

HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EM PRODUTOS CÁRNEOS FUMADOS



Silvína Ferro Palma

A fumagem, salga e cura constituem os procedimentos mais antigos para conservar a carne e produtos cárneos. Os países de climas frios, secos, ensolarados e com Invernos prolongados são adequados para a elaboração artesanal de produtos curados. No que se refere à fumagem, no Norte da Europa, com climas rigorosos, o pescado fumado, como o salmão, a truta e o arenque são produtos com uma larga tradição histórica. Também em Espanha, em zonas dos montes de León e nas encostas da Cordilheira Cantábrica, utilizam o fumo na tecnologia de fabricação de alguns produtos, como a "Cecina de León". Em Portugal, os produtos fumados predominam ao longo de todo o país, desde o Norte, com madeira de castanho, na zona do Barroso-Montalegre, Trás-os-Montes, até ao Sul, Alto Alentejo, zona de Portalegre, Estremoz, Borba e também no Baixo Alentejo, com madeira de sobre e azinho.

O fumo é produzido por uma combustão incompleta da madeira, por pirólise (decomposição dos componentes da madeira por acção do calor) e reacções de oxidação e condensação dos compostos gerados durante esta pirólise. As principais famílias de compostos detectados no fumo são compostos fenólicos, carbonilos, ácidos carboxílicos, furanos, lactonas, álcoois, ésteres e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HAPs) [1]. Os produtos que nos merecem maior preocupação são os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos pela sua possível acção carcinogénica.

As modificações produzidas pelo fumo nas características dos produtos podem agrupar-se nas qualidades sensoriais, sabor, cor, textura e modificações na conservação devido a um efeito antioxidante e inibidor do crescimento de microrganismos. As modificações benéficas acompanham os efeitos indesejáveis, os quais se traduzem por uma alteração de qualidade higiénica e valor nutritivo e contaminação dos mesmos com certos HAPs e a destruição de certos aminoácidos e vitaminas [2]. Muitos autores referem o importante papel do 3,4-benzopireno como indicador de contaminação por HAPs e potência cancerígena de um determinado alimento [3].

As proteínas reagem com os compostos carbonílicos, seguido dos fenóis e ácidos carboxílicos, sendo essencialmente estes os responsáveis do aroma a fumo. Os fenóis em quantidades elevadas são tóxicos e o formaldeído parece ter uma acção mutagénica. Com respeito a este último composto, o organismo possui um mecanismo para a sua desintoxicação e eliminação, pelo que são permitidos níveis de formaldeído de 50 mg/kg no alimento fumado.

A cor conferida por acção do fumo resulta da sedimentação de substâncias corantes, principalmente compostos fenólicos, os quais sofrem escurecimento por polimerização ou oxidação. Contudo, a principal causa da coloração escura por acção do fumo reside nas reacções de pardeamento não enzimático ou reacções de Maillard. Estas implicam a reacção de um grupo amina livre das proteínas ou de outros compostos nitrogenados com os grupos carbonilos dos açúcares redutores, originando compostos escuros, as melanoidinas [4].

A acção do fumo sobre a textura é resultado da modificação por desnaturação ou coagulação das fibras musculares da carne ou da tripa, devidas ao formol e aos vapores creosotados, produzindo o formaldeído uma reticulação irreversível no colagénio das tripas. Isto influi a solubilidade do colagénio, dando maior resistência ao incremento da temperatura [5].

São muitos os factores que intervêm na quantidade e composição do fumo. Todos eles dependem da tecnologia de produção (natureza e grau de humidade da madeira, temperatura a que se realiza a combustão e fluxo do ar gerado) e do modo como o fumo é aplicado ao produto.



TECNOLOGIA DA FUMAGEM

A evolução experimentada pelos sistemas de fumagem tem sido muito importante nos últimos anos. Nos primeiros sistemas de fumagem, o fumo era gerado numa soleira onde queimava o serrim ou a madeira e os produtos a fumar eram expostos directamente ao fumo desprendido numa chaminé onde se produzia o processo de fumagem.

Nos sistemas modernos, a câmara de produção de fumo e a câmara de fumagem constituem equipamentos diferentes, considerando-se um progresso na tecnologia da fumagem a separação das duas câmaras. A vantagem desta separação é o arrefecimento do fumo, o que favorece que grande parte dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e outros compostos se depositem nas paredes da condução, alcançando em menor grau os produtos cárneos. Ao mesmo tempo evita a queda de gordura sobre as madeiras em combustão, reduzindo a formação destes compostos [1].

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são considerados compostos orgânicos persistentes por constituírem um grupo de substâncias químicas de grande estabilidade e persistência no meio ambiente, com uma grande capacidade de bioacumulação nos tecidos dos seres vivos, com a consequente transferência para a cadeia alimentar. As implicações sanitárias destes compostos e os seus efeitos mutagénicos e carcinogénicos são reconhecidos pela Agência Internacional de Investigação do Cancro [6]. Actualmente estão descritos mais de 20 HAPs distintos em alimentos [7].

Estes compostos formam-se quando se queima a matéria orgânica, seja madeira, carvão, petróleo, restos de alimentos, etc., dispersam-se com o fumo e aparecem na natureza como consequência de incêndios ou da queima de lixeiras. Em carnes formam-se durante o assado, tostado e fumado, se à superfície do produto as temperaturas atingem de 400 a 1000°C em placas, grelhas ou se a chama incide directamente no assado [8].

O processo pode explicar-se por três causas distintas:

- A combustão incompleta da fonte de calor, gerando HAPs que se volatilizam e se depositam sobre o alimento;
- A transformação no próprio alimento de alguns dos seus componentes, como no processo de pirólise de triglicéridos, colesterol, aminoácidos e hidratos de carbono. Isto acontece se o alimento está em contacto directo com a fonte de calor devido às condições de processamento [7, 9];
- A fusão da gordura do alimento durante o cozinhado é considerada a principal causa dos altos níveis de HAPs. As gotas de gordura ao cair sobre a fonte de calor sofrem um processo de pirólise, o qual gera grande quantidade de HAPs, que ao volatilizarem-se depositam-se à superfície do alimento [10].

Nos produtos fumados assinala-se a presença de HAPs na matriz interna, ainda que a sua tecnologia se baseie fundamentalmente na aplicação e depósito dos componentes do fumo à superfície [11, 12, 13]. Este feito explica a difusão inevitável e sobretudo necessária para produzir os componentes do fumo nestes produtos, implicando a penetração de HAPs como um componente mais do

fumo, dependendo da composição do alimento e das características dos HAPs. Ao cabo de determinado tempo de maturação o armazenamento alcançará um equilíbrio e uma concentração de HAPs em todo o produto. Simko e Roda [13, 12] observaram em carne fumada uma distribuição maioritária de benzopireno na parte interna do tecido muscular, sendo menor este hidrocarboneto no tecido gordo e na superfície externa.

Há que assinalar que o conteúdo de HAPs nos produtos fumados pode variar em etapas posteriores ao tratamento da fumagem. As etapas de maturação e armazenamento sofrem desidratação com possível fotodegradação ou oxidação dos HAPs e interacção com outros compostos presentes no produto. Simko [14] verificou este caso no benzopireno em amostras de salame fumado. Também em cozinhados de produtos fumados observou-se uma descida do conteúdo de benzopireno como consequência da sua saída do produto junto com a gordura do mesmo [15].

Roda [12] observou que as tripas naturais ou de colagénio utilizadas na elaboração de vários enchidos apresentam maiores níveis de benzopireno no interior que na superfície externa, dado que são permeáveis aos componentes do fumo, independentemente da temperatura. Nas tripas artificiais à base de poliamida, esta penetração é mais limitada, daí que o conteúdo em benzopireno no interior seja muito menor que à superfície.

Os efeitos dos HAPs sobre a saúde conhecem-se desde o ano 1775. Persival Pott [16] observou no Hospital de St. Bartholomew de Londres a alta incidência de processos cancerígenos desenvolvidos pelos limpa chaminés devido à exposição à fuligem. Nem todos os HAPs são carcinogénicos e não está comprovado que a toxicidade destes compostos aumente com a massa molecular dos mesmos ou com o seu carácter lipofílico [17].

Normalmente, os indivíduos não se expõem aos HAPs isoladamente, mas as misturas complexas de distintas substâncias, entre as quais se podem dar interacções tanto antes como depois da exposição, desencadeiam os processos patológicos [18]. A interacção dos HAPs cancerígenos e não cancerígenos pode potenciar igualmente o efeito carcinogénico dos primeiros, ainda que existam estudos que demonstrem o contrário [19]. Nos alimentos fumados e curados considera-se também a acção conjunta dos HAPs e das nitrosaminas, tóxicos implicados no desenvolvimento de processos tumorais [20].

Para o estudo dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em lombo curado utilizou-se a técnica cromatográfica de microextração em fase sólida (SPME) em espaço cabeça.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que, tanto nos lombos curados fumados como nos lombos curados sem fumagem, se encontraram somente vestígios de HAPs.

Com efeito, o lombo curado de porco ibérico elaborado segundo o método tradicional alentejano, utilizando a fumagem, apresen-

ta características físico-químicas e sensoriais muito similares ao lombo curado sem fumo, ainda que os fumados apresentem uma maior dureza das peças e um aroma a fumo, o que coincide com um menor grau de degradação proteica e uma maior formação de compostos voláteis.

Os lombos fumados apresentaram um número de compostos voláteis superior aos lombos curados devido aos compostos do fumo, como as famílias dos ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos alifáticos, fenóis, furanos e terpenos. Este feito foi corroborado com os dados da análise sensorial, onde os provadores identificaram uma maior intensidade de aroma a fumo.

Os lombos processados pelas duas tecnologias apresentaram somente vestígios de HAPs, não se encontrando estes em quantidades superiores nos lombos fumados como se poderia esperar. Isto pode ser devido à tecnologia de aplicação do fumo, a qual não favorece o depósito destes compostos em quantidades detectáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CAVA, R. ANDRÉS, A. (2001). En: Tecnología del jamón ibérico: de los sistemas a la explotación racional del sabor y del aroma. J. Ventanas, ed., Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, 99-130.
- [2] GIRARD, J.Py TALON, R. (1983). *La Fumaison*, Bull Tech CRZV. Theix I.N.R.A. 54, 31-41.
- [3] SCF. (2002). Scientific Committee of Food.
- [4] MARTINS, M. da CONCEIÇÃO. (1989) Tese Doutorado. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real.
- [5] MÖHLER, K., (1980) *El ahumado*. Ed. Acribia, Zaragoza.
- [6] I.A.R.C.(1987).. INTERNACIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER supplement 7 (IARC, WHO, Lyon).
- [7] PHILLIP, D.H. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutation Research*. 443, 139-147.
- [8] ASENSIO, M.A., (2001). En: Enciclopedia de la carne y productos cárnicos. Martín, S. ed., Ediciones Martín-Macias, 331-342.
- [9] CHEN, B. H., CHEN, Y, CH.,(2001). *J. Agriculture and Food Chemistry*. 49, 5238–5243.
- [10] MENICINI E., BOCCAB. (2003) En: Encyclopedia of Food Science and Nutrition. Eds.: Caballero B., Trugo L.C., Finglas P.M. Academic Press, Amsterdam. Pp.: 4616-4625.
- [11] WESTPHAL, K., POTTHAST K., UEBERMUTH G. (1994). *Fleischwirtschaft*. 74. 543-546.
- [12] RODA, A. SIMONI P., FERRI E.N., GIROTTI S., LUS A., RAUCH P., POPLSTEIN M., POSPISIL M., PIPEK P., HOCHER L., FUKAL L. (1999). *J. of Science and Food Agriculture*. 79, 58-62.
- [13] SIMKO, P.,(2002). *J. Chromatography B*. 770, 3-18.
- [14] SIMKO, P., KAROVICOVÁ J., KUBINCOVÁ M. (1991) *Z. Lebensm Unters Forsch*. 193, 538-540.
- [15] SIMKO, P., GERGELY S., KAROVICOVÁ J., DRDAK M., KNENZO J. (1993). Influence of cooking on benzo(a)pyrene content in smoked sausages.
- [16] POTT P. (1775) Surgical observations relative to the cancer of the scrotum. London. *Reprinted in Natl. Cancer Institute Monographs*. 10:7-13.
- [17] EISLER R. (1987) *a synoptic review*. Laurel, M.D.:US Fish and Wildlife Service, Patuxent Wildlife Research Center.
- [18] KAWAMOTO, T., YOSHIKAWA M., MATSUNO K. (1993). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 25, 255-259.
- [19] VAN DUUREN, B. L., KATZ, C., GOLDSCHMIDT B. M. (1973). *Journal of the National Cancer Institute*. 51, 703-705.
- [20] MÖHLER (1984) *El ahumado*. En: Ciencia y Tecnología da Carne, Teórica y Prática Ed. Acribia, Zaragoza.

Trabalho executado no âmbito de uma tese de doutoramento

Silvina Ferro Palma, Ciência e Tecnologia dos Alimentos – Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja
Carmen García, Tecnologia dos Alimentos – Faculdade de Veterinária da Universidade da Extremadura, Espanha



LABORATORIO TOMAZ

ANÁLISES EM SEGURANÇA ALIMENTAR

Email:
labtomaz@beatrizgodinho.pt
Tel: 244 830 460



IPAC
acreditação

L0274
Enfaleis

Laboratório acreditado para:
Análises de Água, Alimentos e
Produtos Alimentares, Superfícies
& Manipuladores, Efluentes
Líquidos e Gaseiros, Resíduos
Sólidos e Líquidos, de acordo com a
norma NF ISO/IEC 17025

_ANÁLISES A ÁGUAS;
_ANÁLISES A ALIMENTOS E PROD. ALIMENTARES;
_ANÁLISES A SUPERFÍCIES E MANIPULADORES;
_ANÁLISES NO ÂMBITO DO HACCP;
_ANÁLISES A RESÍDUOS, SOLOS, LAMAS E ELUATOS;
_ANÁLISES AO AR;
_ANÁLISES VETERINÁRIAS;
_ESTUDOS DE RÚIDO E ACÚSTICA.

www.laboratoriotomaz.pt

67/98

CONTROLO E FORMAÇÃO EM
QUALIDADE ALIMENTAR, LDA

www.67-98.com
geral@67-98.com

Rua de Aveiro, nº 90 B, 1º L
3000-065 COIMBRA

Tlf. 239 841152
Fax 239 841121
Tlm. 916 150 011

HACCP

CERTIFICAÇÕES EM QUALIDADE

FORMAÇÃO ACREDITADA