	0,21	0,05	0,24	0,07	0,83	0,63
43	1211	eucaliptol	b	0,15	0,05	0,08	0,11	0,11	0,02	0,03	0,00	0,03	0,01	0,07	0,05
44	1215	3-metilciclopentanona	c	0,23	0,11	0,17	0,15	0,22	0,06	0,16	0,13	0,19	0,16	0,14	0,03
45	1220	pirazina	b	0,09	0,04	0,07	0,04	0,15	0,04	0,07	0,00	0,40	0,02	0,37	0,13
46	1226	3-metilbutanol	a	0,57	0,08	0,47	0,28	1,10	0,34	0,88	0,40	0,44	0,67	0,68	0,44
48	1246	hexanoato de etila	a	0,12	0,05	0,04	0,06	0,07	--	0,11	0,13	0,20	0,21	0,06	0,02
49	1250	$\gamma$ -terpineno	b	0,99	0,12	0,95	0,32	1,23	0,18	0,54	0,13	0,72	0,09	1,82	1,24
50	1261	ocimeno	b	0,21	0,03	0,14	0,10	0,21	0,04	--	--	--	--	--	--
51	1263	estireno	b	--	--	--	--	--	--	0,03	0,00	0,03	0,01	0,05	0,03
52	1265	3-metil-3-buten-1-ol	b	0,27	0,04	0,16	0,10	0,23	0,04	0,21	0,03	0,25	0,07	0,37	0,16
53	1270	pentanol	a	0,10	0,02	0,10	0,04	0,17	0,02	0,04	0,01	0,06	0,03	0,10	0,06
54	1274	p-cimeno	b	0,66	0,07	0,85	0,11	1,22	0,12	0,40	0,08	0,61	0,09	0,95	0,50
55	1284	metilalildisulfeto	b	0,06	0,02	0,12	0,03	0,17	0,01	--	--	0,03	--	0,07	0,05
56	1285	terpinoleno	b	0,52	0,09	0,62	0,09	0,88	0,11	0,20	0,05	0,26	0,03	0,66	0,49
57	1291	acetoina	a	0,14	0,10	0,13	0,02	0,18	0,01	0,15	0,03	0,28	0,11	0,42	0,11
58	1295	octanal	a	0,07	0,02	0,06	0,02	0,09	0,01	0,06	0,02	0,09	0,04	0,13	0,08
59	1302	hexanitriila	c	0,07	0,01	0,02	0,08	0,07	0,02	--	--	--	--	--	--
61	1326	ciclopentanol	b	0,05	0,00	0,02	0,03	0,03	0,01	--	--	--	--	--	--
62	1331	(E)2-heptenal	b	0,04	0,02	0,03	0,01	0,05	0,02	0,02	0,01	0,05	0,04	0,05	0,00
65	1342	3-metil-2-butenol	b	0,23	0,03	0,07	0,11	0,13	0,03	0,10	0,02	0,26	0,16	0,39	0,13
66	1346	heptanoato de etila	b	0,11	0,04	0,11	0,03	0,18	0,04	0,09	0,01	0,23	0,08	0,22	0,06
67	1360	lactato de etila	b	0,07	0,04	0,00	0,03	0,02	0,01	0,06	0,03	0,13	0,08	0,03	0,03
68	1374	hexanol	a	0,06	0,01	0,09	0,01	0,15	0,03	0,02	0,00	0,06	0,03	0,15	0,07
69	1374	2-metil-2-ciclopenten-1-ona	c	0,46	0,33	0,39	0,25	0,71	0,15	0,42	0,09	1,51	0,51	1,76	0,32
70	1397	2-nonanona	b	0,06	0,03	0,06	0,01	0,07	0,02	0,04	0,01	0,06	0,02	0,10	0,06
71	1400	nonanal	a	0,13	0,05	0,06	0,07	0,08	0,01	0,10	0,04	0,11	0,06	0,17	0,10
73	1439	2-ciclohexen-1-ona	c	0,09	0,03	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
75	1449	octanoato de etila	a	0,09	0,03	0,05	0,04	0,06	0,01	0,10	0,11	0,15	0,14	0,13	0,08
76	1468	ácido acético	a	0,04	0,00	--	--	--	--	0,01	0,00	--	--	--	--
77	1472	1-octen-3-ol	b	0,08	0,01	0,08	0,03	0,14	0,02	0,06	0,00	0,11	0,04	0,14	0,08
78	1474	$\delta$ -elemeno	b	0,05	0,04	0,21	0,10	0,30	0,03	0,01	0,00	0,03	0,02	0,03	0,02
80	1476	heptanol	a	0,15	0,03	0,03	0,12	0,05	0,01	0,03	0,01	0,07	0,02	0,07	0,03
81	1482	terpeno		0,24	0,02	0,20	0,09	0,32	0,07	0,05	0,01	0,10	0,04	0,18	0,12
83	1491	copaeno	b	0,66	0,08	0,76	0,17	1,31	0,34	0,01	0,00	0,27	0,13	0,26	0,09
84	1511	benzofurano	c	0,11	0,03	0,13	0,03	0,20	0,04	0,09	0,01	0,23	0,10	0,25	0,10
85	1515	2-acetofurano	b	0,44	0,28	0,32	0,17	0,54	0,15	0,38	0,07	1,09	0,42	1,13	0,15
88	1524	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	c	0,13	0,01	0,06	0,09	0,11	0,02	0,05	0,02	0,04	0,02	0,13	0,10
89	1530	benzaldeído	a	0,12	0,03	0,09	0,07	0,27	0,08	0,10	0,03	0,19	0,02	0,14	0,14

Continua...

## Continuação da Apêndice 3

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	i <sup>b</sup>	SI - 3						SM - 3					
				L-1		L-2		L-1		L-2		L-1		L-2	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP
90	1546	(E)2-nonenal	b	0,07	0,01	0,07	0,02	0,11	0,03	--	--	--	--	--	--
91	1549	2,3-dimetilciclopent-2-en-1-ona	c	0,10	0,03	0,04	0,03	0,06	0,01	0,14	0,02	0,12	0,12	--	--
92	1555	acetato de citronelol	c	0,31	0,08	0,23	0,18	0,56	0,11	0,17	0,06	0,66	0,30	0,52	0,21
93	1567	linalol	a	10,31	0,97	12,09	1,94	17,70	2,91	16,14	2,75	25,53	8,19	44,31	26,15
94	1578	isocariofileno	b	--	--	0,08	0,01	0,15	0,05	--	--	0,02	--	0,06	0,04
95	1581	acetato de bornila	b	0,08	0,04	--	--	--	--	0,12	0,03	0,16	0,03	0,14	0,07
96	1584	ácido 2-metilpropanóico	b	0,09	0,03	0,06	0,05	0,13	0,03	0,05	0,01	0,14	0,07	0,14	0,06
97	1593	dimetilsulfóxido	c	0,16	0,03	0,08	0,07	0,13	0,03	0,11	0,02	0,07	0,03	--	--
98	1598	β-cariofileno	b	3,08	0,31	3,69	0,43	6,00	1,43	0,21	0,07	0,10	0,08	0,17	0,12
99	1604	β-acetato de terpenila	c	--	--	--	--	--	--	--	--	0,17	0,03	0,19	0,08
100	1611	benzonitrila	c	0,03	0,00	--	--	--	--	--	--	0,03	0,00	0,02	0,01
101	1617	4-terpineol + γ-valerolactona	b	0,51	0,07	0,55	0,14	0,79	0,13	0,39	0,05	0,78	0,27	1,44	0,90
102	1646	ácido butanóico	b	0,05	0,02	0,06	0,03	0,11	0,02	0,02	0,01	0,10	0,05	0,10	0,05
103	1652	decanoato de etila + benzoacetadeído	b	0,07	0,04	0,04	0,03	0,09	0,02	0,05	0,06	0,05	0,07	0,05	0,01
104	1656	(E)2-decenal	b	0,13	0,11	0,03	0,12	0,04	0,01	--	--	--	--	--	--
105	1661	acetofenona	b	0,18	0,03	0,13	0,10	0,24	0,04	0,12	0,02	0,27	0,09	0,26	0,06
106	1674	α-humuleno	b	0,17	0,05	--	--	--	--	0,07	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01
108	1681	2-furanometanol	b	0,12	0,01	0,21	0,02	0,41	0,08	0,02	0,01	0,26	0,09	0,16	0,15
110	1694	acetato de dihidrocarveol	c	0,07	0,01	0,09	0,01	0,14	0,03	0,17	0,04	0,32	0,11	0,77	0,60
111	1708	α-acetato de terpenila	c	0,29	0,02	0,42	0,04	0,67	0,13	0,87	0,19	1,36	0,70	4,21	3,62
112	1715	2,4-nonadienal	b	0,05	0,01	0,04	0,03	0,08	0,01	0,02	0,00	0,43	0,04	0,14	0,58
114	1736	geraniol	c	0,15	0,02	0,19	0,04	0,35	0,09	0,01	0,00	0,03	0,01	0,02	0,01
116	1825	2,4-decadienal	b	0,03	0,01	0,05	0,02	0,12	0,02	0,02	0,00	0,04	0,02	0,08	0,08
117	1864	ácido hexanóico	a	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,02	0,05	0,01	0,02	0,02
118	1879	p-guaiacol	b	0,66	0,14	0,59	0,33	1,51	0,30	0,45	0,13	1,64	0,87	1,55	0,56
120	1928	??-xilenol	c	0,07	0,02	0,09	0,02	--	--	0,05	0,01	0,09	0,03	0,04	--
121	1975	p-cresol	c	0,34	0,06	0,30	0,17	0,72	0,14	0,23	0,06	0,59	0,31	0,60	0,30
122	2022	o-cresol	b	0,32	0,06	0,29	0,17	0,69	0,10	0,17	0,05	0,57	0,30	0,67	0,34
123	2025	fenol	b	0,21	0,05	0,14	0,11	0,32	0,03	0,09	0,03	0,36	0,14	0,30	0,10
124	2033	aldeído cinâmico	b	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01
125	2049	1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno	c	0,15	0,03	0,16	0,08	0,36	0,06	0,10	0,02	0,25	0,13	0,29	0,17
126	2078	ácido octanóico	a	0,05	0,02	0,01	0,04	0,02	0,01	0,03	0,02	0,07	0,02	0,03	0,02
127	2097	??-xilenol	c	0,09	0,03	0,05	0,05	0,12	0,02	0,06	0,02	0,09	0,03	0,11	0,06
128	2101	p-cresol	b	0,12	0,02	0,10	0,07	0,23	0,03	0,07	0,02	0,19	0,09	0,19	0,06
129	2110	m-cresol	b	0,12	0,02	0,08	0,07	0,20	0,02	0,05	0,02	0,16	0,08	0,10	0,06
131	2188	eugenol	b	0,07	0,00	0,06	0,03	0,13	0,02	0,11	0,03	0,19	0,09	0,33	0,22
132	2292	ácido decanóico	b	0,08	0,01	0,03	0,06	0,05	0,02	0,06	0,04	0,09	0,03	0,08	0,02

<sup>a</sup> IK-EM - Índices de Kovats experimentais para espectrometria de massas (DB-Wax; J&W Scientific, USA). <sup>b</sup> Confiabilidade da identificação – a, espectro de massas e tempo de retenção idêntico ao padrão; b, espectro de massas e Índice de Kovats em concordância com os dados da literatura; c, espectro de massas de acordo com a biblioteca NIST 98., ni = composto não identificado. <sup>c</sup> A - área média x10<sup>5</sup>. <sup>d</sup> DV = Desvio padrão. \* Compostos que não foram detectados em todas as repetições.

**Apêndice 4 - Compostos voláteis dos salames tipos Italiano e Milano do fabricante 1 (SPME).**

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	I <sup>b</sup>	SI - 1						SM - 1					
				L-1		L-2		L-3		L-1		L-2		L-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP
1	681	metanotiol	b	0,04	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,03	0,00	0,03	0,00	0,02	0,01
2	707	acetaldeído	b	0,81	0,12	0,48	0,05	0,43	0,07	1,20	0,20	0,42	0,03	0,60	0,11
3	752	dimetilsulfeto	b	0,11	0,05	0,10	0,02	0,14	0,02	0,14	0,05	0,19	0,04	0,12	0,08
5	814	2-metilpropanal	b	0,05	0,03	0,03	0,02	0,04	0,01	0,09	0,09	0,04	0,04	0,04	0,04
6	823	acetona	a	0,52	0,18	0,27	0,05	0,25	0,03	0,48	0,15	0,43	0,21	0,29	0,07
7	836	acetato de metila	b	0,05	0,01	0,06	0,01	--	--	0,11	0,02	0,07	0,03	0,07	0,02
8	879	2-metilfurano	b	0,09	0,04	0,08	0,01	0,02	0,01	0,19	0,04	--	--	--	--
9	882	butanal	b	0,44	0,10	0,27	0,05	0,63	0,14	0,22	0,06	0,16	0,03	0,11	0,05
10	899	acetato de etila	a	15,06	2,30	8,41	0,57	10,95	0,56	16,32	5,99	8,55	3,62	9,43	1,64
12	910	2-butanona	a	22,49	31,01	0,71	0,47	0,10	0,03	2,21	4,68	3,75	6,26	0,27	0,04
13	920	2-metilbutanal	b	0,16	0,16	0,10	0,05	0,13	0,08	0,38	0,07	0,16	0,06	0,12	0,05
14	925	3-metilbutanal	b	0,46	0,33	0,32	0,09	0,35	0,16	1,06	0,31	0,33	0,05	0,30	0,13
15	947	2-propanol	a	0,43	0,27	0,19	0,05	0,18	0,07	0,39	0,15	0,12	0,11	0,14	0,04
16	952	etanol	a	26,87	3,68	17,92	3,33	27,58	1,86	43,37	11,96	23,78	8,45	27,32	6,12
17	962	metilalilsulfeto	b	6,72	3,27	4,99	0,30	5,39	0,89	1,95	0,48	2,32	0,08	2,07	0,26
18	968	propanoato de etila	b	0,51	0,37	0,05	0,01	0,02	0,00	0,63	0,19	0,29	0,24	0,40	0,10
20	976	2-metilpropanoato de etila	b	0,26	0,11	--	--	--	--	0,48	0,24	0,20	--	--	--
21	986	acetato de propila	b	3,19	1,47	0,90	0,32	0,23	0,03	--	--	--	--	--	--
22	986	pentanal	b	--	--	--	--	--	--	6,56	2,63	0,38	0,11	0,46	0,33
23	994	2-pentanona	b	--	--	0,22	0,11	0,08	0,02	--	--	0,13	0,05	0,13	0,07
24	998	acetato de metilpropila	b	0,37	0,27	0,13	0,04	0,02	0,01	0,30	0,14	0,20	0,25	0,17	0,18
25	1012	acetonitrila	a	0,06	0,02	0,05	0,01	0,02	0,00	0,11	0,06	0,08	0,04	0,32	0,26
26	1025	$\alpha$ -pineno	a	0,25	0,03	0,12	0,02	0,13	0,01	0,13	0,07	0,15	0,04	0,11	0,03
27	1033	$\alpha$ -tujeno	b	1,35	0,18	0,52	0,10	0,43	0,03	1,17	0,20	0,55	0,22	0,53	0,26
28	1049	2-butanol	a	3,90	6,40	0,50	--	--	--	--	--	2,32	--	1,57	--
29	1052	butanoato de etila	a	9,35	1,58	4,23	0,59	5,39	0,56	12,01	4,19	5,33	1,65	5,38	1,42
31	1062	propanol	a	4,23	3,09	1,89	0,75	0,21	0,14	1,19	0,87	0,63	0,50	0,72	0,58
32	1067	2-metilbutanoato de etila	a	0,31	0,22	0,16	0,09	0,11	0,05	0,56	0,04	0,19	0,10	0,19	0,05
33	1077	2,3-pentanodiona	b	0,06	0,05	0,09	--	--	--	1,09	0,57	0,36	--	0,32	--
34	1084	3-metilbutirato de etila	a	1,42	0,30	0,44	0,03	0,43	0,10	2,97	0,80	0,61	0,34	0,71	0,15
35	1089	acetato de butila	b	0,12	0,01	0,09	0,09	--	--	0,32	0,15	0,14	--	0,59	--
36	1094	hexanal	a	1,61	0,76	0,64	0,22	0,69	0,27	74,50	36,62	1,24	0,19	0,99	0,29
37	1106	$\beta$ -pineno	a	0,44	0,07	0,21	0,02	0,21	0,02	0,19	0,10	0,26	0,11	0,22	0,06
38	1119	2-metilpropanol	b	0,09	0,02	0,04	0,00	0,05	0,01	0,05	0,01	0,03	0,01	0,12	0,10
39	1122	sabineno	b	2,06	0,31	0,60	0,04	0,48	0,02	0,58	0,13	0,51	0,08	0,48	0,04
42	1138	acetato de pentila	b	0,87	0,16	0,46	0,07	0,28	0,05	0,49	0,26	0,24	0,02	0,26	0,07
43	1140	p-xileno	b	--	--	0,18	0,13	0,07	--	--	--	0,04	0,04	0,04	0,02
44	1141	(E)2-pentenal	b	0,16	0,11	0,08	0,04	0,10	0,02	0,24	0,08	0,13	0,04	0,13	0,04
45	1148	2-pentanol	b	0,23	0,12	--	--	--	--	0,14	0,04	0,05	0,03	0,07	0,02
46	1146	m-xileno	b	0,24	0,08	0,22	0,01	0,19	0,08	0,28	0,03	0,32	0,15	0,31	0,13
47	1149	3-careno	b	2,44	0,30	1,01	0,06	1,10	0,07	1,04	0,28	0,99	0,26	0,99	0,07
48	1156	dialilsulfeto	b	1,15	0,36	0,89	0,05	0,71	0,08	0,48	0,21	0,26	0,11	0,29	0,07
49	1164	$\alpha$ -felandreno	b	0,28	0,28	--	--	--	--	0,25	0,11	0,14	0,08	0,14	0,04
50	1169	butanol	a	0,42	0,16	0,23	0,03	0,20	0,01	--	--	0,06	0,01	0,10	0,07
51	1172	$\beta$ -mirreno	b	0,42	0,06	0,21	0,03	0,24	0,07	0,22	0,08	0,13	0,04	0,14	0,01
52	1178	$\alpha$ -terpineno	b	--	--	0,15	0,01	0,21	0,02	0,47	0,17	0,12	0,04	0,13	0,02
54	1189	ciclopentanona	b	0,05	0,02	0,05	0,01	0,06	0,01	--	--	0,08	0,04	0,06	0,01
55	1192	2-heptanona	b	0,37	0,19	0,21	0,03	0,08	0,02	0,27	0,14	0,24	--	0,13	0,06
56	1193	heptanal	b	0,19	0,08	0,11	0,03	0,11	0,04	2,10	0,97	0,19	0,02	0,15	0,06
57	1195	piridina + ciclohexanona	c	0,50	0,11	--	--	--	--	1,01	0,35	--	--	--	--
58	1197	limoneno	a	4,47	0,68	2,28	0,56	3,84	2,87	1,74	0,27	1,47	0,37	1,48	0,02
59	1202	eucaliptol	b	1,33	0,35	0,25	0,10	0,42	0,10	0,53	0,09	0,16	0,14	0,15	0,08
60	1205	$\beta$ -felandreno	b	1,68	0,25	0,55	0,02	0,63	0,05	0,65	0,12	0,42	0,13	0,38	0,03
61	1213	ni (terpeno)	-	0,67	0,14	0,11	0,02	0,10	0,03	0,28	0,12	0,06	0,03	0,06	0,02
62	1223	pirazina	b	0,36	0,06	0,04	0,01	0,02	0,02	--	--	--	--	--	--
63	1226	(E)2-hexenal	b	0,17	0,07	0,10	0,02	--	--	0,08	0,05	0,11	--	0,12	0,06
64	1229	3-metilbutanol	a	2,44	0,86	1,36	0,22	1,19	0,18	2,13	0,24	1,35	0,15	0,99	0,34
66	1247	hexanoato de etila	a	1,96	0,45	0,91	0,23	1,05	0,16	3,86	1,33	0,93	0,20	1,60	0,84
67	1249	$\gamma$ -terpineno	b	1,10	0,14	0,38	0,05	0,52	0,10	1,51	0,52	--	--	--	--
68	1264	estireno	b	0,08	0,02	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
69	1268	3-metil-3-buten-1-ol	b	0,47	0,12	0,18	0,02	0,17	0,02	0,17	0,10	--	--	--	--
70	1272	pentanol	a	0,19	0,03	0,07	0,01	0,07	0,02	1,99	1,06	0,07	0,01	0,05	0,01
71	1273	p-cimeno	b	1,10	0,20	0,60	0,10	0,66	0,12	0,67	0,10	0,47	0,09	0,52	0,05
72	1277	m-cimeno	b	1,77	0,27	0,35	0,07	0,37	0,08	0,82	0,29	0,29	0,06	0,35	0,11

Continua...

## Continuação da Apêndice 4.

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	I <sup>b</sup>	SI - 1						SM - 1					
				L-1		L-2		L-3		L-1		L-2		L-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP
73	1285	terpinoleno + metilalildisulfeto	b	1,07	0,41	0,60	0,13	0,70	0,15	0,40	0,19	0,21	0,04	0,21	0,03
74	1286	metilalildisulfeto	b	0,20	0,23	0,19	0,02	0,18	0,02	--	--	0,07	0,02	0,07	0,02
75	1293	acetoina (3-hidróxi-2-butanona)	a	1,36	0,71	1,81	0,93	0,78	0,35	1,95	0,64	0,90	0,35	1,00	0,30
76	1295	octanal	a	0,07	0,01	--	--	--	--	0,50	0,31	--	--	--	--
79	1306	1-hidróxi-2-propanona	c	0,02	0,01	0,08	0,01	0,03	0,02	0,09	0,03	0,19	0,14	0,27	0,10
80	1310	1-octen-3-ona	a	0,07	0,05	0,06	0,02	0,02	0,01	0,46	0,27	0,07	0,05	0,07	0,02
81	1331	(E)2-heptenal	b	0,26	0,06	0,11	0,05	0,04	0,04	3,00	1,51	0,04	0,00	0,06	0,04
82	1340	2,6-dimetil pirazina	b	0,05	0,02	--	--	--	--	3,31	0,26	--	--	--	--
83	1342	2-heptanol	a	--	--	--	--	--	--	0,62	--	0,40	0,02	0,34	0,08
84	1342	3-metil- 2-butenol	b	0,71	0,12	0,44	0,07	0,45	0,04	--	--	--	--	--	--
85	1360	lactato de etila	b	1,62	0,42	0,44	0,07	0,71	0,17	1,59	0,78	0,55	0,20	0,46	0,01
87	1374	2-metil 2-ciclopentenona	c	0,13	0,04	--	--	0,05	0,01	--	--	--	--	--	--
88	1374	hexanol	a	0,19	0,06	0,11	0,01	0,09	0,04	0,35	0,16	0,15	0,01	0,12	0,05
89	1382	1-hidróxi-2-butanona	c	0,71	0,38	0,57	0,06	0,21	0,04	0,02	0,00	0,05	0,04	0,06	0,03
90	1396	2-nonanona	b	0,03	0,02	--	--	--	--	0,05	0,02	--	--	--	--
91	1398	nonanal	a	0,12	0,04	0,08	0,02	0,13	0,05	0,26	0,10	0,06	0,01	0,04	0,01
92	1407	heptanonitrila	c	0,16	0,02	0,15	0,02	0,10	0,03	0,54	0,10	0,44	0,41	0,56	0,26
93	1437	(E)2-octenal	b	0,03	0,03	--	--	--	--	0,51	0,27	--	--	--	--
94	1448	octanoato de etila	a	0,79	0,09	0,38	0,06	0,41	0,07	1,07	0,30	0,28	0,04	0,44	0,17
95	1461	ácido acético	a	29,86	6,06	33,30	3,55	27,02	2,11	16,20	6,11	22,34	0,75	23,76	2,52
96	1471	1-octen-3-ol	b	--	--	--	--	--	--	2,04	1,23	--	--	--	--
97	1472	δ-elemento	b	--	--	0,22	0,03	0,28	0,04	0,46	0,07	0,22	0,07	0,23	0,01
98	1474	furfuraldeído	b	0,51	0,03	0,14	0,01	0,02	--	--	--	--	--	--	--
99	1475	heptanol	a	--	--	--	--	--	--	0,27	0,02	0,04	0,03	0,03	0,02
100	1481	ni (terpeno)	-	0,20	0,02	0,16	0,01	0,13	0,02	0,10	0,02	0,12	0,02	0,12	0,04
101	1486	dialildisulfeto	b	1,32	0,45	1,16	0,15	1,34	0,20	0,57	0,15	0,39	0,02	0,46	0,04
102	1488	copaeno	b	0,31	0,03	0,35	0,04	0,31	0,05	0,10	0,04	0,12	0,03	0,14	0,01
104	1501	2-etilhexanol	c	--	--	--	--	--	--	0,30	0,16	--	--	--	--
105	1509	benzofurano	c	--	--	--	--	0,03	0,01	0,10	0,05	0,08	0,09	0,05	0,03
106	1513	2-acetofurano	b	0,68	0,23	0,49	0,10	0,08	0,03	0,04	0,02	0,05	0,05	0,08	0,05
107	1523	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	c	0,12	0,02	0,14	0,01	0,02	0,00	--	--	--	--	--	--
108	1528	benzaldeído	a	0,43	0,06	0,50	0,02	0,09	0,06	0,41	0,13	--	--	0,11	0,00
109	1545	(E)2-nonenal	b	0,23	0,03	--	--	0,10	0,01	0,22	0,03	0,27	0,23	0,22	0,03
110	1548	2,3-dimetilciclopent-2-en-1-ona	c	0,04	0,02	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
111	1552	ácido propanóico	a	1,04	0,14	0,95	0,14	0,38	0,04	0,32	0,05	0,35	0,06	0,35	0,04
112	1564	(R,S)2,3-butanodiol	b	2,91	1,79	0,63	0,49	0,41	0,13	6,04	2,00	0,33	0,19	0,84	0,22
113	1568	linalol	a	0,87	0,12	0,60	0,15	0,54	0,03	--	--	0,38	0,11	0,80	0,46
114	1578	octanol	a	0,50	0,07	0,31	0,13	0,36	0,16	0,86	--	0,34	0,18	0,55	0,15
115	1577	isocariofileno	b	0,34	0,06	0,18	0,06	0,17	0,01	0,47	0,36	0,13	0,10	0,20	0,04
117	1584	ácido 2-metilpropanóico	b	1,36	0,07	0,39	0,13	0,32	0,02	1,40	0,15	0,30	0,12	0,38	0,05
118	1588	2-propionilfurano	b	0,11	0,02	0,12	0,07	0,09	0,01	--	--	0,05	0,04	0,08	0,06
119	1597	β-cariofileno	b	1,90	0,39	0,39	0,45	0,60	--	1,55	0,30	--	--	0,54	--
120	1600	(R,R)2,3-butanodiol	b	5,11	0,43	4,25	0,30	4,30	0,40	3,23	0,89	3,14	1,42	3,86	0,50
123	1622	γ-valerolactona	a	1,68	0,19	1,18	0,04	1,32	0,14	1,06	0,30	1,22	0,43	1,37	0,15
124	1638	butirolactona	a	7,49	5,80	1,88	0,66	1,34	0,57	34,79	12,51	12,41	10,09	15,22	8,90
126	1644	ácido butanóico	a	16,48	1,52	13,41	0,76	11,89	1,67	12,20	1,16	13,31	2,57	13,66	1,56
128	1652	decanoato de etila	b	0,06	0,01	0,04	0,02	0,06	0,01	0,32	0,17	0,04	0,00	0,09	0,05
129	1661	acetofenona	b	0,15	0,10	0,03	--	0,04	0,03	0,16	0,05	0,04	0,04	0,07	0,02
130	1674	α-humuleno	b	0,26	0,12	0,23	0,05	0,08	0,05	0,08	0,05	0,18	0,25	0,10	0,03
132	1681	2-furanometanol	b	2,33	0,30	2,11	0,27	0,22	0,03	0,33	0,12	0,38	0,43	0,35	0,19
133	1687	ácido 3-metilbutanóico + ácido 2-metilbutanóico	a	3,79	0,71	2,42	0,68	1,38	0,37	4,30	0,61	1,77	0,31	1,99	0,34
135	1699	3-furanometanol	c	0,07	0,02	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
137	1712	α-terpineol	a	0,13	0,01	0,11	0,02	0,11	0,02	0,12	0,03	0,07	0,01	0,07	0,01
139	1731	3-metil-2(5H)-furanona	c	0,16	0,02	0,14	0,01	0,12	0,02	--	--	--	--	--	--
140	1736	metionol	b	0,29	0,03	0,27	0,00	0,07	0,01	0,06	0,04	0,07	0,06	0,10	0,04
142	1756	ácido pentanóico	a	0,27	0,02	0,23	0,01	0,18	0,02	0,19	0,02	0,17	0,01	0,17	0,01
144	1782	3(2H)-piridazinona	c	--	--	0,06	0,05	0,03	0,01	0,06	0,01	0,03	0,00	0,02	0,01
145	1814	2-hidroxi-3-metil-2-ciclopentenona	c	0,84	0,72	0,08	0,01	0,01	0,00	--	--	0,02	0,01	0,02	0,01
146	1850	3-metil-1,2-ciclopentanodiona	c	0,48	0,14	0,38	0,09	0,03	0,01	0,05	0,05	0,08	0,13	0,03	0,04
147	1865	ácido hexanóico	a	6,44	0,34	4,96	0,20	4,13	0,57	5,87	0,50	4,72	1,48	5,55	1,32
148	1879	p-guaiacol	b	2,85	0,42	2,63	0,19	0,29	0,08	0,05	0,03	0,23	0,29	0,37	0,25
149	1897	álcool benzílico	a	0,05	0,01	0,05	0,01	0,03	0,00	0,04	0,01	0,03	0,01	0,02	0,00
151	1922	dimetilsulfone	c	0,09	0,06	0,04	0,00	0,01	--	--	--	--	--	--	--
152	1929	2,6-xilenol	b	0,11	0,03	0,05	0,00	0,04	0,02	--	--	--	--	--	--

Continua...

## Continuação da Apêndice 4.

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	I <sup>b</sup>	SI - 1						SM - 1					
				L-1		L-2		L-3		L-1		L-2		L-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP
153	1934	álcool feniletílico	a	0,23	0,04	0,21	0,04	0,13	0,03	0,12	0,02	0,17	0,10	0,16	0,04
155	1973	ácido heptanóico	a	0,08	0,01	0,06	0,00	0,04	0,00	0,10	0,01	0,05	0,01	0,06	0,01
156	1976	p-cresol	c	1,16	0,13	1,09	0,11	0,12	0,07	0,03	0,01	0,06	0,07	0,10	0,06
157	2026	o-cresol + fenol	b	0,91	0,17	0,65	0,03	0,23	0,03	0,06	0,02	0,09	0,07	0,12	0,05
160	2051	1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno	c	0,14	0,02	0,14	0,02	0,03	0,02	--	--	0,01	0,01	0,05	0,03
161	2080	ácido octanóico	a	0,91	0,08	0,93	0,05	0,78	0,08	0,85	0,10	0,71	0,21	1,02	0,27
164	2104	p-cresol	b	0,34	0,06	0,24	0,02	0,12	0,02	0,07	0,02	0,06	0,02	0,07	0,02
165	2112	m-cresol	b	0,26	0,04	0,19	0,01	0,08	0,01	0,06	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01
168	2189	eugenol	b	0,14	0,03	0,23	0,04	0,21	0,04	0,02	0,01	0,03	0,01	0,07	0,01
169	2198	??-xilenol	-	0,04	0,01	--	--	--	--	0,02	0,01	--	--	--	--
171	2220	??-xilenol	-	0,11	0,06	0,14	0,06	0,10	0,06	--	--	0,04	0,02	0,08	0,04
173	2295	ácido decanóico	b	0,34	0,05	0,48	0,03	0,42	0,08	0,32	0,07	0,32	0,13	0,45	0,09
175	2464	ácido benzóico	b	--	--	0,10	0,08	0,07	0,03	--	--	0,07	0,03	0,09	0,04

<sup>a</sup> IK-EM - Índices de Kovats experimentais para espectrometria de massas (DB-Wax; J&W Scientific, USA). <sup>b</sup> Confiabilidade da identificação - a, espectro de massas e tempo de retenção idêntico ao padrão; b, espectro de massas e índice de Kovats em concordância com os dados da literatura; c, espectro de massas de acordo com a biblioteca NIST 98., ni = composto não identificado. <sup>c</sup> A - área média x10<sup>5</sup>. <sup>d</sup> DV = Desvio padrão. \* Compostos que foram não foram detectados em todas as repetições.

## Apêndice 5 - Compostos voláteis dos salames tipos Italiano e Milano do fabricante 2 (SPME).

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	I <sup>b</sup>	SI - 2						SM - 2					
				L-1		L-2		L-3		L-1		L-2		L-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP
1	681	metanotiol	b	0,03	0,01	0,06	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01	0,02	0,00	0,06	0,02
2	707	acetaldeído	b	1,02	0,31	0,82	0,34	1,07	0,10	0,52	0,04	0,60	0,03	0,37	0,03
3	752	dimetilsulfeto	b	0,07	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	0,19	0,16	0,04	0,00	0,04	0,01
4	801	propanal	b	1,18	0,56	0,21	0,14	1,50	0,13	1,79	0,43	0,58	0,19	0,26	0,16
5	814	2-metilpropanal	b	0,14	0,03	0,04	0,00	0,01	0,00	0,04	0,02	0,06	0,01	0,06	0,02
6	823	acetona	a	0,43	0,19	0,52	0,15	0,26	0,05	0,32	0,33	0,37	0,09	0,13	0,03
7	836	acetato de metila	b	0,04	0,02	0,03	0,01	0,04	0,01	0,03	0,02	0,05	0,00	0,02	0,01
8	879	2-metilfurano	b	0,19	0,07	0,06	0,02	0,06	0,01	0,33	0,11	0,21	0,01	0,31	0,08
9	882	butanal	b	0,26	0,12	0,04	0,02	0,07	0,03	0,26	0,07	0,06	0,02	--	--
10	899	acetato de etila	a	14,68	3,37	20,21	10,05	30,27	2,22	3,45	1,43	6,92	2,07	6,60	2,94
12	910	2-butanona	a	0,43	0,48	0,51	0,41	0,08	0,02	0,07	0,03	0,42	0,41	0,05	0,01
13	920	2-metilbutanal	b	0,47	0,07	0,14	0,03	0,04	0,00	0,17	0,02	0,18	0,01	0,10	0,02
14	925	3-metilbutanal	b	2,01	0,61	0,48	0,08	0,15	0,02	0,73	0,12	0,57	0,03	0,84	0,26
15	947	2-propanol	a	0,53	0,14	0,25	0,19	0,13	0,07	1,04	0,20	0,48	0,16	0,62	0,09
16	952	etanol	a	34,53	8,57	57,93	36,33	65,73	5,25	9,02	1,45	19,59	6,13	19,03	3,10
17	962	metilalilsulfeto	b	7,44	1,28	5,82	1,57	3,69	0,66	3,60	0,39	5,41	0,52	7,03	1,91
18	968	propanoato de etila	b	0,22	0,26	0,99	0,35	0,95	0,05	0,02	0,02	0,02	0,00	0,03	--
20	976	2-metilpropanoato de etila	b	0,30	0,09	0,49	0,24	0,48	0,05	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01
22	986	pentanal	b	8,26	3,49	2,45	0,60	2,98	0,92	6,00	1,13	1,71	0,20	0,45	0,05
23	994	2-pentanona	b	--	--	0,37	--	--	--	--	--	--	--	0,15	0,02
25	1012	acetonitrila	a	0,06	0,01	0,09	0,02	0,02	0,01	0,11	0,09	0,06	0,01	0,04	0,01
26	1025	$\alpha$ -pineno	a	0,84	0,03	0,72	0,04	0,62	0,07	0,86	0,08	0,67	0,01	0,84	0,11
27	1033	$\alpha$ -tujeno	b	5,07	0,40	1,88	0,19	0,87	0,13	4,28	0,33	0,99	0,06	1,75	0,03
29	1052	butanoato de etila	a	9,74	1,09	11,26	6,60	13,30	0,41	13,59	2,64	3,05	0,63	4,11	0,43
31	1062	propanol	a	0,22	0,29	0,37	0,30	0,07	0,00	0,47	0,24	1,93	0,56	0,27	0,25
32	1067	2-metilbutanoato de etila	a	0,86	0,27	0,21	0,06	0,07	0,02	0,05	0,05	0,06	0,07	0,15	0,08
33	1077	2,3-pentanodiona	b	1,15	0,63	0,01	0,00	0,12	0,07	1,42	0,67	0,10	0,06	--	--
34	1084	3-metilbutirato de etila	a	3,36	0,37	0,77	0,38	0,34	0,07	0,22	0,07	0,19	0,05	0,38	0,17
35	1089	acetato de butila	b	--	--	0,04	0,00	0,05	0,01	0,11	0,08	0,02	0,01	0,02	0,01
36	1094	hexanal	a	69,97	35,89	2,37	0,44	19,78	7,74	64,49	19,78	6,72	3,37	2,25	0,48
37	1106	$\beta$ -pineno	a	1,08	0,21	1,41	0,12	0,99	0,04	0,84	0,09	0,94	0,05	1,24	0,10
38	1119	2-metilpropanol	b	0,31	0,26	0,33	0,13	0,04	0,02	0,05	0,01	--	--	--	--
39	1122	sabineno	b	13,53	1,10	6,10	1,05	2,45	0,42	10,81	0,66	2,99	0,12	5,08	0,44
40	1132	etilbenzeno	b	0,47	0,10	0,23	0,07	0,05	0,00	2,21	1,16	0,38	0,11	0,21	0,00
42	1138	acetato de pentila	b	0,76	0,22	0,34	0,07	0,17	0,00	0,47	0,04	0,23	0,06	0,12	0,04
43	1140	p-xileno	b	0,51	0,15	--	--	--	--	1,41	0,28	0,28	0,23	0,13	0,04
44	1141	(E)2-pentenal	b	--	--	0,16	0,06	0,10	0,03	--	--	0,24	0,01	0,06	0,04
45	1148	2-pentanol	b	0,53	0,13	0,58	0,08	0,31	0,06	0,47	0,13	0,10	--	0,09	0,00
46	1146	m-xileno	b	0,50	0,13	--	--	--	--	1,45	0,65	0,45	0,08	--	--
47	1149	3-careno	b	3,88	0,16	1,74	0,43	10,74	0,56	3,18	0,40	7,01	0,18	11,14	0,70
48	1156	dialilsulfeto	b	0,94	0,11	0,37	0,03	0,29	0,01	0,85	0,26	0,40	0,03	0,43	0,13
49	1164	$\alpha$ -felandreno	b	0,48	0,19	0,53	0,13	3,03	0,33	0,34	0,13	1,26	0,17	1,58	0,30
51	1172	$\beta$ -mirreno	b	2,04	0,25	3,28	0,24	6,60	0,90	1,76	0,14	4,80	0,11	4,42	0,89
52	1178	$\alpha$ -terpineno	b	1,11	0,60	0,81	0,10	1,27	0,12	0,96	0,17	0,58	0,05	0,85	0,22
53	1182	o-xileno	b	0,20	0,09	0,10	0,04	0,12	0,02	0,10	0,09	0,16	0,03	0,12	0,06
54	1189	ciclopentanona	b	0,19	0,06	--	--	--	--	0,33	0,19	--	--	--	--
55	1192	2-heptanona	b	0,57	0,16	0,48	0,02	0,35	--	1,54	0,35	0,33	0,07	0,28	0,17
56	1193	heptanal	b	3,83	1,98	0,32	0,11	1,22	0,42	2,80	0,84	0,38	0,16	0,24	0,02
57	1195	piridina + ciclohexanona	c	1,38	0,87	0,24	--	0,48	0,02	1,21	0,28	--	--	--	--
58	1197	limoneno	a	14,85	1,56	30,15	3,68	34,51	3,84	13,61	1,10	31,51	0,92	27,26	4,59
59	1202	eucaliptol	b	5,43	0,93	3,47	1,19	4,75	0,91	4,47	0,24	1,65	0,57	3,17	1,57
60	1205	$\beta$ -felandreno	b	5,45	1,37	5,08	0,44	3,89	0,49	4,09	0,23	3,12	0,27	4,18	0,49
61	1213	ni (terpeno)	-	3,68	0,44	1,77	0,40	2,46	0,44	2,94	0,39	0,46	0,03	1,41	0,62
63	1226	(E)2-hexenal	b	0,10	0,05	--	--	--	--	0,55	0,09	0,07	0,01	0,08	0,01
64	1229	3-metilbutanol	a	5,65	3,09	1,96	0,49	0,78	0,02	2,43	0,32	0,76	0,03	1,20	0,10
66	1247	hexanoato de etila	a	2,43	0,57	3,90	3,15	8,47	1,25	8,34	0,89	1,06	0,32	0,60	0,08
67	1249	$\gamma$ -terpineno	b	1,83	0,60	2,41	1,07	2,63	0,45	2,62	0,19	0,88	0,01	0,96	0,02
68	1264	estireno	b	--	--	--	--	--	--	--	--	0,12	0,02	0,08	0,01
69	1268	3-metil-3-buten-1-ol	b	0,21	0,04	0,16	0,07	0,14	0,02	0,27	0,06	0,23	0,08	0,13	0,01
70	1272	pentanol	a	2,26	1,13	0,13	0,03	0,51	0,15	1,87	0,61	0,22	0,06	0,14	0,01
71	1273	p-cimeno	b	2,22	0,32	2,18	0,35	3,70	1,48	1,81	0,14	2,26	0,05	3,29	0,22
72	1277	m-cimeno	b	4,82	0,68	1,51	0,10	1,55	0,35	3,57	0,28	0,57	0,06	1,71	0,33
73	1285	terpinoleno + metilalildisulfeto	b	1,39	0,15	0,70	0,16	1,34	0,25	1,05	0,06	0,88	0,10	1,09	0,22
75	1293	acetoina (3-hidrôxi-2-butanona)	a	1,37	0,28	1,47	0,81	1,32	0,14	0,81	0,09	0,30	0,08	0,46	0,06

Continua...

## Continuação da Apêndice 5.

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	I <sup>b</sup>	SI - 2						SM - 2					
				L-1		L-2		L-3		L-1		L-2		L-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP
76	1295	octanal	a	0,71	0,25	--	--	--	--	0,62	0,23	--	--	--	--
77	1303	hexanonitrila	c	0,11	0,02	--	--	--	--	0,07	0,02	--	--	--	--
79	1306	1-hidróxi-2-propanona	c	0,10	0,04	0,14	0,04	0,10	0,03	0,10	0,02	0,17	0,02	0,07	0,01
80	1310	1-octen-3-ona	a	0,50	0,28	0,07	0,02	0,09	0,04	0,52	0,22	0,13	0,04	0,05	0,01
81	1331	(E)2-heptenal	b	3,35	1,85	0,04	0,02	0,72	0,32	5,03	2,03	0,35	0,22	0,04	0,01
82	1340	2,6-dimetilpirazina	b	2,29	1,50	--	--	--	--	3,16	1,06	0,11	0,07	--	--
83	1342	2-heptanol	a	1,22	0,02	0,41	0,14	0,53	0,12	--	--	0,37	0,16	0,27	0,06
85	1360	lactato de etila	b	0,72	0,24	1,02	0,70	2,06	0,30	0,54	0,17	0,28	0,06	0,25	0,07
88	1374	hexanol	a	0,44	0,20	0,25	0,17	0,98	0,30	0,40	0,07	0,18	0,03	0,17	0,03
89	1382	1-hidróxi-2-butanona	c	0,07	0,02	0,06	0,01	0,09	0,00	0,10	0,01	0,08	0,01	0,08	0,00
90	1396	2-nonanona	b	0,06	0,02	0,08	0,00	0,09	0,01	0,17	0,02	0,08	0,01	0,07	0,01
91	1398	nonanal	a	0,32	0,13	0,28	0,01	0,19	0,05	0,31	0,10	0,07	0,02	0,13	0,05
92	1407	heptanonitrila	c	0,49	0,12	0,31	0,20	0,15	0,03	0,50	0,11	0,34	0,05	0,13	0,04
93	1437	(E)2-octenal	b	0,48	0,24	0,04	0,02	0,19	0,03	0,64	0,27	0,07	0,04	0,08	0,03
94	1448	octanoato de etila	a	1,09	0,20	1,36	0,56	2,32	0,32	1,73	0,14	0,68	0,01	0,77	0,16
95	1461	ácido acético	a	20,03	12,50	17,44	13,64	25,88	0,62	17,24	4,20	25,47	2,99	22,48	8,40
96	1471	1-octen-3-ol	b	1,70	0,96	0,04	--	0,28	0,06	2,24	1,11	0,09	--	0,06	0,01
97	1472	δ-elemeno	b	0,43	0,12	0,10	0,02	0,23	0,03	0,46	0,19	0,23	0,01	0,14	0,02
99	1475	heptanol	a	0,35	0,10	0,06	0,02	0,08	0,01	0,49	0,15	0,05	0,01	0,05	0,01
100	1481	ni (terpeno)	-	0,23	0,01	0,24	0,04	0,09	0,00	0,23	0,03	0,12	0,01	0,17	0,02
101	1486	dialildisulfeto	b	0,32	0,08	0,19	0,04	0,22	0,05	0,71	0,04	0,65	0,01	0,43	0,26
102	1488	copaeno	b	0,21	0,04	1,10	0,03	0,16	0,02	0,26	0,04	0,40	0,04	0,13	0,03
103	1498	2,4-heptadienal	b	0,21	0,08	--	--	0,07	0,00	0,20	0,04	0,03	0,01	0,04	0,00
104	1501	2-etilhexanol	c	0,46	0,26	0,02	0,01	0,03	0,00	0,58	0,24	0,02	0,00	0,01	0,01
105	1509	benzofurano	c	0,33	0,17	--	--	--	--	0,16	0,03	0,17	0,01	0,12	0,02
107	1523	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	c	0,04	0,03	0,02	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00
108	1528	benzaldeído	a	0,86	0,27	0,68	0,15	0,46	0,03	0,65	0,22	0,26	0,03	0,30	0,04
109	1545	(E)2-nonenal	b	0,28	0,14	0,05	0,01	0,08	0,03	0,24	0,09	0,03	0,01	0,02	0,00
111	1552	ácido propanóico	a	0,42	0,06	0,33	0,09	0,31	0,02	0,59	0,08	0,46	0,08	0,54	0,05
112	1564	(R,S)2,3-butanodiol	b	1,08	0,39	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
113	1568	linalol	a	2,31	0,27	2,13	0,22	2,89	0,34	1,66	0,12	1,51	0,07	1,68	0,04
114	1578	octanol	a	0,66	0,21	0,29	0,12	--	--	0,28	0,07	0,02	0,00	0,17	0,04
115	1577	isocariofileno	b	0,36	0,12	0,18	0,04	0,04	0,01	0,37	0,08	0,03	0,01	0,12	0,02
117	1584	ácido 2-metilpropanóico	b	1,26	0,47	0,24	0,12	0,08	0,00	1,01	0,20	--	--	0,23	0,04
118	1588	2-propionilfurano	b	0,05	0,05	0,06	0,02	--	--	0,04	0,04	--	--	0,06	0,01
119	1597	β-cariofileno	b	1,46	0,16	0,20	0,10	0,71	0,06	0,56	0,24	0,08	0,02	0,06	0,02
120	1600	(R,R)2,3-butanodiol	b	4,47	0,32	3,70	0,05	4,42	0,57	4,56	0,43	4,89	0,21	3,54	0,37
121	1612	benzonitrila	c	0,13	0,05	--	--	--	--	0,05	0,05	--	--	--	--
122	1618	4-terpineol	b	1,28	0,06	1,59	0,13	0,98	0,13	1,13	0,09	1,05	0,04	1,01	0,04
124	1638	butirolactona	a	0,16	0,06	0,04	0,00	0,06	0,01	0,14	0,04	0,03	0,01	0,02	0,01
126	1644	ácido butanóico	a	7,38	0,98	8,73	1,11	10,85	2,27	63,61	1,02	11,68	0,79	10,93	0,88
128	1652	decanoato de etila	b	0,09	0,03	0,19	0,14	0,58	0,05	0,16	0,03	0,07	0,01	0,03	0,01
129	1661	acetofenona	b	0,16	0,04	0,08	0,07	0,19	0,05	0,06	0,03	0,07	0,00	0,03	0,02
130	1674	α-humuleno	b	0,12	0,04	0,10	0,05	0,14	0,02	0,10	0,02	0,08	0,01	0,08	0,04
131	1681	benzoato de etila	a	0,27	0,05	0,53	0,11	0,95	0,10	0,39	0,05	0,26	0,10	0,30	0,07
132	1681	2-furanometanol	b	--	--	0,66	0,22	0,77	0,11	0,26	0,02	0,10	0,08	--	--
133	1687	ácido 3-metilbutanóico + ácido 2-metilbutanóico	a	5,99	1,84	1,73	1,45	0,54	0,09	1,08	0,37	1,48	0,07	2,41	0,59
137	1712	α-terpineol	a	0,13	0,03	0,13	0,01	0,12	0,02	0,16	0,04	0,08	0,00	0,09	0,01
140	1736	metionol	b	0,08	0,01	0,21	0,04	0,10	0,02	0,08	0,01	0,12	0,02	0,07	0,01
142	1756	ácido pentanóico	a	0,35	0,05	0,48	0,06	0,47	0,07	1,00	0,07	0,43	0,07	0,46	0,04
147	1865	ácido hexanóico	a	4,28	0,44	4,28	0,24	6,36	1,90	43,94	2,47	5,33	0,48	4,34	0,72
148	1879	p-guaiacol	b	0,13	0,08	0,37	0,13	0,31	0,04	0,06	0,04	0,17	0,01	0,20	0,09
149	1897	álcool benzílico	a	0,53	0,58	2,30	2,00	0,72	0,06	0,04	0,00	0,03	0,00	0,33	0,00
151	1922	dimetilsulfone	c	0,16	0,02	0,03	0,00	0,04	0,00	0,11	0,01	0,04	0,00	0,04	0,01
153	1934	álcool fenilético	a	0,14	0,04	0,19	0,04	0,07	0,01	0,55	0,06	0,15	0,03	0,15	0,02
155	1973	ácido heptanóico	a	0,13	0,02	0,08	0,01	0,08	0,01	0,43	0,03	0,07	0,01	0,07	0,01
156	1976	p-cresol	c	0,05	0,03	0,13	0,04	0,09	0,01	0,03	0,02	0,11	0,01	0,10	0,05
157	2026	o-cresol + fenol	b	0,16	0,04	0,14	0,03	0,22	0,04	0,16	0,01	0,19	0,02	0,16	0,06
161	2080	ácido octanóico	a	0,68	0,07	0,68	0,08	0,88	0,21	5,58	0,35	0,96	0,10	0,61	0,18
164	2104	p-cresol	b	0,10	0,02	0,13	0,01	0,12	0,02	0,08	0,02	0,15	0,01	0,10	0,03
165	2112	m-cresol	b	0,10	0,01	0,11	0,01	0,06	0,01	0,13	0,05	0,11	0,00	0,07	0,02
167	2188	ácido nonanóico	a	0,05	0,01	0,05	0,01	0,04	0,01	0,18	0,13	0,04	0,00	0,04	0,00
171	2220	??-xilenol	-	0,10	0,02	0,06	0,01	0,08	0,03	--	--	0,04	0,00	0,03	0,03
173	2295	ácido decanóico	b	0,27	0,02	0,30	0,04	0,37	0,07	1,10	0,13	0,46	0,02	0,23	0,08

Continua...

Continuação da Apêndice 5.

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	I <sup>b</sup>	SI - 2						SM - 2					
				L-1		L-2		L-3		L-1		L-2		L-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP
175	2464	ácido benzóico	b	--	--	0,09	0,03	0,09	0,06	--	--	0,16	0,03	0,09	0,05

<sup>a</sup> IK-EM - Índices de Kovats experimentais para espectrometria de massas (DB-Wax; J&W Scientific, USA). <sup>b</sup> Confiabilidade da identificação – a, espectro de massas e tempo de retenção idêntico ao padrão; b, espectro de massas e Índice de Kovats em concordância com os dados da literatura; c, espectro de massas de acordo com a biblioteca NIST 98., ni = composto não identificado. <sup>c</sup> A - área média x10<sup>5</sup>. <sup>d</sup> DV = Desvio padrão. \* Compostos que foram não foram detectados em todas as repetições.

**Apêndice 6 - Compostos voláteis dos salames tipos Italiano e Milano do fabricante 3 (SPME).**

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	I <sup>b</sup>	SI - 3						SM - 3					
				L-1		L-2		L-3		L-1		L-2		L-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP
1	681	metanotiol	b	0,04	0,00	0,06	0,02	0,04	0,02	0,07	0,02	0,08	0,02	0,06	0,03
2	707	acetaldeído	b	0,50	0,09	0,26	0,13	0,26	0,05	0,63	0,23	0,51	0,18	0,37	0,11
3	752	dimetilsulfeto	b	0,15	0,01	0,05	0,01	0,05	0,00	0,31	0,08	0,07	0,04	0,07	0,02
5	814	2-metilpropanal	b	0,09	0,08	--	--	--	--	0,22	0,04	--	--	--	--
6	823	acetona	a	0,49	0,21	0,48	0,12	0,31	0,03	1,21	0,35	0,90	0,08	1,17	0,54
7	836	acetato de metila	b	0,19	0,02	0,10	0,03	0,10	0,01	0,15	0,04	0,17	0,03	0,12	0,02
8	879	2-metilfurano	b	0,64	0,22	0,56	0,02	0,43	0,02	0,94	0,24	0,56	0,16	0,42	0,07
10	899	acetato de etila	a	1,72	0,96	0,79	0,77	0,64	0,19	3,39	3,39	3,39	3,74	0,42	0,33
11	905	3-metilfurano	b	0,17	0,14	0,19	0,03	0,15	0,02	0,28	0,05	0,23	0,03	0,18	0,02
12	910	2-butanona	a	7,00	5,93	2,85	2,55	6,87	1,07	1,09	0,39	0,81	0,20	0,84	0,33
13	920	2-metilbutanal	b	0,07	0,05	0,02	0,01	0,01	0,00	0,30	0,09	0,16	0,01	0,15	0,04
14	925	3-metilbutanal	b	0,34	0,15	0,09	0,04	0,05	0,01	1,12	0,29	0,33	0,05	0,32	0,07
15	947	2-propanol	a	1,02	0,68	0,60	0,21	0,31	0,01	0,86	0,32	0,40	0,16	0,49	0,18
16	952	etanol	a	6,59	4,13	3,17	1,78	3,79	0,96	12,89	12,87	10,54	11,54	2,74	2,04
17	962	metilalilsulfeto	b	1,41	0,55	1,46	0,16	1,06	0,15	0,24	0,07	0,23	0,12	0,17	0,05
18	968	propanoato de etila	b	3,20	2,91	0,29	0,09	0,21	0,04	0,26	0,18	0,34	0,26	0,08	0,03
19	976	2,4-dimetilfurano	c	0,07	0,02	0,21	0,08	0,21	0,02	0,19	0,10	0,11	0,02	0,07	0,03
21	986	acetato de propila	b	4,66	1,55	1,47	0,62	1,44	0,34	--	--	--	--	--	--
22	986	pentanal	b	--	--	--	--	--	--	1,62	0,29	0,95	0,17	0,77	0,12
23	994	2-pentanona	b	--	--	--	--	--	--	--	--	0,15	0,04	0,18	0,01
25	1012	acetoneitrila	a	--	--	0,04	0,01	0,04	0,01	0,03	0,03	0,07	0,03	0,04	0,01
26	1025	$\alpha$ -pineno	a	0,97	0,22	0,60	0,05	0,60	0,00	0,29	0,06	0,07	0,00	0,12	0,01
27	1033	$\alpha$ -tujeno	b	4,16	0,66	1,16	0,03	1,02	0,25	1,26	0,06	0,77	0,17	0,84	0,17
28	1049	2-butanol	a	5,76	3,08	1,05	0,07	2,67	1,17	--	--	--	--	--	--
29	1052	butanoato de etila	a	2,94	0,36	1,28	0,30	1,69	--	1,99	0,46	1,81	1,03	1,31	0,11
30	1062	propanoato de propila	b	20,79	12,17	5,11	2,98	8,37	1,21	1,41	0,40	1,55	0,49	0,99	0,07
33	1077	2,3-pentanodiona	b	0,25	0,13	0,13	0,03	0,21	0,05	0,36	0,07	0,26	0,04	0,24	0,06
35	1089	acetato de butila	b	--	--	--	--	--	--	0,14	0,00	--	--	--	--
36	1094	hexanal	a	1,26	0,50	0,59	0,08	1,00	0,52	1,11	0,42	0,88	0,26	0,64	0,05
37	1106	$\beta$ -pineno	a	1,80	0,39	1,07	0,12	1,14	0,04	0,45	0,06	0,28	0,02	0,32	0,03
38	1119	2-metilpropanol	b	0,12	0,09	0,03	0,01	0,05	0,03	0,13	0,04	0,05	0,02	0,04	0,01
39	1122	sabineno	b	10,82	1,46	3,20	0,12	3,03	0,61	1,44	0,24	0,80	0,01	1,31	0,16
40	1132	etilbenzeno	b	0,60	0,57	0,14	0,05	0,18	0,03	0,30	0,19	0,28	0,22	0,16	0,01
41	1135	butanoato de propila	b	0,82	0,35	0,11	0,11	0,13	0,04	0,16	0,06	0,06	0,02	0,08	0,04
43	1140	p-xileno	b	0,30	0,32	0,08	0,02	0,10	0,02	0,15	0,08	0,12	0,07	0,07	0,00
45	1148	2-pentanol	b	0,16	0,11	0,11	0,05	0,13	0,04	0,14	0,02	0,08	0,01	0,09	0,02
46	1146	m-xileno	b	0,52	0,46	0,23	0,02	0,26	0,07	0,30	0,11	0,42	0,13	0,25	0,02
47	1149	3-careno	b	4,28	1,13	3,38	0,79	3,77	1,41	0,32	0,08	0,20	0,02	0,30	0,06
49	1164	$\alpha$ -felandreno	b	1,60	0,57	1,93	0,46	2,21	0,71	0,07	0,02	0,08	0,09	0,11	0,04
50	1169	butanol	a	--	--	--	--	--	--	0,08	0,02	0,19	0,04	0,19	0,08
51	1172	$\beta$ -mirceno	b	4,33	0,73	6,11	0,96	5,92	0,79	0,38	0,13	0,49	0,07	0,75	0,23
52	1178	$\alpha$ -terpineno	b	1,69	0,36	0,72	0,13	0,60	0,15	0,19	0,07	0,11	0,08	0,10	0,02
53	1182	o-xileno	b	1,22	0,21	0,91	0,07	0,78	0,15	0,25	0,13	0,18	0,10	0,29	0,10
54	1189	ciclopentanona	b	1,37	0,28	0,74	0,45	0,56	0,12	1,24	0,35	0,63	0,11	0,46	0,14
55	1192	2-heptanona	b	0,27	0,06	0,33	0,31	0,26	0,08	0,14	0,04	0,14	0,02	0,07	0,01
56	1193	heptanal	b	1,00	0,27	--	--	0,45	--	0,55	0,17	1,13	0,46	0,91	0,50
57	1195	piridina + ciclohexanona	c	0,74	0,14	--	--	--	--	0,39	0,09	--	--	--	--
58	1197	limoneno	a	35,23	5,77	37,34	2,08	36,12	3,05	3,08	1,17	4,35	0,47	5,02	0,79
59	1202	eucaliptol	b	11,19	2,39	2,61	0,80	2,07	0,54	1,21	0,25	0,49	0,12	0,55	0,10
60	1205	$\beta$ -felandreno	b	8,07	1,17	4,31	0,34	4,00	0,07	1,01	0,54	0,51	0,07	0,68	0,08
61	1213	ni (terpeno)	-	4,62	0,71	0,80	0,30	0,67	0,09	--	--	0,13	0,04	0,15	0,04
62	1223	pirazina	b	1,50	0,28	0,31	0,08	0,26	0,03	0,45	0,16	0,09	0,03	0,06	0,03
63	1226	(E)2-hexenal	b	1,26	0,28	--	--	--	--	0,43	0,08	--	--	--	--
64	1229	3-metilbutanol	a	0,84	0,18	0,47	0,07	0,40	0,04	0,98	0,32	0,76	0,39	0,42	0,16
65	1234	2-metilpiridina	b	0,48	0,11	0,21	0,06	0,18	0,04	0,14	0,03	0,31	0,20	0,29	0,15
66	1247	hexanoato de etila	a	0,13	0,03	--	--	--	--	0,10	0,11	--	--	--	--
67	1249	$\gamma$ -terpineno	b	0,63	0,10	0,66	0,04	0,54	0,02	0,27	0,12	0,37	0,08	0,54	0,13
68	1264	estireno	b	0,12	0,03	0,13	0,05	0,10	0,01	0,08	0,03	0,06	0,03	0,07	0,02
69	1268	3-metil-3-buten-1-ol	b	0,29	0,05	0,10	0,03	0,08	0,01	0,24	0,06	0,14	0,02	0,12	0,02
70	1272	pentanol	a	0,30	0,06	0,15	0,07	0,15	0,06	0,13	0,01	0,12	0,04	0,10	0,01
71	1273	p-cimeno	b	2,03	0,37	--	--	--	--	0,62	0,20	--	--	--	--
72	1277	m-cimeno	b	4,73	1,58	1,97	0,10	1,81	0,53	1,25	0,10	0,64	0,13	0,82	0,25
73	1285	terpinoleno + metilalildisulfeto	b	1,02	0,24	0,54	0,15	0,53	0,14	0,30	0,03	0,14	0,04	0,21	0,07
75	1293	acetoína (3-hidrôxi-2-butanona)	a	0,73	0,86	0,44	0,20	0,20	0,03	1,36	0,34	0,56	0,35	1,26	0,19

Continua...

## Continuação da Apêndice 6.

Nº	IK-EM <sup>a</sup>	Composto	i <sup>b</sup>	SI - 3						SM - 3					
				L-1		L-2		L-3		L-1		L-2		L-3	
				A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP
76	1295	octanal	a	0,11	0,06	0,10	--	0,15	0,10	--	--	0,09	0,06	--	--
78	1303	3-metilpiridina	b	0,22	0,05	0,14	0,04	0,12	0,01	0,10	0,02	0,24	0,11	0,18	0,06
79	1306	1-hidróxi -2-propanona	c	0,56	0,90	0,19	0,24	0,05	0,01	0,82	0,56	0,30	0,13	1,77	0,57
80	1310	1-octen-3-ona	a	0,13	0,03	0,07	0,01	0,06	0,01	0,05	0,01	0,12	0,06	0,11	0,03
81	1331	(E)2-heptenal	b	0,09	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,05	0,02	--	--	--	--
82	1340	2,6-dimetilpirazina	b	0,05	0,02	0,04	0,01	0,04	0,01	0,05	0,05	--	--	--	--
83	1342	2-heptanol	a	--	--	--	--	--	--	0,32	0,05	0,29	0,08	0,44	0,21
84	1342	3-metil-2-butenol	b	0,47	0,05	0,17	0,07	0,11	0,03	--	--	--	--	--	--
86	1360	2-ciclopenten-1-ona	c	0,42	0,19	0,12	0,11	0,06	0,01	0,94	0,98	0,54	0,51	0,09	0,07
87	1374	2-metil 2-ciclopentenona	c	1,03	0,24	0,86	0,05	0,79	0,01	0,90	0,13	0,82	0,36	0,46	0,08
88	1374	hexanol	a	0,18	0,04	0,16	0,01	0,16	0,06	0,09	0,04	0,06	0,02	0,08	0,03
89	1382	1-hidróxi 2-butanona	c	1,21	0,81	0,92	0,39	0,71	0,10	1,30	0,19	2,20	1,43	1,49	0,68
91	1398	nonanal	a	0,31	0,10	0,13	0,02	0,19	0,12	0,12	0,04	0,08	0,01	0,13	0,01
92	1407	heptanonitrila	c	0,05	0,01	0,05	0,02	0,07	0,03	0,04	0,01	0,06	0,03	0,04	0,01
93	1437	(E)2-octenal	b	0,35	0,08	0,12	0,05	0,10	0,02	0,08	0,01	0,13	0,06	0,08	0,04
95	1461	ácido acético	a	15,59	5,01	16,45	8,25	14,98	3,62	18,62	2,24	26,98	4,21	15,97	2,43
96	1471	1-octen-3-ol	b	0,24	0,11	0,23	0,03	0,27	0,11	--	--	0,01	0,00	0,01	0,00
98	1474	furfuraldeído	b	0,70	0,19	0,28	0,03	0,28	0,03	0,33	0,06	0,42	0,10	0,29	0,12
100	1481	ni (terpeno)	-	0,18	0,05	0,08	0,00	0,07	0,01	0,06	0,01	0,05	0,02	0,04	0,01
102	1488	copaeno	b	1,31	0,23	1,59	0,21	1,40	0,17	--	--	0,63	0,32	0,38	0,10
104	1501	2-etilhexanol	c	0,14	0,19	--	--	--	--	0,12	0,14	--	--	--	--
105	1509	benzofurano	c	0,26	0,11	0,18	0,02	0,15	0,01	0,15	0,02	0,20	0,09	0,11	0,02
106	1513	2-acetofurano	b	0,67	0,11	0,49	0,04	0,43	0,03	0,17	0,09	0,17	0,09	0,06	0,02
107	1523	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	c	1,33	0,82	1,33	0,28	1,06	0,25	1,39	0,33	2,49	1,44	1,51	0,73
108	1528	benzaldeído	a	0,02	0,02	0,08	0,10	0,10	0,04	0,01	0,00	--	--	--	--
110	1548	2,3-dimetilciclopent-2-en-1-ona	c	3,61	0,55	3,01	0,61	2,80	0,24	2,38	0,37	4,16	2,09	2,59	0,85
111	1552	ácido propanóico	a	21,58	11,61	3,06	1,95	2,37	0,20	2,16	0,59	3,80	1,03	1,83	0,62
112	1564	(R,S)2,3-butanodiol	b	1,22	0,80	1,55	0,21	1,31	0,11	1,33	0,16	2,21	1,07	1,25	0,40
113	1568	linalol	a	15,18	0,91	14,80	0,32	12,74	0,42	23,36	2,95	21,45	1,79	21,79	2,62
114	1578	octanol	a	0,25	0,03	0,15	0,02	0,14	0,01	0,25	0,04	0,22	0,06	0,15	0,03
115	1577	isocariofileno	b	0,22	0,14	0,06	0,02	0,08	0,01	0,10	0,02	0,05	0,01	0,09	0,01
116	1581	acetato de bornila	b	0,12	0,04	0,18	0,11	0,12	0,02	0,05	0,01	0,06	--	0,03	0,01
117	1584	ácido 2-metilpropanóico	b	0,60	0,11	0,18	0,08	0,17	0,00	0,56	0,02	0,36	0,02	0,19	0,04
118	1588	2-propionilfurano	b	--	--	0,21	0,02	0,19	0,03	0,19	0,02	0,28	0,14	0,14	0,05
119	1597	β-cariofileno	b	0,96	0,15	0,12	--	0,12	0,03	1,12	0,35	--	--	--	--
120	1600	(R,R)2,3-butanodiol	b	--	--	--	--	--	--	0,40	0,08	1,07	0,23	0,71	0,09
121	1612	benzonitrila	c	0,24	0,01	0,07	0,05	0,01	0,00	0,37	0,16	0,10	0,06	0,08	0,02
122	1618	4-terpineol	b	1,01	0,11	1,06	0,06	0,84	0,05	0,88	0,04	1,11	0,31	0,90	0,08
124	1638	butirolactona	a	0,29	0,08	0,26	0,04	0,21	0,03	0,27	0,04	0,38	0,19	0,22	0,06
125	1640	3-etilciclopent-2-en-1-ona	c	0,08	0,02	0,16	0,01	0,13	0,01	0,08	0,02	0,18	0,11	0,11	0,05
126	1644	ácido butanóico	a	8,05	4,82	3,90	1,49	3,40	0,80	5,03	0,68	7,25	1,42	5,99	2,11
127	1651	benzoacetaldeído	b	5,16	2,05	2,42	0,83	1,92	0,50	2,88	0,48	5,75	1,89	3,67	1,39
129	1661	acetofenona	b	1,20	0,17	0,92	0,12	0,82	0,06	0,87	0,12	1,29	0,62	0,78	0,22
130	1674	α-humuleno	b	0,19	0,13	0,12	0,01	0,12	0,01	--	--	0,10	0,04	0,06	0,00
132	1681	2-furanometanol	b	8,51	2,40	5,26	1,01	4,71	1,01	4,64	0,94	8,74	4,04	5,46	2,66
133	1687	ácido 3-metilbutanóico + ácido 2-metilbutanóico	a	0,49	0,09	0,26	0,06	0,24	0,05	0,45	0,05	0,50	0,05	0,33	0,10
134	1693	acetato de dihidrocarveol	c	0,19	0,07	0,17	0,02	0,14	0,01	0,34	0,06	0,33	0,08	0,34	0,04
136	1708	acetato de terpineol	b	0,45	0,05	0,65	0,05	0,58	0,03	1,07	0,17	1,45	0,33	1,56	0,30
137	1712	α-terpineol	a	0,10	0,01	0,11	0,00	0,11	0,01	0,07	0,01	0,12	0,03	0,09	0,01
138	1724	ácido 2-butenóico	c	0,13	0,03	0,15	0,04	0,10	0,01	0,10	0,02	0,26	0,11	0,13	0,03
139	1731	3-metil-2(5H)-furanona	c	0,96	0,13	0,93	0,21	0,76	0,13	0,75	0,14	1,13	0,48	0,73	0,17
141	1744	1,2-dimetoxibenzeno	c	0,10	0,03	0,43	0,02	0,38	0,01	0,07	0,01	0,34	0,19	0,20	0,05
142	1756	ácido pentanóico	a	0,52	0,16	0,49	0,14	0,36	0,07	0,32	0,05	0,44	0,18	0,29	0,06
143	1761	ácido 3-butenóico	c	--	--	--	--	--	--	0,21	0,04	0,29	0,10	0,16	0,03
144	1782	3(2H)-piridazinona	c	0,63	0,23	0,47	0,12	0,41	0,08	0,57	0,11	0,93	0,31	0,63	0,17
145	1814	2-hidroxi-3-metil-2-ciclopentenona	c	1,44	0,63	1,24	1,07	2,01	0,40	0,27	0,05	0,51	0,24	0,26	0,05
146	1850	3-metil-1,2-ciclopentanodiona	c	2,63	0,31	2,30	0,35	2,15	0,22	1,54	0,36	2,53	0,98	1,62	0,12
147	1865	ácido hexanóico	a	1,49	0,27	1,30	0,35	1,00	0,19	1,32	0,19	1,57	0,32	1,46	0,13
148	1879	p-guaiaacol	b	3,17	0,56	4,11	0,36	3,46	0,46	2,41	0,41	4,98	2,99	2,78	0,49
149	1897	álcool benzílico	a	0,20	0,06	0,17	0,02	0,15	0,02	0,14	0,06	0,21	0,08	0,24	0,06
150	1916	2-hidroxi-3-etil-2-ciclopenten-1-ona	c	0,34	0,10	0,28	0,10	0,19	0,04	0,29	0,07	0,40	0,15	0,25	0,02
152	1929	2,6-xilenol	b	0,27	0,06	0,34	0,03	0,28	0,02	0,19	0,03	0,34	0,13	0,21	0,02

Continua...

## Continuação da Apêndice 6.

Nº IK-EM <sup>a</sup>	Composto	I <sup>b</sup>	SI - 3						SM - 3						
			L-1		L-2		L-3		L-1		L-2		L-3		
			A <sup>c</sup>	DP <sup>d</sup>	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	A	DP	
153	1934	álcool fenilético	a	0,56	0,39	0,22	0,12	0,23	0,03	0,12	0,01	0,16	0,04	0,16	0,08
154	1970	ácido 2-etilhexanóico	c	0,04	0,03	0,11	0,01	0,09	0,01	0,03	0,02	0,11	0,06	0,07	0,01
155	1973	ácido heptanóico	a	0,08	0,02	0,06	0,01	0,05	0,01	0,07	0,01	0,07	0,02	0,05	0,00
156	1976	p-cresol	c	0,82	0,14	1,35	0,16	1,12	0,15	0,67	0,14	1,33	0,82	0,73	0,09
157	2026	o-cresol + fenol	b	1,86	0,35	2,16	0,10	1,83	0,11	1,23	0,20	2,03	0,99	1,16	0,16
158	2027	fenol	b	6,49	1,76	6,08	0,96	4,59	0,65	3,95	0,75	8,45	3,70	6,27	1,93
159	2034	indanona	c	0,12	0,02	0,17	0,02	0,13	0,02	0,06	0,01	0,13	0,06	0,11	0,03
160	2051	1,4-dimetoxi-2-metilbenzeno	c	0,27	0,06	0,55	0,09	0,47	0,06	0,21	0,04	0,41	0,23	0,25	0,08
161	2080	ácido octanóico	a	0,60	0,09	0,70	0,15	0,52	0,10	0,54	0,11	0,66	0,12	0,74	0,07
162	2093	??-xilenol	-	0,08	0,02	0,11	0,02	0,10	0,00	0,05	0,01	0,10	0,05	0,06	0,01
163	2099	??-xilenol	-	0,16	0,05	0,27	0,05	0,22	0,01	0,13	0,02	0,15	0,06	0,11	0,05
164	2104	p-cresol	b	1,06	0,17	1,28	0,23	0,98	0,12	0,66	0,13	1,32	0,72	0,90	0,11
165	2112	m-cresol	b	1,83	0,35	1,90	0,30	1,45	0,20	1,09	0,22	2,08	0,92	1,35	0,16
166	2172	??-xilenol	-	0,11	0,01	0,14	0,02	0,13	0,01	0,06	0,01	0,12	0,05	0,08	0,01
167	2188	ácido nonanóico	a	0,08	0,02	0,03	0,00	0,03	0,00	0,06	0,01	0,03	0,00	0,04	0,00
168	2189	eugenol	b	0,07	0,01	0,11	0,02	0,10	0,00	0,11	0,02	0,17	0,05	0,15	0,05
169	2198	??-xilenol	-	0,25	0,04	0,31	0,06	0,25	0,01	0,15	0,02	0,31	0,12	0,17	0,04
170	2206	3-etilfenol	c	0,14	0,06	0,19	0,06	0,12	0,03	0,12	0,07	0,65	0,69	0,20	0,04
171	2220	??-xilenol	-	0,12	0,06	0,19	0,03	0,14	0,06	0,15	0,06	0,21	0,09	0,17	0,08
172	2291	siringol (2,6-dimetoxifenol)	b	0,93	0,06	0,44	0,12	0,36	0,12	0,60	0,13	0,43	0,20	0,47	0,06
173	2295	ácido decanóico	b	--	--	0,77	0,12	0,69	0,33	--	--	0,67	0,13	0,58	0,15
174	2376	metilsiringol	c	0,08	0,03	0,12	0,03	0,08	0,03	0,07	0,02	0,14	0,06	0,11	0,01
175	2464	ácido benzóico	b	--	--	0,12	0,03	0,10	0,03	--	--	0,08	0,01	0,10	0,04

<sup>a</sup> IK-EM - Índices de Kovats experimentais para espectrometria de massas (DB-Wax; J&W Scientific, USA). <sup>b</sup> Confiabilidade da identificação – a, espectro de massas e tempo de retenção idêntico ao padrão; b, espectro de massas e Índice de Kovats em concordância com os dados da literatura; c, espectro de massas de acordo com a biblioteca NIST 98., ni = composto não identificado. <sup>c</sup> A - área média x10<sup>5</sup>. <sup>d</sup> DV = Desvio padrão. \* Compostos que foram não foram detectados em todas as repetições.