

Otimização das condições de extração de compostos voláteis em leite caprino utilizando a técnica de extração e concentração simultânea

Extraction enhancement of volatile compounds from goat milk using the simultaneous extraction and concentration techniques

RIALA6/1023

Rita de Cássia R. E. QUEIROGA^{1*}; Marta S. MADRUGA²; Mércia de S. GALVÃO²; Roberto G. da COSTA³

* Endereço para correspondência: ¹Departamento de Nutrição, Universidade Federal da Paraíba. R. Luiz Alves da Rocha, 304. Bessa. CEP: 58037-380. João Pessoa – PB. E-mail: rcqueiroga@uol.com.br.

² Departamento de Tecnologia Química e de Alimentos, Centro de Tecnologia, UFPB.

³ Departamento de Agropecuária, Centro de Formação de Tecnólogos, UFPB.

Recebido: 07/07/2004 – Aceito para publicação: 30/06/2005.

RESUMO

Para a identificação dos compostos responsáveis pelo sabor são necessários procedimentos que, inicialmente, permitam isolar os voláteis da grande massa dos macronutrientes do alimento, com a mínima distorção da composição original própria do sabor em estudo. Para o isolamento e concentração dos compostos voláteis em alimentos são utilizadas várias técnicas, dentre elas destaca-se o método de destilação e extração simultânea (DES), que tem como vantagem a possibilidade de uso do extrato para um maior número de análises e muito eficiente para a extração de compostos como fenóis, ácidos, lactonas, cetonas, álcoois e ésteres. Esta técnica foi otimizada para isolamento de voláteis de leite de cabra com a utilização do aparelho de Likens e Nickerson, variando-se as condições analíticas: volume da amostra, tempo de extração, temperatura de extração e o solvente. Os melhores resultados foram obtidos utilizando-se os seguintes parâmetros: solvente - pentano-éter etílico (2:1); volume de amostra 200 mL; tempo de extração 120 min; temperatura de extração 55°C, com a detecção de 174 compostos voláteis.

Palavras-Chave. leite de cabra; compostos voláteis; extração de voláteis.

ABSTRACT

For identifying the compounds responsible for flavor requires procedures for performing the isolation and concentration of volatiles compounds from food raw macronutrient material with minimal effect on the original flavor. Several techniques have been used for these purposes, being among them the distillation and simultaneous extraction method (DSE). DSE method presents advantages as to enable the use of obtained extract in several kinds of analyses. Likewise, this method is particularly efficient for performing volatile compounds extraction, such as: phenols, acids, lactones, ketones, alcohols, and esters. In the present work, the DSE technique was assessed for isolating the volatile compounds from goat milk by means of Likens and Nickerson apparatus. By means of this technique -174 volatile compounds were detected from goat milk, and the best results were obtained under the following conditions: ethyl pentane-ether (2:1) as solvent, sample volume of 200 mL, extraction time of 120 min, and extraction temperature at 55°C.

Key Words. goat milk, volatile compounds, extraction of volatile compounds.

INTRODUÇÃO

Os compostos responsáveis pelo aroma e sabor apresentam estruturas químicas diversas derivadas dos principais constituintes dos alimentos, sendo suas características específicas capazes de estimular os receptores dos reflexos do gosto e do odor, para produzir uma resposta sincronizada e integrada, denominada de sabor ou *flavour*. O termo sabor se refere aos compostos químicos responsáveis ao estímulo ou à própria estimulação dos receptores biológicos. Os consumidores consideram o sabor como uma das principais propriedades sensoriais, sendo decisivas na seleção, aceitação e ingestão dos alimentos¹.

O perfil de compostos voláteis causadores do sabor de um alimento é muito complexo, consistindo em um grande número de substâncias orgânicas que estão presentes em concentrações muito pequenas, da ordem de ppm, ppb ou ppt e variam quanto a sua natureza química e valor de *threshold* (limiar mínimo de percepção, ou seja, a menor concentração necessária para o indivíduo detectá-la).

A análise de compostos orgânicos voláteis associados com o sabor a partir de alimentos pode ser realizada utilizando-se diferentes métodos, no entanto, em geral todos os métodos envolvem processos de extração, concentração, separação e identificação dos componentes individuais². Os constituintes voláteis do sabor são, em geral, compostos termolábeis, sujeito a modificações, como rearranjos, ciclizações, oxidações, quando são submetidos a qualquer aumento da temperatura. Portanto, a etapa de isolamento dos voláteis é considerada crítica, podendo resultar em uma composição completamente diferente da original presente no alimento. Os métodos aplicados devem ser eficientes e brandos devido à quantidade, estabilidade e volatilidade desses compostos³.

Para o isolamento e concentração dos compostos voláteis em alimentos, são correntemente usadas, a exemplo da destilação a vácuo, métodos de extração, destilação e concentração simultânea dos voláteis (DES), análises do *headspace* estático e dinâmico. Para identificação de cada composto volátil, separadamente, utiliza-se de procedimentos como a análise por extração e diluição do aroma (AEDA), o cálculo do odor unitário, a análise de *Charm*, etc²⁻⁴.

No isolamento de substâncias voláteis, dois métodos são reportados: o de *Headspace* e o de extração. As amostragens na técnica de *Headspace* são usualmente classificadas em duas categorias, a estática e a dinâmica ou de *purge and trap* (extração e captura).

A técnica de *Headspace* estática envolve a introdução direta de um dado volume do vapor concentrado acima da amostra de alimento, em uma coluna cromatográfica. Este é considerado o método mais rápido e consome o menor tempo de extração; no entanto, não permite a determinação de compostos com elevados pontos de ebulição, apresentando também baixa sensibilidade. Para se contornar estes pontos negativos, foi desenvolvida a técnica do *headspace* dinâmica

ou *purge and trap*, que envolve a purga dos voláteis da camada de *headspace* com um gás inerte (nitrogênio ou hélio), seguida de captura destes voláteis em material absorvente. A grande vantagem deste método é o isolamento e a concentração de compostos voláteis e semi-voláteis, associados ao curto período de isolamento⁴, proporcionando aumento na sensibilidade.

A extração com solventes, utilizando-se os métodos tradicionais de batelada ou de extração contínua, é usualmente combinada com processos de destilação. O aparelho desenvolvido por Likens e Nickerson⁵, combina os processos de destilação e extração simultaneamente. Este processo tem como vantagens o emprego de quantidade reduzida de solvente e redução do tempo de análise. Tem adquirido notoriedade e várias inovações e variações têm sido sugeridas^{2,3,4}. Outra vantagem é a possibilidade do uso do extrato para um maior número de análises, facilitando a calibração de dois parâmetros, volume de injeção e nível de concentração do extrato, enquadrando dentro da faixa de detecção e sensibilidade do detector. De acordo com Larráyoiz et al.⁶, a técnica de Destilação e Extração Simultânea (DES) é mais eficiente para a extração de fenóis, ácidos, lactonas e aldeídos pesados, cetonas, álcoois e ésteres.

Há a necessidade de se investigar os constituintes voláteis por técnicas diferenciadas, pois fatores como a temperatura, a velocidade de liberação dos voláteis pela matriz e seus coeficientes de partição entre a fase aquosa majoritária em frutas e a fase gasosa (ambiente) provocam profundas modificações no perfil qualitativo e quantitativo destes extratos. Na análise do sabor de um alimento, deve-se ter sempre em mente que o aroma obtido está diretamente relacionado com os métodos aplicados nos processos de isolamento e concentração⁴.

Muitas substâncias formadoras do sabor que estão presentes no leite fresco são, provavelmente, produzidas no metabolismo animal. Dentre elas destacam-se: os compostos carboxílicos, os álcoois, os ácidos graxos livres, os compostos sulfurados. Entretanto, muitos compostos voláteis podem ser transferidos das forragens ao leite via rúmen. Diversos trabalhos têm reportado sobre as mudanças na fração volátil e na produção do sabor do leite causadas por processos térmicos, deterioração resultante de microrganismos, processos enzimáticos ou de natureza química, apresentando-se de grande relevância para a indústria de laticínios⁷⁻¹¹.

O leite de cabra possui características sensoriais agradáveis ou desagradáveis, dependendo dos hábitos de consumo. O sabor denominado *caprino*, quando acentuado, constitui-se como um dos fatores de recusa. Entretanto, as substâncias responsáveis pelo sabor do leite caprino e seus prováveis precursores não são ainda bem conhecidos. Alguns estudos têm sido realizados, relacionando-as a fatores genéticos associados à sua composição química e formas de manuseio do produto, com a conseqüente produção do sabor característico^{8,12}.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo a otimização dos procedimentos de destilação e extração simultânea para o isolamento de compostos voláteis em leite caprino como uma ferramenta para estudos de melhoria de sabor deste tipo de produto.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

As amostras de leite de cabra foram obtidas de 20 animais da raça Saanen, criadas em sistema de confinamento no Setor de Caprinocultura da Universidade Federal da Paraíba, de Bananeiras - PB. Os animais foram alimentados com suporte forrageiro de capim *Tifton* e ração balanceada. As amostras foram preparadas (extração dos compostos voláteis) no Laboratório de Análise de Flavor da Universidade Federal da Paraíba e analisadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade de Pernambuco.

A partir dos 20 animais selecionados realizaram-se coletas de amostras na fase intermediária da lactação - com uma média de 100 dias de lactação. O leite ordenhado manualmente era homogeneizado com bastão de vidro e pesado, retirando-se amostras de 500 mL para as análises, as quais eram acondicionadas em recipientes de vidro higienizados e transportadas em caixa de isopor com gelo ao laboratório.

Métodos

Extração e identificação de voláteis

Os compostos voláteis presentes nas amostras de leite caprino dos grupos experimentais foram extraídos pelo método de Destilação e Extração Simultânea (DES)⁵.

O aparelho de Likens e Nickerson⁵ utilizado neste trabalho foi montado conforme Figura 1. O balão contendo a amostra, conectado ao braço A, foi aquecido por uma manta aquecedora. O balão contendo o solvente, em banho de água, foi conectado ao braço B, cuja temperatura dependia do ponto de ebulição do solvente utilizado.

Ao ser aquecido, o leite libera voláteis que percolam através do braço A, em direção ao condensador. Por outro lado, o solvente à temperatura de ebulição evapora e percola através do braço B, também em direção ao condensador. Uma vez condensado, os voláteis da amostra e o solvente são coletados na parte inferior em forma de U do extrator.

A extração teve seu início computado quando se observou a temperatura desejada atingida na amostra contida no braço A, permanecendo o processo de extração por 40, 60, 80 e 120 minutos. Em seguida, resfriou-se o balão com o solvente, conectado ao braço B, por 10 minutos, em água gelada ($\pm 2^\circ\text{C}$). Os extratos foram transferidos para um frasco com sulfato de sódio anidro (1g), e concentrados até 0,5 mL, sob arraste de gás nitrogênio. Os recipientes de vidro âmbar foram lacrados com *parafilm*, rotulados e estocados em *freezer* até as análises cromatográficas em CG-DIC e CG-EM.

Inicialmente, realizou-se experimento para otimização das condições analíticas da extração, com a finalidade de determinar o volume ideal de leite a ser utilizado na extração dos compostos voláteis, variando-se o volume de leite e de água. As extrações foram realizadas variando-se também o solvente (hexano e a mistura de pentano e éter etílico (2:1) e o tempo de extração (40, 60, 80 e 120 minutos). Para o hexano, a temperatura foi mantida em média, a 69°C , enquanto que, para a mistura pentano-éter etílico (2:1), em média, a 38°C . O condensador foi resfriado mantido pela passagem de água gelada ($\pm 2^\circ\text{C}$) em circulação. As temperaturas de extração testadas foram de 55°C e 100°C . Foi realizado um teste de especificidade, ou seja, análise de um branco do ensaio, com todos os solventes exceto a amostra. Os extratos de compostos voláteis do leite caprino obtidos, nas diferentes condições analíticas, foram analisados em cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de ionização de chama. As diferentes condições de extração testadas estão apresentadas na Tabela 1.

Cromatografia Gasosa de Alta Resolução

Para escolha da melhor condição de extração, baseada no número de picos de compostos voláteis detectados, os extratos foram analisados em cromatógrafo gasoso marca HEWLETT PACKARD, modelo HP 5890 "série II" acoplado a um detector de ionização de chama (DIC), injetor tipo *split/splitless*. Os compostos foram separados em coluna capilar: HP-INNOWax (30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro x 0,25 μm de espessura do filme) Marca: Hewlett Packard; Tipo:

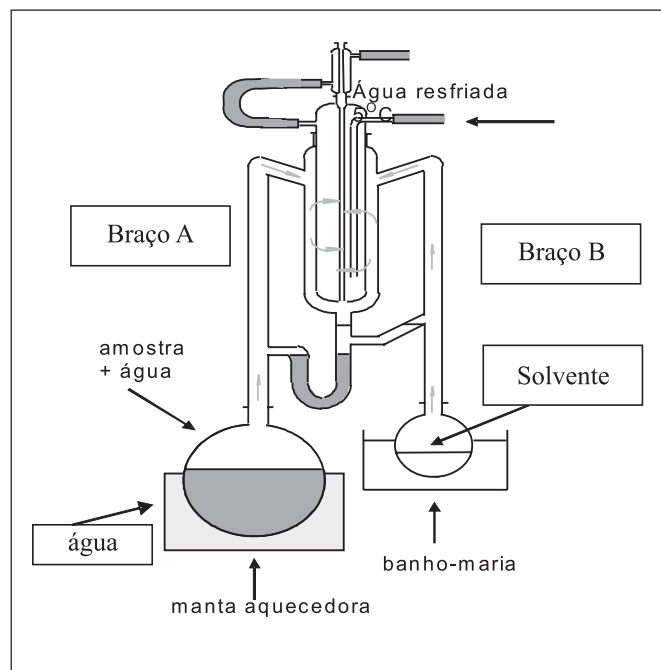


Figura 1. Aparelho de Destilação e Extração Simultânea de Likens e Nickerson¹².

polar; Componente: polietilenoglicol (*bondable INNPhase*). O gás de arraste utilizado foi o hélio (pureza 99,999%) com pressão constante de 11,5 psi na coluna e vazão de 1,0 mL min⁻¹. A vazão da purga foi ajustada para fluxo de 1,7 mL.min⁻¹. As injeções de 5 µl foram realizadas manualmente com o uso de injetor *split*, com taxa nominal de 1:10.

Para os estudos de identificação, quantificação e confirmação dos voláteis nas amostras de leite caprino, a temperatura inicial da coluna foi de 30°C. Após 10 min da injeção da amostra a temperatura da coluna foi aumentada para 80°C a uma razão de 5°C/min, sendo mantida nesta temperatura por 5 min. Programou-se um novo aumento na temperatura da coluna utilizando-se uma razão de 5°C/min, até a temperatura final de 220°C, mantendo-se a coluna nesta temperatura por mais 10 min, com tempo total de corrida de 63 min. As temperaturas do injetor e detector utilizadas foram 200 e 240°C, respectivamente.

Após a escolha da melhor condição analítica, os extratos de doze amostras do leite caprino foram submetidos à separação e identificação dos constituintes voláteis por cromatografia gasosa com detector de massas. Utilizou-se cromatógrafo gasoso (SHIMAZDU, CG 17A) acoplado a um detector de massas (CGEM – QP5050A). Duas colunas (DB-5 e Carbowax) de diferentes polaridades foram testadas para avaliar a melhor resolução para separação dos voláteis. A coluna DB-5 (J & W Scientific, apolar, 5% difenol e 95% dimetilpolisiloxano) possuía as dimensões: 30m de comprimento x 0,25mm de diâmetro x 0,25µm de espessura do filme. O gás de arraste utilizado foi o hélio (pureza 99,999%) com pressão constante de 5,73 psi na coluna e vazão de 1,0 mL.min⁻¹. A vazão total foi ajustada para fluxo de 22,1 mL.min⁻¹. As injeções de 1,5 µl foram realizadas manualmente com o uso de injetor *split*, com taxa nominal de 1:10. Os componentes foram separados empregando-se as seguintes condições cromatográficas: temperatura inicial da coluna de 30°C, permanecendo por 5 min, aumentando-se para 80°C a uma razão de 5°C/min, sendo mantida nesta temperatura por 30 min. Procedeu-se a um novo aumento na temperatura da coluna utilizando-se uma razão de 5°C/min, até a temperatura final de 220°C, mantendo-se a coluna nesta temperatura por

mais 10 min, com tempo total de corrida de 88 min. As temperaturas do injetor e detector utilizadas foram 230 e 250°C. Para a coluna Carbowax (marca HP, polar, componente polietileno glicol) com dimensões: 25 m de comprimento x 0,32 mm de diâmetro interno x 0,20µm, utilizou-se programação semelhante, a exceção da temperatura final da programação da coluna e do detector, as quais foram, respectivamente, de 200 e 230°C. Em ambas as colunas foram realizadas diariamente corridas em branco, objetivando-se um melhor controle das condições analíticas.

A coluna foi conectada diretamente á fonte de íons, com temperatura da linha de transferência de 250°C, voltagem de ionização de 70 eV. O detector de massas operou através de um sistema de impacto de elétrons, em uma faixa de variação de massa molecular de 30 a 330 u.m.a. (unidade de massa atômica), com uma taxa de *scan* de 1,0 por segundos.

Identificação

A identificação dos compostos voláteis separados por CG/EM foi realizada pela comparação com os espectros de massa da biblioteca do “NIST” (*National Institute of Standards & Technology, EUA*) contendo aproximadamente um total de 150.000 espectros de referência, confirmando as fragmentações características das diferentes classes dos compostos identificados.

Solução padrão de n-alcenos homólogos (C₆ – C₂₈) da *PolyScience Corp* (Niles, WI, EUA) com pureza ≥99,997% foi analisada diariamente, antes das análises dos extratos de leite caprino, objetivando-se verificar as condições analíticas dos equipamentos (CG, CG-EM), juntamente com a utilização dos tempos de retenção destes alcanos, padrões externos de referência, no cálculo posterior do Índice de Retenção Linear (IRL) dos voláteis^{13,14}. O IRL de cada composto foi calculado utilizando-se o tempo de retenção do padrão de alcano e o tempo de retenção do pico a ser identificado, segundo a Equação 1. A identificação dos compostos voláteis foi considerada positiva quando o IRL do composto situou-se dentro da faixa de ± 2 unidades do IRL do composto da literatura^{13,14},

Tabela 1. Condições de extração dos compostos voláteis para o leite de cabras Saanen.

Experimento	Volume da amostra (mL)	Tempo de extração (min)	Temperatura de extração (°C)	Solvente
1	200	80	100	pentano/éter
2	200	40	55	pentano/éter
3	200	120	100	pentano/éter
4	200	60	100	pentano/éter
5	200	60	100	hexano
6	300	60	100	hexano
7	200	120	55	pentano/éter
8	300	120	55	hexano

considerando-se, também, o fato de que os espectros de massa do composto em questão e do padrão deveriam apresentar 95% de semelhanças.

$$RI = 100 \frac{{}^iR_{(i)} - {}^iR_{(z)}}{{}^iR_{(z+1)} - {}^iR_{(z)}} + 100_z$$

onde: RI(i) é o índice relativo do composto i;
 Z é o número de átomos de carbono do alcano z;
 R(i) é o tempo de retenção do composto i;
 R(z) é o tempo de retenção do alcano z;
 R(z+1) é o tempo de retenção do alcano z+1

Equação 1. Cálculo do Índice de Retenção Linear

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste estudo, foram avaliadas as condições dos diversos parâmetros durante a extração realizada. As condições dos testes experimentais encontram-se descritas na Tabela 1 e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

As variações no volume da amostra foram realizadas no sentido de se obter a maior quantidade de amostra possível, sem o comprometimento na execução do processo de extração, como perda de amostra durante o processo de aquecimento, para tanto os volumes utilizados foram de 200 e 300 mL de leite. Quanto à temperatura de extração, procedeu-se com temperaturas de 55 e 100°C, entretanto, optou-se pela temperatura mais baixa, visto que na matriz leite, ocorrem vários processos químicos, dentre os quais a caramelização dos açúcares, pelo uso de altas temperaturas e/ou reações tipo *Maillard*.

Os extratos obtidos do leite caprino apresentaram volume que variaram de 8,0 a 15,8 mL, com o solvente hexano, enquanto os extratos obtidos com o uso da mistura de pentano-

Tabela 2. Volume final de extratos aromáticos e número de picos cromatográficos obtidos nos experimentos preliminares nas análises de compostos voláteis do leite caprino

Experimento	Volume final (mL)	Número de picos
1	12,4	31
2	8,0	32
3	14,0	53
4	17,0	35
5	15,7	21
6	15,8	62
7	16,0	174
8	8,0	27

éter etílico (2:1) concentraram-se os volumes entre 8,0 a 17,0 mL. Considerando o grande número de compostos, ficou evidenciado que a mistura de solventes pentano/éter resultou em uma maior captura de compostos voláteis, provavelmente em função de sua baixa temperatura de ebulição e a presença de compostos de baixo peso molecular no leite, registrando-se no experimento 7 o maior número de picos cromatográficos.

Assim sendo, para as análises de compostos voláteis do leite caprino, considerando os testes preliminares de otimização das condições da extração, foram estabelecidos os seguintes parâmetros: volume da amostra: 200 mL; temperatura de extração 55°C; tempo de extração 120 min. e o emprego do solvente pentano/éter etílico (2:1).

No que diz respeito à otimização das condições analíticas no CG-EM, observou-se alguns aspectos de maior relevância. Após testes com coluna polar (Carbowax) e apolar (DB-5) a melhor resolução para os compostos voláteis foi obtida na coluna apolar, considerando a diversidade dos pontos de ebulição dos voláteis da amostra de leite de cabra. A opção pela utilização do modo *split* no sistema de injeção das amostras, justificou-se pela técnica de extração dos voláteis utilizada

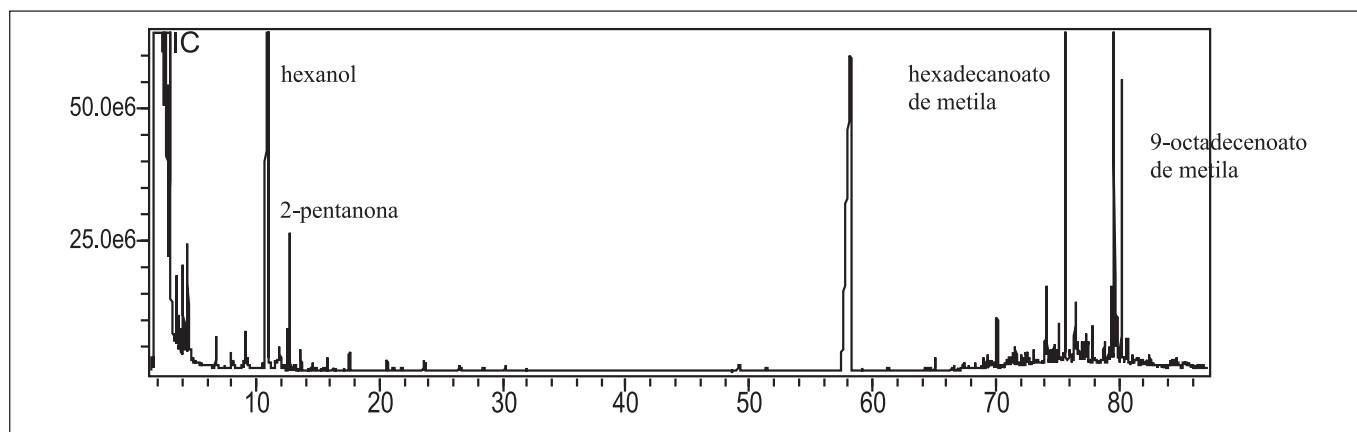


Figura 2. Cromatograma dos íons totais do leite de cabra.

(DES), a qual apresenta como característica a baixa eficiência na captura de compostos com baixo ponto de ebulição associado ao processo de concentração dos voláteis, evitando-se, dessa forma, uma saturação da coluna¹⁵.

Uma vez determinadas as condições analíticas de extração e padronização do método, procederam-se às análises dos extratos de amostras do leite de cabra. Foram identificados

128 compostos das seguintes classes: ácidos carboxílicos (12), alcanos cíclicos (3), álcoois (18), aldeídos (15), amida (1), aromáticos (7), cetonas (09), ésteres (35), éter (1), fenonas (1), furanos (1), hidrocarbonetos (14), lactonas (7), outros (3) e terpenóides (1). A Tabela 3 lista as principais classes e os compostos voláteis com maiores áreas, identificados no leite, com suas respectivas áreas relativas. As classes mais

Tabela 3. Principais classes e compostos voláteis identificados com maiores área relativas, em doze amostras de leite caprino

Classe e Nome do Composto	IRL	Área (%)
		Média ± Desvio Padrão
Ácido carboxílico		
Ácido 9-pentadecenóico	1834	0,18 ± 0,21
Ácido 9-hexadecenóico	1938	1,30 ± 0,88
Ácido heptadecanóico	2058	0,62 ± 0,93
Ácido 9-octadecenóico	2143	0,42 ± 0,54
Ácido octadecanóico	2168	0,42 ± 0,48
Ácido 9-nonadecenóico	2241	0,23 ± 0,28
Álcoois		
Butanol	656	0,27 ± 0,47
2-pentanol	700	4,59 ± 6,12
Hexanol	861	27,83 ± 8,22
1-pentanol 2-metil	906	0,37 ± 0,15
Hexadecanol	1844	1,88 ± 3,53
Heptadecanol	1986	0,84 ± 0,64
Octadecanol	2089	1,75 ± 1,73
Aldeídos		
Pentanal	695	1,08 ± 1,72
E-2-hexenal	859	3,22 ± 6,43
9-octadecenal	2004	1,64 ± 1,45
Octadecanal	2031	1,30 ± 1,21
Cetonas		
2-pentanona	682	4,47 ± 6,35
Ésteres		
Tridecanoato de butila	1856	1,80 ± 2,01
Hexadecanoato de metila	1925	3,13 ± 2,39
Pentadecanoato de butila	2079	1,19 ± 2,01
9-octadecenoato de metila	2098	4,88 ± 3,89
Octadecanoato de metila	2122	2,19 ± 2,26
9,12,15-octadecatrienoato de etila	2132	2,78 ± 3,54
9-octadecenoato de etila	2158	2,95 ± 3,94
Octadecanoato de etila	2197	1,34 ± 1,61
Ácido tetradecanoico, 2-fenil, 1,3-dioxan-5-il ester	2261	3,06 ± 3,42
Hidrocarbonetos		
Heneicosano	2106	1,36 ± 0,16
Docosano	2206	1,15 ± 1,57
Tricosano	2297	2,07 ± 2,31
Lactonas		
δ-pentadecalactona	1971	0,23 ± 0,29
γ-hexadecalactona	2047	0,18 ± 0,35
Δ-hexadecalactona	2065	0,74 ± 1,06
δ-heptadecalactona	2186	0,24 ± 0,48

representativas foram os ésteres, álcoois, aldeídos, hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos e cetonas. A Figura 2 apresenta o cromatograma dos íons totais do leite de cabra.

Dentre os compostos identificados, destacam-se com maiores % de área: hexanol, 2-pentanol, 2-pentanona, (E)-2-hexenal, hexadecanoato de metila e 9-octadecanoato de metila. Os compostos voláteis identificados hexanol e E-2-hexenal estão associados com a formação do aroma de rancidez dos produtos. Enquanto que, 2-pentanona contribui com o aroma do gordura e o tetradecanoato de isopropila com o caprino¹⁶. Segundo Jaubert et al¹², butanoato de etila e hexanoato de etila apresentam-se como compostos responsáveis pelo odor característico do leite caprino. Massart-Leen et al.¹⁷ relataram a presença de hexadecanoato de metila e de 9-octadecanoato de metila na gordura de leite caprino.

Há várias rotas bioquímicas e químicas para formação dos compostos voláteis. Os ácidos graxos livres são resultantes de processos enzimáticos, por ação das lipases, que hidrolisam os ácidos graxos de cadeia curta¹⁸. Algumas cetonas com o radical metil, como 2-metilbutanona, 2-metilpentanona, 2-metilheptanona e 2-metilnonanona têm sido encontradas em leite *in natura*, estando ligados a mecanismos de oxidação lipídica. O sabor oxidado da gordura do leite é originado, primariamente, dos ácidos linoléico e linolênico, como também, de outros ácidos graxos polinsaturados. Aldeídos, também podem ser formados por processos oxidativos, envolvendo microrganismos e enzimas como a lipoxigenase. A hidrólise de triacilgliceróis, catalisada por lipases, libera ácidos graxos de cadeia curta, que são determinantes no sabor dos laticínios, destacando-se também a importância das lactonas e das metil cetonas^{11,19}.

De acordo com Calvo e Hoz²⁰, os compostos que contribuem com a formação do sabor do leite podem ser classificados de acordo com sua origem em: compostos originados do metabolismo animal e/ou do manejo alimentar, compostos produzidos por reações químicas, atividade enzimática e/ou flora microbiana antes do processamento, compostos gerados por tratamento térmico e compostos produzidos durante a estocagem.

CONCLUSÕES

- A técnica de Likens e Nickerson otimizada para voláteis de leite de cabra isolou um maior número de compostos voláteis quando foram usados: mistura pentano:éter etílico (2:1) como solvente; 200 mL de volume de amostra; 120 min de tempo de extração e uma temperatura de extração de 55°C. Nas condições padronizadas nas amostras de leite caprino foram detectados 174 compostos voláteis;

- Foram identificados 128 compostos voláteis, com um perfil constituído, principalmente, pelas classes dos ésteres, álcoois, aldeídos, hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos e cetonas.

REFERÊNCIAS

1. Fisher C, Scott TR. Flavores de los alimentos. Biología e química. Zaragoza: Acribia, 1997, 212 p.
2. Madruga MS. Studies on some factors affecting meat flavour formation [Tese de Doutorado]. Reading, University of Reading, England, UK, 1994.
3. Franco MRB, Janzanti NS. Avanços na metodologia instrumental da pesquisa do sabor. In: Franco MRB. Aroma e sabor de alimentos. Campinas: Varela; 2004. p.17-28.
4. Maarse H. Volatile Compounds in Foods and Beverages. New York: Marcel Dekker. 1991. 763 p.
5. Likens ST, Nickerson GB. Detection of certain hop oil constituents in brewing products. Proceedings of the American Brewing Chemists 1964; 5(5): 5-13.
6. Larráyo P, Addis M, Gauch R, Bosset JO. Comparison of dynamic headspace and simultaneous distillation extraction techniques used for analysis of volatiles components in three European PDO ewes' milk cheeses. Int. Dairy J. 2001; 11: 911-26.
7. Alloggio V, Caponio, F, Pasqualone A, Gomes TV. Effect of heat treatment on the rennet clotting time of goat and cow milk. Food Chem. 2000; 70: 51-5.
8. Delacroix-Buchet A, Lamberet G. Sensorial properties and typicity of goat dairy products. In: International Association of Goat. Proceedings of the International Conference of Goats. Tours/France, 2000:559-63.
9. Gomes AMP, Malcata FX. Development of probiotic cheese manufactured from goat milk: response surface analysis via technological manipulation. J. Dairy Sci. 1998; 81(6): 1492-507.
10. Morgan F, Jacquet F, Micault S, Bodin JP, Jaubert G. Study on the compositional factors involved in the variable sensitive of caprine milk to high-temperature processing. Int Dairy J. 2000; 10: 113-7.
11. Valero E, Sanz J, Martínez-Castro I. Volatile component in microwave-and conventionally-heated milk. Food Chem. 1999; 66: 333-8.
12. Jaubert G, Bodin JP, Jaubert A. Flavour of goat farm bulk milk. In: Morand-Fehr P, editor. Recent advances in goat research. Zaragoza: Ciheam-Iamz, 1997. 93 p.
13. Jennings W, Shibamoto T. Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography. New York: Academic Press, 1980. 467p.
14. Kondjoyan N, Berdagué JL. A compilation of relative retention indices for analysis of aromatic compounds. Champanelle: Laboratoire Flaveur, 1996. 235p.
15. Parliment TH. Solvent Extraction and Distillation Techniques. In: Techniques for Analyzing Food Aroma. Marsili, New York: Marcel Dekker. 1997; 1-26.
16. McGugan WA. Description of flavor chemicals. Food Research Reports – Food Research Institute, Agriculture Canada (Ottawa), 4(1), 1980. 46 p.
17. Massart-Leen AM, De Pooter H, Decloedt M, Schamp N. Composition and variability of the branched-Chain fatty acid fraction in the milk of goats and cows. Lipids.1981; 16(5): 286-92.
18. Rodriguez-Amaya DB. Rotas bioquímicas e químicas para formação de compostos voláteis em alimentos. In: Franco MRB. Aroma e sabor de alimentos. Campinas: Varela; 2004. 177-94.
19. Hammond EG. Flavor chemistry of lipid foods. Blackie Academic Professional, London, 1998. 237 p.
20. Calvo MM, Hoz L. Flavour of heated milks. A review. Int. Dairy J.1992; 2: 69-81.