

ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO VOLÁTIL DO SAL MARINHO

Silva, I.; Rocha, S. M.; Coimbra, M.A.*

Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro

Tel +351-234 370 719 e-mail: isilva@dq.ua.pt

Palavras-chave: sal marinho, composição volátil, micro-extracção em fase sólida (SPME)

Resumo: Com vista a avaliar a composição volátil do sal marinho da Região de Aveiro, foi desenvolvida uma metodologia de análise do espaço de cabeça utilizando a técnica de micro-extracção em fase sólida e análise por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa com detecção por quadrupolo (HS-SPME-GC-qMS), utilizando uma fase estacionária de carbowax divinilbenzeno com 65 µm de espessura de filme. Foram avaliadas duas formas de apresentação da amostra: o sal cristalino e uma solução aquosa saturada de sal. A análise do sal cristalino permitiu a identificação de 18 compostos, enquanto que a solução de sal saturada permitiu a identificação de 30 compostos, com uma área cromatográfica total superior em cerca de 43% em relação ao sal cristalino, para o mesmo volume de fase de vapor. Entre os compostos identificados foram encontrados compostos terpénicos e compostos resultantes da degradação de carotenóides, como a β-ionona e a di-hidroactinidiolida, provenientes de algas marinhas. Encontraram-se também compostos que poderão ter origem na comunidade bacteriana das salinas, como o n-heptadecano e o 8-heptadeceno.

1. INTRODUÇÃO

A micro-extracção em fase sólida (SPME) foi introduzida no final dos anos 80 para análise de poluentes em água [1]. Apresentou-se como uma alternativa aos métodos de extracção em espaço de cabeça dinâmico, extracção líquido-líquido e outras técnicas de extracção [2]. Trata-se de uma técnica de extracção e pré-concentração simultânea de compostos voláteis e semi-voláteis, sem uso de solventes. Envolve a exposição de uma fase estacionária à amostra e a partição dos analitos entre fases (fase estacionária e fase de vapor e/ou fase líquida e/ou fase sólida). Posteriormente, os compostos sorvidos podem ser termicamente desorvidos no injector de um cromatógrafo em fase gasosa (GC) [3]. A sensibilidade e reprodutibilidade da técnica de SPME dependem de parâmetros experimentais, tais como a temperatura e o tempo de extracção, o efeito “salting out”, o volume e o modo de apresentação da amostra [3, 4]. O efeito “salting out” observa-se quando a presença de um sal em solução diminui a solubilidade dos compostos na fase aquosa, promovendo a sua passagem para a fase de vapor [4].

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia de análise da composição volátil do sal marinho utilizando a técnica de SPME e análise por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa (HS-SPME-GC-MS). Foram avaliadas duas formas de apresentação da amostra: o sal cristalino e uma solução aquosa saturada de sal.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Foram analisadas amostras de sal marinho de Aveiro provenientes da marinha “Peijota”, da colheita de 2005, situada no grupo sul do salgado de Aveiro.

Na análise da composição volátil do sal marinho usou-se como fase estacionária da fibra de SPME a carbowax divinilbenzeno com 65 μm de espessura, indicada para a extracção de compostos polares.

2.2 Análise da composição volátil do sal cristalino

Cerca de 35 g (40 mL) de sal cristalino (razão $1/\beta = 0,5$) foi colocado num frasco de 120 mL, o qual permaneceu fechado durante 18 h, num banho termostatizado a 60°C. Após este período a fase estacionária da fibra de SPME foi exposta à fase de vapor da amostra durante 90 minutos. De seguida procedeu-se à separação e identificação dos compostos sorvidos por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa com detecção por quadrupolo (GC-qMS). Foram realizados 3 ensaios.

2.3 Análise da composição volátil da solução aquosa saturada de sal

Colocou-se num frasco de 120 mL cerca de 16 g de amostra de sal e água ultra-pura¹ até se atingir um volume de 40 mL de solução (razão $1/\beta = 0,5$), o frasco permaneceu fechado durante 18 h num banho termostatizado a 60°C, sob agitação a 500 r.p.m. com um ímã de 30 mm. Após este período a fase estacionária da fibra de SPME foi exposta à fase de vapor da amostra durante 90 minutos. De seguida procedeu-se à separação e identificação dos compostos sorvidos por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa com detecção por quadrupolo (GC-qMS). Foram realizados 3 ensaios.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo do efeito do modo de apresentação da amostra na análise da composição volátil do sal por SPME-GC-MS deu origem aos resultados apresentados na tabela 1. Foram identificados no sal marinho de Aveiro da marinha Peijota, hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, tioéteres, compostos terpénicos e norisoprenóides. Os álcoois e os compostos terpénicos só foram identificados na análise da solução aquosa saturada de sal, na qual foram identificados 30 compostos, enquanto que os tioéteres só foram identificados na análise ao sal cristalino cujo número de compostos identificados foi de 18. A razão para que haja um maior número de compostos identificados na análise da solução aquosa saturada de sal poderá estar relacionada com a possibilidade de no sal cristalino parte destes se encontrarem adsorvidos à superfície dos cristais de sal ou aprisionados no seu interior. A hidratação e dissolução do sal permitem que estes se libertem.

A área cromatográfica total foi superior cerca de 43% para a análise da solução aquosa saturada de sal.

¹ Água bi-destilada que foi passada primeiro por um filtro de carvão activado, depois por um filtro de iões e por fim foi ultra-filtrada por um filtro de 0,01 μm de diâmetro de poro.

Na figura 1 estão representados os cromatogramas destas análises, onde estão evidenciados os picos mais intensos assim como os da α e β -ionona.

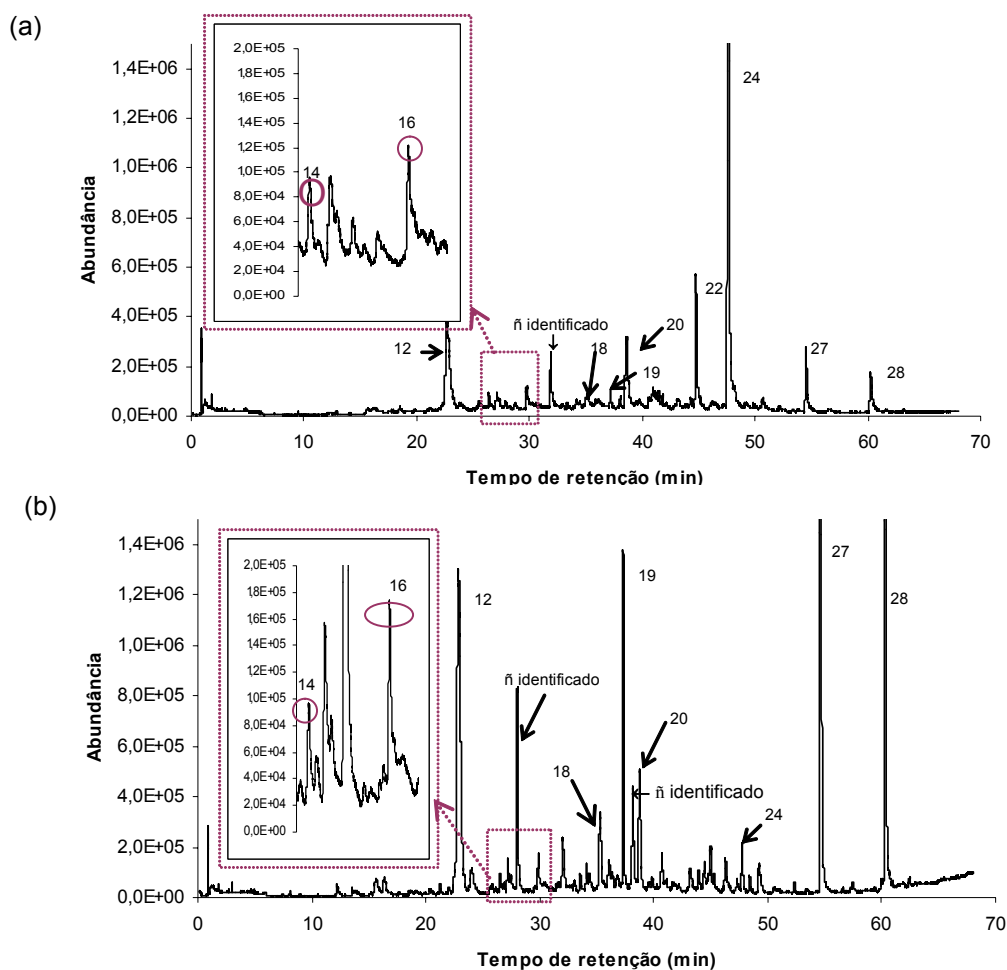


Figura 1 – (a) Cromatograma do sal cristalino (b) Cromatograma da solução aquosa saturada de sal.

Os compostos identificados no sal marinho analisado parecem ter basicamente 3 origens: i) algas marinhas, ii) comunidade bacteriana envolvente e iii) poluição do meio.

As algas e bactérias possuem pigmentos naturais, os carotenóides, que podem sofrer degradação originando norisoprenóides [5]. Os compostos 6-metil-5-hepteno-2-ona, 2,2,6-trimetil-ciclo-hexanona, 6-metil-2-heptanona, di-hidroactinidiolida, geranyl acetona, β -ionona e α -ionona já foram identificados em diversos estudos como sendo derivados da degradação dos carotenóides [5, 6, 7].

O 8-heptadeceno e o *n*-heptadecano foram identificados em plantas aquáticas e em comunidades bacterianas próprias de ambientes hipersalinos [8, 9].

Compostos considerados poluentes poderão por ter origem na contaminação da água que abastece as marinhas, na atmosfera envolvente ou no material usado para armazenar o sal. Os ftalatos, são compostos orgânicos semi-voláteis usados como substância plastificante e como emulsionantes [10].

Tabela 1 – Compostos voláteis e semi-voláteis identificados no sal cristalino e na solução aquosa saturada de sal; compostos organizados por grupos químicos.

Pico nº	COMPOSTOS	ID ^a	Áreas cromatográficas (×10 ⁶)			
			Sal cristalino		Solução aquosa saturada	
			Média	(CV)	Média	(CV)
Hidrocarbonetos						
8	Pentadecano	B	-	-	21,81	(44)
11	Heptadecano	B	-	-	11,95	(25)
12	8-Heptadeceno	B	81,86	(9)	336,93	(26)
13	Heptadecadieno	B	-	-	17,96	(19)
Subtotal (área cromatográfica)			81,86	(9)	388,65	(24)
Subtotal (%)			6		21	
Alcoois						
7	2-Etil-1-hexanol	B, P	-	-	1,42	(25)
17	2-Metil-1-dodecano	B	-	-	4,33	(43)
Subtotal (área cromatográfica)			0,00		5,74	(26)
Subtotal (%)			0		0	
Aldeídos e Cetonas						
9	β-Ciclocitral	B	2,90	(6)	-	-
23	α-Hexil-cinamaldeído	B	6,45	(33)	4,41	(32)
2	6-Metil-2-heptanona	B, P	0,26	(23)	0,32	(27)
4	2,2,6-Trimetil-Ciclohexanona	B	0,26	(6)	0,24	(45)
5	6-Metil-5-hepteno-2-ona	B, P	-	-	0,51	(59)
10	6,10-Dimetil-2-undecanona	B	1,90	(28)	3,66	(9)
19	2,6-di(<i>t</i> -Butil)-4-hidroxi-4-metil-2,5-ciclohexadieno-1-ona	B	9,57	(53)	38,65	(114)
20	6,10,14-Trimetil-2-pentadecanona	B	35,77	(33)	42,25	(28)
22	Di-hidroactinidolida	B	58,69	(12)	-	-
25	1-(3-Etil-5,6,7,8-tetraidro-5,5,8,8-tetrametil-2-naftalenil) etanona	B	3,76	(39)	3,24	(69)
Subtotal (área cromatográfica)			117,68	(4)	100,83	(60)
Subtotal (%)			9		5	
Ésteres e Tioéteres						
18	Miristato de isopropilo	B	20,75	(64)	27,30	(63)
21	Diidro metil jasmonato	B	9,34	(60)	7,68	(59)
24	Ftalato de etilo	B	161,57	(134)	10,10	(58)
27	Ftalato de isobutilo	B	-	-	179,39	(79)
28	Ftalato de butilo	B	36,03	(45)	108,11	(77)
6	2,3,4-Tritiapentano	B	0,31	-	-	-
Subtotal (área cromatográfica)			227,79	(85)	332,59	(76)
Subtotal (%)			17		18	
Compostos terpênicos e norisoprenóides						
1	1,8-Cineol	B, P	-	-	0,34	-
3	<i>p</i> -Cimeno	B, P	-	-	1,54	(24)
14	α-Ionona	B, P	6,51	(18)	5,76	(6)
15	Geranil acetona	B, P	-	-	14,82	(18)
16	β-Ionona	B, P	18,04	(50)	12,65	(6)
26	4-Oxo-β-ionona	B	4,13	(12)	-	-
Subtotal (área cromatográfica)			28,68	(31)	34,88	(10)
Subtotal (%)			2		2	
Totais			1303,26	(12)	1860,51	(34)

^a B - Identificação pelo espectro de massa proposto pela base de dados Wiley 275

P - Confirmação do tempo de retenção pelo espectro de massa do padrão puro

4. CONCLUSÃO

Este trabalho mostra que o sal marinho possui por si só compostos voláteis que poderão modular o aroma dos alimentos, o qual poderá ser potenciado pela dissolução do sal e libertação dos compostos voláteis incluídos na malha cristalina. Os compostos identificados parecem ter basicamente 3 origens: i) algas marinhas, ii) comunidade bacteriana envolvente e iii) poluição do meio.

Referências

- [1] - Belardi, R.; Pawliszyn, J. (1989) *Water Pollut. Res. J. Can.*, 24, 179-191; [2] - Arthur, C.; Pawliszyn, J. (1990) *Anal. Chem.*, 62, 2145-2148; [3] - Arthur, C. L.; Killam, L. M.; Buchholz, K. D.; Pawliszyn, J. (1992) *Anal. Chem.*, 64, 1960-1966; [4] - Rocha, S.; Ramalheira, V.; Barros, A.; Delgadillo, I., Coimbra, M.A. (2001) *J. Agric. Food Chem.*, 49, 5142-5151; [5] - Winterhalter, P.; Rouseff, R.L. Carotenoid-Derived Aroma Compounds: An Introduction, American Chemical Society, 2002; [6] - Zeb, A.; Mehmood, S. (2004), *Pakistan J. Nutr.*, 3, 199-204; [7] - Kamenarska, Z.; Gasic, M.J.; Zlatovic, M.; Rasovic, A.; Sladic, D.; Kljajic, Z.; Stefanov, K.; Seizova, K.; Najdenski, H.; Kujumgiev, A.; Tsvetkova, I.; Popov, S. (2002), *Bot. Mar.*, 45, 339-345; [8] - Fourçans, A.; Oteyza, T.; Wieland, A.; Solé, A.; Diestra, E.; Bleijswijk, J.; Grimalt, J.; Kühl, M.; Esteve, I.; Muyzer, G.; Caumette, P.; Duran, R. (2004) *FEMS Microbiol. Ecol.*, 51, 55-70; [9] - Qiming, X.; Haidong, C.; Huixian, Z.; Daqiang, Y. (2006) *Flavour and Fragr. J.*, 21, 524-526; [10] - Saito, I.; Onuki, A.; Seto, H. (2004) *Indoor Air*, 14, 325-332.