

ESTUDO DA ESTABILIDADE DA GORDURA DE LINGUIÇAS DE CARNE SUÍNA
SOB O ASPECTO DA RANCIDEZ OXIDATIVA

ELISABETH MARY CUNHA DA SILVA

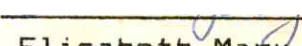
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, COMO
REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA - 1991

Esta Dissertação foi submetida como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia de Alimentos, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e encontra-se à disposição dos interessados na Biblioteca Central da referida Universidade

A citação de qualquer trecho desta Tese é permitida, desde que seja feita de conformidade com as normas da ética científica.


Elisabeth Mary Cunha da Silva

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 22/02/91


Prof. Jorge Fernando Fuentes Zapata
Orientador


Prof. Carlos Brunet Martins


Prof. Geraldo Arraes Maia


Prof. Humberto Ferreira Oria

Aos meus pais, JOSÉ e EDITE,
que nunca mediram esforços para que
eu atingisse meus objetivos

DEDICO ESTE TRABALHO

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade oferecida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Projeto de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Nordeste (PDCT - NE/14), pela ajuda de material.

Ao professor JORGE FERNANDO FUENTES ZAPATA, pela orientação criteriosa, apoio, amizade, os meus reconhecimentos e sincera gratidão.

Ao professor CARLOS BRUNET MARTINS, pelas sugestões amizade e confiança.

Ao professor GERALDO ARRAES MAIA, pela confiança e apoio.

Ao professor HUMBERTO FERREIRA ORIA, pelas valiosas sugestões no aprimoramento deste trabalho.

Meu agradecimento todo especial "post mortem", ao professor LUCIANO FLÁVIO FROTA DE HOLANDA.

Ao professor DUÍLIO FONTENELE pelo incentivo e apoio no transcorrer do curso de Mestrado

A Companhia Industrial Brasileira de Alimentos (CBR) pela concessão de matéria prima, necessária à realização deste estudo e, ao Engenheiro Agrônomo, Luís Augusto de Vasconcelos, da citada empresa, pela colaboração no processamento das amostras

Ao Engenheiro de Alimentos, Antenor Silva Júnior pela colaboração nas análises de Ácidos Graxos.

Aos meus colegas, Lúcia de Fátima Pereira, Magda Maria Marinho, Silvana Maria Gomes Andrade e em especial a Luiz Alves Bitu, pela ajuda, amizade e estímulo em todas as horas

Aos demais professores, colegas e funcionários do Curso de Mestrado em Tecnologia de Alimentos e aos que não foram citados, mas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	PÁGINA
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS EM ANEXO.....	xii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
1 - <u>INTRODUÇÃO</u>	1
2 - <u>REVISÃO DE LITERATURA</u>	4
2.1 - <u>Os Lipídios e o Processo Oxidativo</u>	4
2.1.1 - Produtos da Oxidação dos Lipídios.....	6
2.1.2 - Tipos de Oxidação Lipídica.....	8
2.1.2.1 - Autoxidação.....	8
2.1.2.2 - Oxidação Catalisada por Enzimas.....	10
2.1.3 - Outras Reações dos Lipídios.....	15
2.1.3.1 - Reversão.....	15
2.1.3.2 - Polimerização.....	16
2.1.4 - Efeitos Tóxicos da Oxidação dos Lipídios.....	17
2.1.5 - Agentes Promotores da Oxidação Lipídica.....	20
2.1.6 - Medição da Oxidação Lipídica.....	24
2.1.7 - Inibidores da Oxidação dos Lipídios.....	28
2.1.7.1 - Antioxidantes Naturais.....	28
2.1.7.2 - Antioxidantes Sintéticos.....	31

2.2 - <u>Oxidação das Gorduras nas Carnes Vermelhas</u>	34
2.2.1 - Condições que Contribuem para a Oxidação dos Lipídios da Carne.....	36
2.2.1.1 - Efeito do Cozimento das Carnes.....	36
2.2.1.2 - Efeito da Temperatura de Estocagem das Carnes.....	38
2.2.1.3 - Efeito da Embalagem sobre a Oxidação da Gordura nas Carnes.....	40
2.2.2 - Papel do Ferro Heme e Ferro não Heme sobre a Oxidação das Gorduras das Carnes.....	41
2.2.3 - Desenvolvimento de Sabores Rejeitáveis e Sabor de Carne Guardada Cozida (warmed-over- flavor).....	45
3 - <u>MATERIAL E MÉTODOS</u>	49
3.1 - <u>Material</u>	49
3.2 - <u>Desenho Experimental</u>	49
3.3 - <u>Métodos</u>	50
3.3.1 - Composição Química Proximal.....	50
3.3.1.1 - Umidade.....	51
3.3.1.2 - Cinzas.....	51
3.3.1.3 - Gordura.....	52
3.3.1.4 - Proteína.....	52
3.3.2 - Caracterização da Gordura.....	53
3.3.2.1 - Extração dos Lipídios Totais.....	53
3.3.2.2 - Determinação dos Fosfolipídios Totais.....	54
3.3.2.3 - Determinação de Colesterol.....	55
3.3.2.4 - Separação dos Lipídios Neutros e Polares (Fosfolipídios).....	56
3.3.2.5 - Identificação dos Lipídios Neutros e Fos- folipídios por Cromatografia em Camada Fina.....	57

3.3.2.6 - Determinações de Ácidos Graxos por Cromatografia Gás-Líquido.....	58
3.3.3 - Indicadores da Estabilidade da Gordura.....	59
3.3.3.1 - índice de Peróxidos.....	60
3.3.3.2 - Ácidos Graxos Livres.....	60
3.3.3.3 - Determinação do Malonaldeído pela Técnica do TBA (Ácido 2-tiobarbitúrico).....	61
3.3.3.4 - Compostos Carbonílicos.....	62
3.4 - Análise Estatística.....	63
4 - <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	64
4.1 - <u>Composição Proximal das Lingüicas de Suíno</u>	64
4.2 - <u>Caracterização da Gordura de Lingüica de Carne Suína</u>	66
4.2.1 - Fosfolípidios.....	66
4.2.2 - Colesterol.....	68
4.2.3 - Identificação dos Lipídios Neutros e Polares por Cromatografia em Camada Fina.....	70
4.2.4 - Composição de Ácidos Graxos nas Lingüicas.....	73
4.3 - <u>Estabilidade da Gordura de Lingüica Suína sob Estocagem</u>	80
4.3.1 - índice de Peróxidos.....	80
4.3.2 - Ácidos Graxos Livres.....	82
4.3.3 - Teor de Malonaldeído Estimado pela Técnica do Ácido 2 - tiobarbitúrico (TBA).....	87
4.3.4 - Compostos Carbonílicos.....	90
5 - <u>CONCLUSÕES</u>	94
6 - <u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	97
ANEXOS.....	111

LISTA DE FIGURAS

FIGURA

PÁGINA

- | | | |
|---|--|----|
| 1 | Cromatografia em camada delgada dos lipídios neutros, da gordura extraída de lingüiças calabresas defumadas. Pontos 1 e 2 são padrões de colesterol e tripalmitina, respectivamente e os pontos 3 e 4 são os lipídios neutros das lingüiças com e sem antioxidante, respectivamente | 72 |
| 2 | Cromatografia em camada delgada dos lipídios polares extraídos da gordura de lingüiças calabresas defumadas. Pontos 1, 2, 3, 4 são padrões de fosfatidilserina, esfingomieline, fosfatidilcolina e fosfatidiletanolamina, respectivamente. Pontos 5 e 6 representam os lipídios polares das lingüiças com e sem antioxidante, respectivamente. | 74 |
| 3 | Perfil cromatográfico dos ésteres metílicos dos ácidos graxos da gordura extraída de lingüiças calabresas defumadas com antioxidante | 77 |

4	Perfil cromatográfico dos ésteres metílicos dos ácidos graxos da gordura extraída de lingüiças calabresas defumadas sem antioxidante	78
5	Variação do índice de Peróxidos (meq de peróxidos/1000g da amostra) em lingüiças calabresas defumadas, estocadas por 40 dias sob refrigeração	81
6	Variação do índice de Peróxidos (meq de peróxidos/1000g da amostra) em lingüiças calabresas defumadas, estocadas por 30 dias à temperatura ambiente	83
7	Variação do Percentual de Ácidos Graxos Livres (% ácido oléico) em lingüiças calabresas defumadas, estocadas por 40 dias sob refrigeração	85
8	Variação do Percentual de Ácidos Graxos Livres (% ácido oléico) em lingüiças calabresas defumadas, estocadas por 30 dias à temperatura ambiente	86
9	Variação do N ^o TBA (mg de malonaldeído/1000g da amostra) em lingüiças calabresas defumadas, estocadas por 40 dias sob refrigeração	88
10	Variação do N ^o TBA (mg de malonaldeído/	

	1000g da amostra) em lingüiças calabresas defumadas, estocadas por 30 dias à temperatura ambiente	89
11	Variação dos Compostos Carbonílicos (μ moles/g de carne) em lingüiças calabresas defumadas, estocadas por 40 dias sob refrigeração	91
12	Variação dos Compostos Carbonílicos (μ moles/g de carne) em lingüiças calabresas defumadas, estocadas por 30 dias à temperatura ambiente	92

LISTA DE TABELAS EM ANEXO

TABELAS		PÁGINA
A - 1	Análise de variância dos resultados relativos ao índice de Peróxidos em lingüiças de suíno com antioxidante e armazenadas sob refrigeração	112
A - 2	Análise de variância dos resultados relativos ao índice de Peróxidos em lingüiças de suíno com antioxidante e armazenadas à temperatura ambiente	112
A - 3	Análise de variância dos resultados relativos ao índice de Peróxidos em lingüiças de suíno sem antioxidante e armazenadas sob refrigeração	113
A - 4	Análise de variância dos resultados relativos ao índice de Peróxidos em lingüiças de suíno sem antioxidante e armazenadas à temperatura ambiente	113
A - 5	Análise de variância dos resultados relativos a Ácidos Graxos Livres em lingüiças de suíno com antioxidante e armazenadas sob refrigeração	114

A - 6	Análise de variância dos resultados relativos a Ácidos Graxos Livres em lingüiças de suíno com antioxidante e armazenadas à temperatura ambiente	114
A - 7	Análise de variância dos resultados relativos a Ácidos Graxos Livres em lingüiças de suíno sem antioxidante e armazenadas sob refrigeração	115
A - 8	Análise de variância dos resultados relativos a Ácidos Graxos Livres em lingüiças de suíno sem antioxidante e armazenadas à temperatura ambiente	115
A - 9	Análise de variância dos resultados relativos ao TBA em lingüiças de suíno com antioxidante e armazenadas sob refrigeração	116
A - 10	Análise de variância dos resultados relativos ao TBA em lingüiças de suíno com antioxidante e armazenadas à temperatura ambiente	116
A - 11	Análise de variância dos resultados relativos ao TBA em lingüiças de suíno sem antioxidante e armazenadas sob refrigeração	117
A - 12	Análise de variância dos resultados relativos ao TBA em lingüiças de suíno sem antioxidante e armazenadas à temperatura am-	

	biente	117
A - 13	Análise de variância dos resultados relativos a Compostos Carbonílicos em lingüiças de suíno com antioxidante e armazenadas sob refrigeração	118
A - 14	Análise de variância dos resultados relativos a Compostos Carbonílicos em lingüiças de suíno com antioxidante e armazenadas à temperatura ambiente	118
A - 15	Análise de variância dos resultados relativos a Compostos Carbonílicos em lingüiças de suíno sem antioxidante e armazenadas sob refrigeração	119
A - 16	Análise de variância dos resultados relativos a Compostos Carbonílicos em lingüiças de suíno sem antioxidante e armazenadas à temperatura ambiente	119

RESUMO

Neste estudo avaliou-se a estabilidade de lingüiça de carne suína quanto ao fenômeno do ranço oxidativo. As lingüiças utilizadas eram do tipo calabresa, defumadas e elaboradas conforme duas formulações distintas, uma com antioxidante e outra sem antioxidante. Em ambos os tipos de lingüiças foram aplicados dois tratamentos: embalagem à vácuo e em presença de oxigênio, sendo estocadas em dois níveis de temperatura - refrigerada e ambiente. Foram procedidas análises da composição proximal, caracterização da gordura através da determinação dos fosfolipídios totais, teor de colesterol, separação e identificação dos lipídios neutros e polares e determinação do perfil de ácidos graxos. O acompanhamento do processo de rancidez oxidativa durante o período de estocagem foi realizado através do índice de Peróxidos, da determinação percentual de Ácidos Graxos Livres, do teste do ácido 2-tiobarbitúrico (TBA) e da quantificação dos Compostos Carbonílicos. As lingüiças apresentaram teores similares de umidade, proteína, gordura, cinzas e colesterol. Por outro lado, o teor de fosfolipídios totais apresentou-se um pouco maior nas lingüiças sem antioxidante. Cromatografia em camada fina confirma a presença do colesterol e da tripalmitina entre os lipídios neutros e da fosfatidilcolina, fosfatidilserina e fosfatidiletanolamina, entre os lipídios polares. A análise dos áci-

dos graxos por cromatografia gasosa mostrou uma maior proporção de ácidos graxos insaturados em relação a de ácidos graxos saturados na gordura das lingüiças sendo o ácido oléico o componente majoritário. O uso de antioxidante nas formulações de lingüiças não teve efeito estatisticamente significativo, entretanto, as lingüiças contendo este aditivo apresentaram-se menos vulneráveis ao processo oxidativo. A temperatura de refrigeração usada como meio para retardar o ranço oxidativo da gordura, não apresentou efeito definido. O uso de vácuo na embalagem controlou o desenvolvimento do processo oxidativo. Este efeito foi bem evidenciado pelos níveis de compostos carbonílicos formados nos produtos. A técnica que permitiu um melhor acompanhamento da oxidação da gordura nas lingüiças foi a medição dos compostos carbonílicos, formados durante o período de estocagem.

ABSTRACT

A study to evaluate the stability of pork sausages as measured by the oxidative rancidity was conducted. Smoked "calabresa" sausages were prepared according to a commercial formulation containing or not an antioxidant additive. Sausages were then packaged in nylon/polyethylene films either under vacuum or at atmosphere pressure and stored either at room or refrigeration temperatures for 40 days. Proximate analysis (moisture, protein, fat and ashes) as well as fat analysis (cholesterol and phospholipid levels and polar and neutral lipids) were performed on the sausages soon after processing. During the storage period weekly measurements of Peroxide Value, the content of malonaldehyde as well as the levels of free fatty acids and carbonyl compounds were made. Results indicated a similar pattern of composition for sausages containing or not the antioxidant. Phospholipid levels, however, were slightly higher in the product without antioxidant. Cholesterol and tripalmitin were abundant lipids in the neutral fraction of the fat whereas phosphatidyl choline, phosphatidyl serine and phosphatidyl ethanolamine were abundant in the polar lipid fraction. The fatty acid profile indicated a higher proportion of the unsaturated acids as compared with the saturated ones. Oleic acid was the most prominent fatty acid

found in the analyzed material. Sausages containing the antioxidant additive were slightly less susceptible to lipid oxidation although this effect was not statistically significant. Refrigerated storage did not affected the oxidative process through the storage period. The use of vacuum packaging lowered down the process of lipid oxidation in the sausages. This effect was quite evident by determination of carbonyl compounds showed to be the most appropriate way to monitor lipid oxidation in sausages during the storage period.

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente a conservação da carne é uma necessidade básica, razão pela qual pesquisadores e industriais se empenham em desenvolver meios de conservação mais eficazes. Os métodos de conservação da carne retardam ou evitam determinadas reações que a tornem inadequada como alimento ou que reduzam as suas qualidades. As alterações são produzidas por diferentes causas sendo as principais do tipo microbiano, químico e físico.

As carnes, processadas ou não, são ricas em proteína e outros nutrientes, sendo que sua composição varia com a natureza da carne ou produto cárneo, com os ingredientes adicionados e com o método de preparação utilizado. Entre as carnes curadas e processadas estão os embutidos, produtos constituídos à base de carne picada e condimentada, geralmente embalados de forma simétrica.

A palavra embutido deriva de salsus, palavra latina que significa salga, ou literalmente, carne conservada pelo sal. A preparação de embutidos, de origem remota, evoluiu lentamente através do simples processo de salga e secagem das carnes frescas que não podiam ser consumidas imediatamente.

Alguns embutidos têm mais gorduras e menos proteínas que as carnes musculares ou vísceras, devido aos recortes de

carne e outros ingredientes empregados em sua elaboração serem mais ricos em gordura que a maioria das carnes musculares. Em geral, seu conteúdo de umidade é inferior ao da carne fresca, como resultado da desidratação que se produz durante o aquecimento seco e defumação, e do seu maior conteúdo de gordura. Devido a estas diferenças, o valor energético de muitas carnes curadas é maior do que o das carnes frescas ou vísceras.

O sabor, a textura e a forma característica dos diferentes embutidos, que hoje se conhece como as salsichas tipo Frankfurt, salsichas de fígado, lingüiças frescas e defumadas de porco, salame etc., surgiram como consequência das variações dos processamentos impostos por diferenças culturais, geográficas, por disponibilidades de matérias primas e por condições climáticas.

A elaboração de lingüiça comum ou defumada é um ótimo processo para se conservar a carne em bom estado, além de torná-la mais agradável e atrativa para o consumidor. Com a defumação, a lingüiça obtém aroma e sabor especial e melhor aspecto visual. Além disso, os componentes da fumaça contribuem para evitar a rancidez e a alteração microbiana, dispensando o uso do frio durante o armazenamento. Este fator é de grande importância para o meio rural onde o uso de refrigeração não é tão freqüente.

Sabe-se que muitos produtos cárneos, principalmente embutidos e defumados, são encontrados nas prateleiras dos

supermercados à temperatura ambiente, e muitas vezes sem uma embalagem adequada. Com o passar dos dias, estes produtos começam a apresentar odores rançosos, causando problemas de aceitação e perda das qualidades nutricionais. Este trabalho tem como objetivo, estudar os fatores que propiciam o desenvolvimento da oxidação em lingüiças, verificando o efeito das condições de estocagem desses produtos sob a incidência do fenômeno do ranço oxidativo.

2 - REVISÃO DE LITERATURA

2.1 - Os Lipídios e o Processo Oxidativo

Lipídios tornam-se rançosos como resultado da oxidação e esta rancidez oxidativa é uma das principais causas da deterioração do alimento (GRAY, 1978).

A oxidação lipídica tem sido extensivamente revista (FRANKEL, 1983; PEARSON et al., 1983). O primeiro estágio na oxidação é a perda de um átomo de hidrogênio da cadeia acil graxo para formar um radical livre, o qual reage rapidamente com o oxigênio formando um peroxiradical. Este, retira um hidrogênio de uma outra cadeia de hidrocarbonetos, deixando um radical acila e produzindo um hidroperóxido. O hidroperóxido por sua vez sofre quebra homolítica para formar um radical aciloxi e um radical hidroxila. A quebra do radical aciloxi por cisão β produz aldeídos saturados e insaturados, álcoois, alcanos e alcenos. Oxidação subsequente pode ocorrer sobre os peróxidos originais ou sobre os aldeídos insaturados os quais então sofrem degradação posterior. Epóxidos, peróxidos cíclicos e hidroperóxidos bicíclicos podem também ser produzidos (ENSER, 1987).

Segundo HARPER (1977) a oxidação lipídica é uma

alteração química que redunde em sabor e odor desagradáveis da gordura dos alimentos. Acredita-se que o oxigênio do ar ataca a ligação dupla dos ácidos graxos insaturados para formar uma ligação peróxido. Certos metais como o cobre e o chumbo catalisam a oxidação. A exclusão do oxigênio ou a adição de um antioxidante retarda o processo. Radicais são produzidos durante a formação de peróxidos, podendo lesar os tecidos vivos a não ser que estejam presentes também, antioxidantes naturais, por exemplo, os tocoferóis (vitamina E) que reagem com os radicais livres. A peroxidação lipídica é catalisada in vivo, por compostos heme, com a hemoglobina e mioglobina e também pelos citocromos.

De acordo com PEARSON et al. (1983), a deterioração oxidativa dos lipídios dos alimentos envolve primariamente reações de autooxidação, as quais são acompanhadas por várias reações secundárias tendo características oxidativas e não oxidativas. Os lipídios importantes envolvidos na oxidação são as porções dos ácidos graxos insaturados, tais como as do oléico, linoléico e linolênico. A velocidade de oxidação desses ácidos graxos aumenta geometricamente com o grau de insaturação.

De acordo com GRAY (1978), a aceitabilidade de um produto alimentício depende da extensão na qual a deterioração oxidativa tem ocorrido, assim algum critério para se determinar o progresso desta reação é requerido. Não há um método analítico que correlacione as propriedades químicas com as propriedades organolépticas através de todo curso da auto-

xidação. O método de escolha depende de vários fatores, incluindo a natureza e história da amostra oxidada, o tipo de informação requerida, o tempo disponível e as condições do teste.

2.1.1 - Produtos da Oxidação dos Lipídios

De acordo com GARDNER (1979), os hidroperóxidos são os produtos iniciais da oxidação lipídica. Os hidroperóxidos lipídicos são inodoros e insípidos (HENICK et al., 1954), entretanto eles quebram para dar misturas complexas de compostos voláteis de baixo peso molecular. Alguns destes compostos voláteis têm aromas distintos a concentrações tão baixas quanto uma parte por milhão (1ppm) (FORSS, 1972, citado por MOTTRAM, 1987).

Segundo DUGAN Jr. (1982), os hidroperóxidos transformam-se rapidamente por ação da energia térmica, radiações de alta energia e catalisadores metálicos ou enzimas. Esta decomposição ocasiona a formação de novos radicais que se somam a reação em cadeia. Esta proliferação de radicais acelera o processo oxidativo sem necessidade de recorrer a novos precursores. Quando a concentração de hidroperóxidos é baixa, sua decomposição dá-se segundo a reação monomolecular seguinte: $ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + ^{\cdot}OH$. Entretanto, se a concentração é elevada a reação é do tipo bimolecular: $2ROOH \rightarrow RO_{\cdot} + ROO_{\cdot} + H_2O$. Os radicais $RO_{\cdot}$ podem também participar na fase de propaga-

ção, apesar de que predominam os radicais ROO. de maior energia. Os hidroperóxidos têm tendência a unir-se entre si mediante pontes de hidrogênio, quando a temperatura é baixa ou sua concentração elevada.

A decomposição dos hidroperóxidos lipídicos envolve um conjunto complexo de reações. Produtos voláteis são formados pela clivagem homolítica, havendo separação de radicais hidroxilas e formação de radicais alcoxi (FRANKEL, 1983). A natureza do produto volátil, formado a partir de um hidroperóxido particular, depende da composição da cadeia alquila e a posição onde a cisão da cadeia acontece (MOTTRAM, 1987).

Os hidroperóxidos lipídicos podem também condensar em dímeros e polímeros. Esses materiais de alto peso molecular, podem, no entanto, oxidar-se e decompor-se em produtos voláteis de quebra. Produtos secundários posteriores consistem de materiais monoméricos oxigenados, incluindo epoxiidroperóxidos, cetoidroperóxidos, diidroperóxidos, peróxidos cíclicos e endoperóxidos bicíclicos, os quais podem também sofrer nova quebra, produzindo materiais voláteis e dialdeídos que contribuem para a degradação do flavor dos alimentos (FRANKEL, 1983).

Um dos campos ativos da pesquisa sobre lipídios oxidados em alimentos, nos anos recentes, tem sido a identificação de compostos carbonílicos voláteis responsáveis pelo sabor e aroma que resultam desse tipo de reação (KEENEY, 1962). Os carbonílicos que formam bases de Schiff perdem o

efeito produtor de odor rancoso em alimentos. Mas essas bases de Schiff e os materiais marrons de alto peso molecular são instáveis e produzem novos voláteis que afetam as características de flavor dos alimentos, especialmente durante o processamento e o cozimento (FRANKEL, 1983).

Como os aldeídos e as cetonas são os produtos voláteis predominantes resultantes da quebra dos hidroperóxidos e são responsáveis por odores rejeitáveis associados com a oxidação lipídica, supõe-se que a medida deles correlacione bem com trocas no flavor. Embora tenham sido desenvolvidos métodos para medir carbonílicos por colorimetria (KELLER & KINSELA, 1973) e métodos cromatográficos a gás (RUENGER et al., 1978), eles não têm alcançado muito sucesso em relação as trocas no flavor e a quantificação dos carbonílicos no músculo. Sucesso maior tem sido alcançado com o teste do ácido 2-tiobarbitúrico (TBA). Este mede o malonaldeído, um produto da decomposição dos lipídios, solúvel em água, o qual tem sido usado como um indicador da extensão da deterioração dos lipídios (GRAY, 1978; COXON, 1987).

2.1.2 - Tipos de Oxidação Lipídica

2.1.2.1 - Autooxidação

Segundo DUGAN Jr. (1982), a oxidação das gorduras é

conhecida como autooxidação devido ao fato de que ela aumenta à medida que prossegue a reação.

Em geral, a autooxidação pode ser definida como a reação de algum material com o oxigênio molecular. Vários mecanismos têm sido descobertos ou propostos para a autooxidação de muitos materiais orgânicos e os principais têm sido completamente bem elucidados. Entretanto, há um grande número de reações secundárias envolvidas na deterioração oxidativa dos materiais lipídicos, mas informações a esse respeito, são limitadas, (LUNDBERG, 1962)

De acordo com TRIEBOLD & AURAND (1963), a autooxidação é o tipo de deterioração mais comum e importante porque todas as gorduras comestíveis usadas como alimentos ou como componentes de gêneros alimentícios contêm glicerídeos de ácidos graxos insaturados e estes estão sujeitos a este tipo de deterioração.

Devido ao processo oxidativo, a gordura tem um leve sabor doce nos primeiros estágios da deterioração, tornando-se mais pungente e ofensivo com o progresso da oxidação. Os odores e sabores característicos que se tornam evidentes não são devidos a uma única substância química, mas uma variedade de aldeídos, cetonas e ácidos produzidos em pequenas quantidades como produtos secundários da oxidação (TRIEBOLD & AURAND, 1963)

Segundo LEA (1962), entre os constituintes dos alimentos susceptíveis à autooxidação estão os ácidos graxos in-

saturados em suas várias formas de combinação e um número menor de constituintes, quase igualmente importantes, como as substâncias responsáveis pelos aromas naturais, flavor e cor dos alimentos, bem como, algumas vitaminas.

Segundo LOURY et al. (1965), citados por FRANK et al. (1982), vários mecanismos de reação são possíveis para o processo oxidativo, já que este é iniciado pela formação de radicais como o resultado da separação homolítica dos átomos de hidrogênio na posição alfa com respeito à dupla ligação.

A autooxidação das gorduras, procede-se através da formação de um hidroperóxido. Evidências experimentais consideráveis indicam que os hidroperóxidos são os predominantes mas não os produtos primários exclusivos da autooxidação das gorduras. A autooxidação ocorre por mecanismo em cadeia, no qual acredita-se que os radicais livres sejam os perpetuadores da reação (TRIEBOLD & AURAND, 1963).

2.1.2.2 - Oxidação Catalisada por Enzimas

- Oxidação pela Lipoxidase ou Lipoxigenase

A lipoxidase, também conhecida como lipoxigenase, é uma enzima que catalisa a oxidação direta dos lipídios, contendo sistemas cis-cis 1,4 pentadieno em hidroperóxidos obtidos.

camente ativos, que contêm um sistema de dupla ligações cis, trans conjugadas. Os substratos naturais incluem ácidos graxos poliinsaturados como o linoléico, linolênico e araquidônico e ácidos graxos de óleos de pescado (TAPPEL, 1962; RICHARDSON, 1982).

A tendência das gorduras e óleos ao ranço é um fenômeno conhecido desde a antiguidade. A rancidez é um nome geral com o qual se designa a alteração dos lipídios devido a um armazenamento demasiadamente longo, à ação microbiana ou a oxidação. Esta tendência a oxidação é facilmente explicável na presença de cadeias longas de hidrocarbonetos insaturados. In situ, esta oxidação é catalisada pela enzima lipoxidase. (BRAVERMAN, 1967).

Enzimas lipoxidativas têm sido isoladas da soja e outros tecidos vegetais, bem como do porco, peixe e outros animais. A lipoxidase da soja catalisa a oxidação de certos ácidos graxos produzindo os peróxidos. Ácidos graxos com duas ou mais duplas ligações metilênicas intercaladas são os únicos atacados (TRIEBOLD & AURAND, 1963).

Segundo RICHARDSON (1982), a lipoxigenase é uma enzima de origem vegetal que tem importância prática para o bromatólogo, pois as verduras contêm ácidos linoléico e linolênico que estão sujeitos à peroxidação por enzimas. O acúmulo de compostos carbonílicos em ervilhas congeladas não tratadas com calor, deve-se a lipoxigenase. Os tecidos vegetais que contêm essa enzima, quando não submetidos a trata-

mento térmico, ocasionam uma rápida perda do gosto desses vegetais. A lipoxidase também atua sobre os pigmentos como os carotenos e as xantofilas, oxidando-os e sobre a clorofila descolorindo-a.

TAPPEL (1962), afirma que antioxidantes polifenólicos são os únicos inibidores de importância conhecida sobre a lipoxigenase. Entre eles, o ácido nordihidroguaiarético é o de maior poder.

- Rancidez Lipolítica ou Hidrolítica

A ação de determinadas enzimas, o aquecimento e as reações químicas rompem as ligações ésteres dos lipídios, fenômeno conhecido como lipólise, rancidez lipolítica ou hidrolítica. Este fenômeno tem sido estudado nas gorduras lácteas, devido ocorrer facilmente neste substrato e também pela importância que ele tem no gosto de distintos produtos derivados do leite. Não é certo a idéia generalizada de que precisamente o ácido butírico seja o responsável pelo odor a ranço no leite, já que não se trata da ação isolada de um só ácido e sim de um conjunto de ácidos com longitude de cadeia compreendida entre C_4 e C_{12} (DUGAN Jr., 1982).

Segundo POTTER (1973), pelo processo de hidrólise os triglicerídeos das gorduras são separados em seus componentes básicos: glicerol e ácidos graxos livres. Os ácidos graxos

livres, especialmente os de cadeias curtas, são odoríferos e conferem sabor e odor rançosos às gorduras e óleos. A rancidez hidrolítica difere da rancidez oxidativa porque ela não requer oxigênio para ocorrer, mas é favorecida pela presença da umidade, altas temperaturas e enzimas lipolíticas naturais.

De acordo com BOBBIO & BOBBIO (1984), a hidrólise pode ser enzimática ou química. A hidrólise química é muitas vezes causada pelo uso de lipídios como meio transmissor de calor aos alimentos. Neste caso a água, bases ou ácidos do alimento podem contaminar o lipídio e, pela ação do calor, a hidrólise pode ocorrer com velocidade apreciável. Ainda que tal transformação atinja somente pequena parte da gordura, o forte cheiro de alguns dos ácidos graxos livres, é suficiente para causar sensível alteração no alimento.

A enzima lipase que catalisa a desesterificação dos triglicerídios, se encontra em todas as oleaginosas. A velocidade da ação catalítica dessa enzima varia nos diferentes óleos (BRAVERMAN, 1967).

DUGAN Jr. (1982) comenta que, independente da causa, a lipólise diminui muito a qualidade das gorduras destinadas a condimentos e a frituras já que, como consequência da mesma, decresce o ponto de fumaça (temperatura na qual aparecem vapores na superfície da gordura aquecida). Os alimentos preparados com estas gorduras, apresentam superfícies agrietadas, aumento da tendência ao escurecimento e incremento do conteúdo de gordura devido a absorção. Pequenas quantidades

de ácidos graxos livres são capazes de baixar consideravelmente o ponto de fumaça.

- Rancidez Cetônica

Segundo TRIEBOLD & AURAND (1963), a rancidez cetônica é causada pela oxidação enzimática de certos ácidos graxos saturados de baixo peso molecular com produção de metil cetonas. As enzimas são formadas por um número dos então chamados "mofos secos", (Penicillium, Aspergillus e Monilia) quando crescem em um substrato gorduroso. A rancidez cetônica está restrita principalmente à gordura do coco, embora gorduras do leite possam sofrer este tipo de deterioração. Os ácidos graxos envolvidos da gordura do coco são: caprílico, cáprico e láurico que sob oxidação parcial e descarboxilação formam metil-amil-cetona, metil-heptil-cetona e metil-nonil-cetona, respectivamente. As condições que favorecem este tipo de deterioração são aquelas que favorecem o crescimento dos mofos, isto é, umidade, temperatura ótima, oxigênio, nutrientes etc. A deterioração é diminuída pela eliminação das condições favoráveis ao crescimento dos mofos e, também, pela esterilização, para destruir os esporos e micélios, seguido pela estocagem sob condições em que a gordura não seja reinfectada.

2.1.3 - Outras Reações dos Lipídios

2.1.3.1 - Reversão

Alguns óleos desenvolvem sabores e odores estranhos inclusive a baixos índices de peróxidos. Alguns sabores, recordam os dos feijões, manteiga, pescado, relva, feno, isto é muito característico em óleos de soja tanto normais como hidrogenados. Este fenômeno pouco freqüente em gorduras de origem animal, com exceção dos mariscos e óleos de pescado, é conhecido como reversão do gosto (DUGAN Jr., 1982)

TRIEBOLD & AURAND (1963) afirmam que a reversão do flavor das gorduras comestíveis parece ser devido a uma quantidade muito pequena da oxidação de certos componentes da gordura. Os ácidos graxos contendo mais do que duas duplas ligações e um isômero do ácido linoléico, 9-15-ácido linoléico, formado pela hidrogenação, têm sido os componentes da gordura sugeridos como responsáveis pela reversão do flavor.

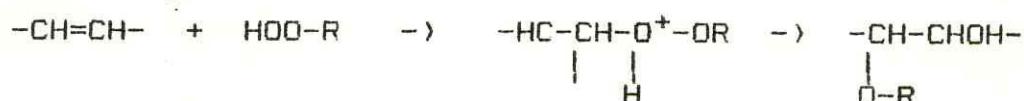
BOBBIO & BOBBIO (1984) comentam que o processo de reversão parece estar associado à presença do ácido linolênico e que deve ser semelhante à oxidação encontrada na autooxidação. Entre os produtos isolados há vários aldeídos, cetonas e ésteres. A presença de hexen-3-al parece estar diretamente associada ao cheiro de vagem, comum em alguns óleos que sofreram reversão.

A solução mais promissora para a prevenção da reversão do flavor em margarina e gordura para confeitaria, parece ser a melhora e modificação do processo de hidrogenação do óleo de soja. (TRIEBOLD & AURAND, 1963).

2.1.3.2 - Polimerização

O calor, a oxidação e a presença de radicais ou catalisadores são fatores que conduzem a polimerização dos ácidos graxos insaturados dos lipídios. O aquecimento de gorduras e óleos, como por exemplo, nas frituras, produz trocas dos índices de refração, peso molecular, cor ou viscosidade e também conjugação de duplas ligações, assim como a transformação de ligações cis em trans (DUGAN Jr., 1982).

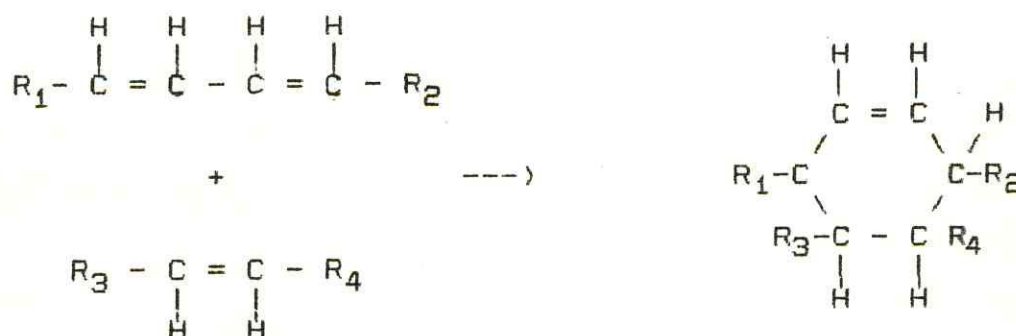
Segundo KEENEY (1962), a polimerização é a maior reação da autooxidação dos lipídios. Os polímeros podem ser formados como na reação seguinte, ou por associação direta de radicais livres alquila e alcoxi:



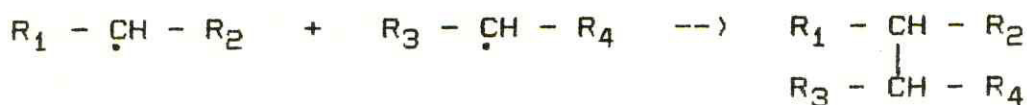
Outros tipos de polímeros formados por ligações carbono-carbono podem ser originados pela interação de radicais livres tipo alquila. Ambos os tipos de polímeros podem

conter estruturas cíclicas.

DUGAN Jr. (1982), afirma que alguns polímeros se originam segundo a reação de Diels-Alder, entre dienos conjugados com estruturas trans-trans com grupos olefínicos de outras moléculas com o que se obtém dímeros do tipo ciclohexeno substituídos.



Também há a possibilidade de que se unam dois radicais para formar um dímero não cíclico.



2.1.4 - Efeitos Tóxicos da Oxidação dos Lipídios

De acordo com SANDERS (1987), há três classes distintas de materiais na gordura oxidada que têm efeitos tóxicos: a) ácidos graxos peroxidados e seus produtos finais subsequentes; b) material polimérico e c) esteróis oxidados.

A atividade farmacológica variará, podendo ser muito potente. O material polimérico é pobremente digerido mas poderá reagir com os conteúdos do intestino. Os esteróis oxidados, particularmente o colesterol, poderão ter atividade hormonal. Outros materiais potencialmente tóxicos resultam da pirólise da gordura na carne e peixe grelhados e fritos, resultando na produção de hidrocarbonetos aromáticos cíclicos os quais são carcinogênicos conhecidos.

Segundo MEAD (1962), compostos poliméricos podem estar presentes nos lipídios autooxidados, principalmente nos produtos de reações anaeróbicas em altas temperaturas. O produto tóxico de tais reações é um ácido monomérico cíclico. Os glicerídios contendo estes ácidos cíclicos podem aparentemente ser hidrolisados no intestino e os produtos podem ser absorvidos. Parece que, embora os produtos poliméricos lipídicos contendo ligações C-C ou C-O-C não possam ser prontamente digeridos ou absorvidos, os ácidos monoméricos cíclicos ou oxigenados podem ser separados dos glicerídios e aparecer na linfa. Durante o processo de absorção (mas não da digestão) grupos peróxidos podem ser reduzidos e os ácidos oxigenados resultantes podem ser absorvidos. A toxicidade dos monômeros cíclicos parece ser exercida sistematicamente enquanto que a toxicidade dos peróxidos deve ocorrer no lúmen intestinal ou nas células.

Tem sido afirmado que os peróxidos da dieta podem ser absorvidos, ocasionando a destruição das vitaminas A e E nos tecidos. Entretanto há evidência de que esse efeito não seja

devido a absorção de peróxidos (MEAD, 1962).

Os alimentos contendo colesterol, particularmente aqueles que recebem calor e tratamento com oxigênio durante o processamento e a estocagem, podem ser um dos mais importantes fatores na dieta da patogênese da arteriosclerose. Muitos produtos da autooxidação do colesterol têm estruturas que inibem a enzima 3-hidroxi 3-metil glutaril coenzima A redutase (HMG-CoA redutase). A presença desses compostos no colesterol exógeno está associado com a inibição tanto da síntese do colesterol hepático como da biossíntese do colesterol em cultura de células (PEARSON et al., 1983).

TAYLOR et al. (1979), citados por PEARSON et al. (1983), afirmam que os alimentos desidratados em pó, estocados ao ar e à temperatura ambiente, podem ser as principais fontes da oxidação de produtos angiotóxicos do esterol na dieta. Ovo e leite em pó, como também produtos contendo soro de leite desidratado deveriam ser avaliados com respeito ao seu conteúdo de produtos da oxidação do colesterol. Outras fontes dessas angiotoxinas incluem carnes defumadas, peixe e queijo velho.

Até o presente, a importância do malonaldeído com relação a saúde humana em alimentos de músculos não é conhecida, mas dados disponíveis enfatizam o desejo de minimizar sua ocorrência durante a estocagem e comercialização. Estudos em sistema modelo têm apontado o malonaldeído como um catalisador na formação de N-nitrosaminas. Muitos desses compos-

tos são carcinogênicos e são formados principalmente da reação de amins secundárias, ocorrendo naturalmente com nitritos que podem ser adicionados aos alimentos (GRAY, 1981 citados por PEARSON et al., 1983). Nitrosação das amins secundárias na presença de malonaldeído parece ocorrer através das amino acroleínas sob condições suavemente acídicas. O malonaldeído, com seu sal enólico de sódio (β -oxiacroleína de sódio) como também seu acetal, tetraetoxipropano (TEP) foram tóxicos aos ratos. Sua toxicidade foi maior do que a do formaldeído ou glioxal. Ele também causou mutagênese em algumas linhagens de Salmonella (PEARSON et al., 1983).

2.1.5 - Agentes Promotores da Oxidação Lipídica

É um fato conhecido que óleo e gordura absorvem oxigênio por um período de tempo, sem que seja detectado alteração no sabor. Esta fase é chamada período de indução, que é seguida por outra fase na qual a absorção é mais rápida. A velocidade de oxidação continua por um período de tempo considerável, após o qual há um decréscimo. A extensão de cada período é alterada por vários fatores que afetam o curso da oxidação, para cada tipo de gordura.

Segundo TRIEBOLD & AURAND (1963), um fator que afeta a autooxidação é a quantidade de insaturação nas mesmas. Entretanto, a quantidade de insaturação pode não ser tão importante quanto o tipo de insaturação. LUNDBERG (1962) afirma

que a reação de autoxidação envolve grupos acilas insaturados e dependendo da quantidade de insaturação original do grupo acila e outros fatores, a formação de hidroperóxidos poderá ou não envolver a troca da dupla ligação.

O oxigênio é necessário para que a autoxidação das gorduras ocorra. A remoção do oxigênio atmosférico de uma gordura ou de um produto gorduroso melhorará a manutenção das suas qualidades. Isto é praticado comercialmente na indústria de alimentos, pela embalagem a vácuo ou embalagem com um gás inerte como o nitrogênio (TRIEBOLD & AURAND, 1963).

BOBBIO & BOBBIO (1984), afirmam que a formação de oxigênio singlete, necessário para a iniciação da autoxidação, precisa de fotossensibilizadores, isto é, substâncias que em presença da luz atuam baixando a energia de uma determinada transformação. Nos alimentos tem-se como possíveis fotossensibilizadores, a clorofila, a hemoglobina a mioglobina e a riboflavina e seus produtos de degradação como a feofitina. Naturalmente em presença de luz ou de fotossensibilizadores outros caminhos existem para a formação do oxigênio singlete como a presença de íons metálicos polivalentes.

A luz e o calor são fatores ambientais que conduzem a autoxidação. É postulado que a dupla ligação de um ácido graxo insaturado é capaz de captar fontes externas de energia, tais como energia calorífica e luminosa as quais levam os elétrons a um estado mais alto de energia. Quando energia suficiente é absorvida e os elétrons atingem um nível crítico

de excitação, o excesso de energia é dissipado por um elétron, escapando da molécula e levando um próton com ele (1º passo no mecanismo de autooxidação) (TRIEBOLD & AURAND, 1963).

Segundo KORHONEN et al. (1983) há desvantagem na exposição da carne a luz ultravioleta (U.V.) pois ela tem um efeito prejudicial sobre a cor da mesma pele a aceleração da formação de metamioglobina. Um outro problema é que a luz U.V. tende a acelerar o desenvolvimento da rancidez oxidativa, especialmente em gorduras insaturadas.

Segundo FRANKEL (1983) a níveis muito baixos, a água tem um efeito antioxidante sobre a oxidação lipídica dos alimentos estocados. Este efeito antioxidante tem sido explicado de maneiras diferentes, principalmente: pelo decréscimo da atividade pró-oxidante dos metais (formação de sais hidratados metálicos, os quais são menos solúveis na gordura); pela prevenção da decomposição dos hidroperóxidos lipídicos (estabilização por pontes de hidrogênio) e pela promoção do escurecimento não enzimático (produção de materiais antioxidantes).

O mesmo autor, anteriormente citado, afirma que a concentrações altas, a água age como pró-oxidante pois aumenta a mobilização de reactantes, como os catalisadores dissolvidos na fase aquosa lipídio-água onde os hidroperóxidos se concentram. A água tem um efeito profundo sobre as interações entre os produtos da oxidação lipídica e outros componentes alimentícios, especialmente compostos heme, aminoácidos e proteínas. A atividade de água afeta fortemente as ligações

das proteínas, a inativação de enzimas, a cisão protéica, a produção de radicais protéicos e a destruição de aminoácidos.

BOBBIO & BOBBIO (1984) comentam que baixos teores de água ou altos teores de cloreto de sódio (por exemplo, carnes curadas), resultam numa atividade de água próxima da camada de absorção primária, acelerando a rancificação como resultado da desidratação dos íons catalisadores e como consequência, possibilitando a reação desses íons, agora sem a proteção da água de hidratação.

CHANG & WATTS (1950), citados por WATTS (1962), afirmam que o efeito do sal sobre a oxidação lipídica depende, acima de tudo, da umidade livre no sistema. Quando essa é removida, o sal aumenta progressivamente a velocidade de oxidação para um valor pico, apenas menor que a completa secagem.

De acordo com HALL (1987), em ambos, carne crua e emulsões modelo, os pigmentos férricos da hematina são catalisadores potentes da oxidação lipídica. Ferro inorgânico e pigmentos ferrosos a níveis encontrados na carne são relativamente inativos frente ao toucinho, embora ferro inorgânico possa ser um catalisador para a oxidação dos fosfolipídios. Em carnes aquecidas, o sistema é mais complexo e o ferro inorgânico pode desempenhar um papel mais importante. Em sistemas modelo, a peroxidação dos lipídios pode catalisar a oxidação da hemoproteína mas na carne e emulsões à base de carne, o efeito parece ser mínimo.

Certos metais, especialmente cobre, ferro, cobalto e manganês agem como pró-oxidantes na autooxidação das gorduras, pela decomposição dos peróxidos e produção de radicais livres. No processamento e embalagem da gordura e de produtos gordurosos, toda precaução deve ser tomada para eliminar a contaminação com os referidos metais (TRIEBOLD & AURAND, 1963).

De acordo com LUNDBERG (1962), além dos traços de metais que podem influenciar na velocidade da oxidação, outras substâncias estranhas podem estar presentes e agir como pró-oxidantes. Os catalisadores biológicos e todas as formas de radiações de luz, com comprimento de onda na região do infra-vermelho, têm efeito sobre a oxidação. A luz visível é particularmente eficiente na presença de pigmentos fotoquímicos, tais como a clorofila

Pequenas quantidades de lipídios oxidados promovem a oxidação de outros lipídios não oxidados, pois servem de fontes de radicais para iniciar a reação de oxidação. (BOBBIO & BOBBIO, 1984)

2.1.6 - Medição da Oxidação Lipídica

A oxidação lipídica é um processo complexo e há várias maneiras de se tentar medir a extensão das trocas que ocorrem. O estágio crítico é alcançado num produto alimentí-

cio, quando ele se torna inaceitável devido a aparência, odor ou sabor. Seria desejável ter um método de medição da extensão da oxidação, o qual permitisse alguém predizer, a partir de medidas químicas ou físicas, quando um produto se torna inaceitável por determinação sensorial. Seria importante a utilização de um método de medição dos primeiros sinais da troca oxidativa no produto, avaliando os efeitos das diferentes rações animais, as condições de processamento, os níveis de aditivos ou qualquer informação sobre a estabilidade oxidativa do produto final, para se obter uma avaliação mais precisa (COXON, 1987).

De acordo com DUGAN Jr. (1955), a detecção de estágios avançados da rancidez na gordura ou alimentos gordurosos, nunca tem sido um problema para pessoas com sentido olfatório normal. As preferências atuais por produtos com sabores e aromas suaves e frescos requerem que se tenham maneiras e meios para avaliar a manutenção da qualidade e a rancidez incipiente. A história de testes objetivos para rancidez e para manutenção da qualidade começaram há muitos anos atrás com o desenvolvimento do teste de Kreiss (1902) e em seguida foram desenvolvidos os métodos de oxigênio para a determinação da resistência de uma gordura ao ranço.

Segundo FARIA & MUKAI (1984), para desenvolver e objetivar meios para avaliar os sistemas lipídicos que sofrem oxidação, devem ser considerados a composição do lipídio, a captura de oxigênio, os produtos intermediários da formação de peróxidos e os produtos finais da reação ou da decomposi-

ção dos mesmos. A composição dos lipídios de um alimento complexo é difícil de se julgar pois, o próprio processo de extração desses lipídios, numa alternativa para técnicas analíticas, pode originar uma conclusão falsa.

Para FRANK et al. (1982), a avaliação da qualidade das gorduras com respeito ao frescor, propriedades de manutenção e armazenabilidade, pode ser realizada tanto por métodos dinâmicos como por métodos estáticos. Podem ser feitas determinações analíticas de várias características (tais como o índice de peróxidos) relativas ao grau de autooxidação que já tem ocorrido. Os métodos dinâmicos, por outro lado, permitem uma melhor precisão da resposta futura de uma gordura à influência oxidativa, isto é, a sua estabilidade. Nesses métodos a gordura está sujeita a um fluxo de ar à temperatura de 100-105°C e outras condições definidas de reação.

De acordo com FARIA & MUKAI (1984), as técnicas que seguem a captura de oxigênio durante o teste dinâmico de oxidação incluem o método da Bomba de Oxigênio (MBO), o método Barcroft-Warburg e o método de EKET. Nenhum deles, entretanto, pode medir a afinidade de um produto à oxidação durante o princípio do "período de indução", da formação e da decomposição dos peróxidos. O método do oxigênio ativo (MOA) e o teste do forno de Schall são dois métodos para a determinação do índice de Peróxidos. Este índice, quando medido objetivamente, permite correlacionar os níveis detectáveis dos produtos da decomposição de peróxidos e/ou produtos da reação final com aqueles dos fatores que causam odores rejeitáveis.

Aparentemente, nenhum método objetivo é sensível nos primeiros estágios do desenvolvimento dos odores rejeitáveis em alimentos, como é a avaliação sensorial. Daí, somente os métodos objetivos químicos, e/ou físicos podem sustentar a sensibilidade das medições sensoriais com reprodutividade.

Vários pesquisadores logo reconheceram a presença de aldeído e/ou cetonas em gorduras autoxidadas e tentaram desenvolver testes objetivos neles baseados. Foi somente depois do desenvolvimento de testes colorimétricos quantitativos para compostos carbonílicos em baixas concentrações, que foi conseguido acordo substancial entre o conteúdo carbonílico e a avaliação organoléptica. Os métodos mais comuns, usados para avaliar a estabilidade ou rancidez de uma gordura ou alimento gorduroso, além do método do oxigênio ativo e do teste do Forno de Schall, são: o teste do ácido tiobarbitúrico (TBA), a medição dos compostos carbonílicos e o índice de peróxidos (DUGAN Jr., 1955).

A análise do TBA é o método mais popular para a medição da rancidez oxidativa em carne e produtos alimentícios que contenham gordura. A análise foi primeiro proposta por SINNHUBER & YU (1958), citado por MELTON (1983). Trata-se de uma técnica analítica colorimétrica na qual a absorbância de um cromógeno róseo formado entre o malonaldeído e o TBA é medida. O teste do TBA pode ser aplicado sobre: (1) alimento integral seguido pela extração do pigmento róseo formado [SINNHUBER & YU, 1958; TURNER et al., 1954; YU & SINNHUBER, 1957, citados por RHEE (1978)]; (2) o destilado do alimento

(TARLADGIS et al., 1960) e (3) o extrato do alimento (WITTE et al., 1970; VYNEKE, 1975), citados por RHEE (1978). O método de destilação é o mais usado. Este procedimento pode ser dividido em três seções distintas: a destilação, a reação do TBA e a medição da absorbância (RAMIREZ & SPILLMAN, 1987).

2.1.7 - Inibidores da Oxidação dos Lipídios

2.1.7.1 - Antioxidantes Naturais

Os antioxidantes naturais e sintéticos são utilizados para retardar o processo oxidativo. Como o uso de antioxidantes sintéticos é proibido na maioria dos produtos cárneos, tem sido investigado o efeito de uma variedade de plantas e especiarias sobre a rancidez (WATTS, 1962; LEE et al., 1986).

Dentre os condimentos e ervas que têm sido estudados os mais importantes são: alecrim, manjerona, tomilho, cravo da índia, pimenta e casca de noz moscada. As propriedades antioxidantes estão aparentemente relacionadas ao seu conteúdo fenólico (BAILEY, 1988).

Foi mostrado, recentemente, que pimenta e cominho retardam o escurecimento das misturas lipídio-proteína (ABDEL-FATTAH & EL-ZEANY, 1979). O gengibre, quando adicionado ao toucinho ou a outros alimentos, mostrou propriedades

antioxidantes razoavelmente fortes (LEE et al., 1986)

Vários compostos com atividades antioxidantes foram identificados e isolados do rosmarinho. Flavonóides da semente de algodão, amendoim, uva e ésteres do ácido hidroxicinâmico, incluindo ésteres do ácido cafeico e ferúlico mostraram ser antioxidantes ativos. Essas substâncias possuem uma estrutura fenólica, a qual é uma característica estrutural dividida entre o α -tocoferol e os antioxidantes sintéticos, tais como BHA e BHT (GORDON, 1987). Infelizmente as flavonas (por exemplo quercertina) têm características estruturais associadas com mutagênicos e talvez atividade carcinogênica (Mc GREGOR & JARD, 1978, citados por BAILEY, 1988)

Dos muitos antioxidantes naturais, pode-se citar a casca de pinho Douglas (Pinus sylvestris), menta e romero. Outras especiarias com grande poder antioxidante são a mapos-teria, cárdamo, cássia, canela, macis, orégano, seguelha e curcuma (BRAVERMAN, 1967).

WATTS (1961), citado por BAILEY (1988), verificou que extratos quentes aquosos de muitos vegetais, incluindo folha de aipo, nabos verdes, hortelã, cenoura, peles de batatas brancas, beterraba e cogumelo foram efetivos no retardamento da oxidação dos lipídios em carnes cozidas.

A lecitina mostrou ser efetiva em óleos vegetais como o óleo de semente de algodão, podendo ter algum efeito sobre a banha de porco. Esta efetividade está ligada ao sinergismo que a lecitina exerce sobre os antioxidantes naturais presen-

tes nos óleos vegetais. Gorduras e óleos, particularmente na forma bruta, não refinada, são muito estáveis à rancificação oxidativa, sendo esta estabilidade atribuída à antioxidantes naturais presentes neles, tais como os tocoferóis (α , β , γ , σ). Os tocoferóis são estabilizadores efetivos para gorduras animais mas, tem pouco efeito antioxiigênico sobre as gorduras vegetais. No óleo de semente de sésamo, o antioxidante ativo do óleo é o sesamol, enquanto que no óleo bruto de semente de algodão é o gossipol. Entretanto as propriedades tóxicas do gossipol previnem seu uso como antioxidante em gorduras comestíveis (TRIEBOLD & AURAND, 1963).

Alguns antioxidantes também podem ser produzidos dentro da própria carne pelo longo cozimento, à temperatura acima de 100°C segundo ZIPSER & WATTS (1961), citados por WATTS (1962). Tais carnes super cozidas não se oxidam como também, sua atividade antioxidante para outras carnes pode ser demonstrada. Há algumas evidências que antioxidantes também são produzidos em carnes de vaca por doses esterilizantes de radiações ionizantes (WATTS, 1962).

Alguns aminoácidos que ocorrem naturalmente nos alimentos mostraram ter capacidade antioxidantes em sistemas lipídicos. O pH e a concentração são dois fatores importantes para a atividade desses compostos. Prolina reage sinergisticamente com antioxidantes comuns em misturas de gorduras. Por outro lado, tem sido demonstrado que os produtos da reação de Maillard têm boas propriedades antioxidantes (BAILEY, 1988).

Segundo TRIEBOLD & AURAND (1963), o açúcar usado nas fórmulas de artigos de confeitarias, exerce um efeito antioxidante. Dessa forma, em muitos artigos doces, os produtos da deterioração oxidativa dos lipídios não apresentam problemas devido ao alto conteúdo de açúcar do produto. De acordo com esses autores, farinha de aveia e outras farinhas de cereais também podem exibir propriedades antioxidantes.

O Δ^5 avenasterol ocorre naturalmente e apresenta-se como o menor componente da fração do esterol presente em óleos comestíveis. Ele pode ser aplicado na estabilização de óleos para cozimento sob imersão em gordura, como também pode retardar a deterioração oxidativa dos óleos comestíveis durante aquecimento prolongado a 180°C. O Δ^5 avenasterol não é efetivo a 100°C ou à temperatura ambiente, mas tem significado comercial em combinação com o tocoferol ou antioxidantes sintéticos, os quais poderiam inibir a oxidação à temperatura ambiente (GORDON, 1987).

2.7.2 - Antioxidantes Sintéticos

A maioria dos antioxidantes que ocorre naturalmente nos gêneros alimentícios exibe propriedades antioxidantes comparativamente fracas. Com isso, tem sido desenvolvido e colocado no mercado para uso em alimentos, um número de substâncias sintéticas de propriedades antioxidantes marcadas. Estas substâncias têm sido cuidadosamente testadas para

determinar se elas são tóxicas quando consumidas. Uma outra propriedade dos antioxidantes sintéticos é a estabilidade ao calor, isto é, a habilidade de resistir às temperaturas empregadas em produtos de confeitarias e às frituras. Os antioxidantes também não devem contribuir ao odor, sabor ou cor objeccionáveis ao produto e devem ser efetivos em baixas concentrações (TRIEBOLD & AURAND, 1963).

De acordo com BOBBIO & BOBBIO (1984), antioxidantes sintéticos são compostos que podem agir sobre a formação de radicais livres, retardando a rancificação. Os antioxidantes mais ativos são compostos fenólicos ou polifenólicos cujo anel benzênico possui substituintes nas posições orto ou para. Se os substituintes forem grupos alquila, a eficácia do antioxidante aumenta com o volume desses substituintes. O grupo alquila mais frequentemente usado nos antioxidantes fenólicos sintéticos é o grupo t-butila. Além dos fenóis, as aminas aromáticas e os aminofenóis são ativos como antioxidantes, mas pelos seus efeitos tóxicos, não podem ser usados em alimentos.

Os antioxidantes fenólicos, tais como butil hidroxitolueno (BHT), butil hidroxianisol (BHA) e galato de propila (GP) mostraram retardar a oxidação lipídica em carne (GREENE, 1969). Estes antioxidantes foram aprovados para uso em alimentos, mas não são permitidos em carnes frescas, exceto para salsicha de porco (STUCKEY, 1972, citados por HUANG & GREENE, 1978).

Os polifosfatos são muito efetivos quando adicionados à carne crua antes do cozimento, ou como soluções de cobertura após o cozimento (CHANG et al., 1961).

A xantoquinona (6-etoxi-1,2-diidro-2,2,4-trimetil-quinolina) é utilizada para prevenir a oxidação dos carotenóides em certos alimentos para gado, como a farinha de alfafa. O papel parafinado usado para embalar pão, queijo, café etc. pode ser impregnado com antioxidante. A hidroquinona e o catecol são tóxicos e perigosos não devendo ser utilizados (BRAVERMAN, 1967)

TRIEBOLD & AURAND (1963) afirmam que o ácido nordihidroguaiarético (NDGA) é um efetivo antioxidante em alimentos, quando adicionado em quantidades de 0,0025 a 0,01% (baseado no conteúdo de gordura).

O nitrito de sódio é um ingrediente único na preparação de carnes curadas devido a sua habilidade em conferir cor, flavor, estabilidade contra oxidação e atividade antibacteriana (RUBIN, 1977, citado por SHAHIDI et al., 1987).

De acordo com KANNER et al. (1986), citados por ASGHAR et al. (1988), o ácido ascórbico pode funcionar como um antioxidante, mas a certas concentrações pode também agir como um pró-oxidante através do "ciclo redox" do ferro. Já RANKEN (1987) aponta o efeito do ascorbato sobre a formação das nitrosaminas como estando parcialmente ligado aos seguintes fatores: seu efeito antioxidante sobre a peroxidação da gordura; seu envolvimento com as proteínas e seu efeito sobre

a redução no conteúdo do nitrito do produto. O uso de ascorbato entretanto requer controle cuidadoso, e concentrações excessivas devem ser evitadas

2.2 - Oxidação das Gorduras nas Carnes Vermelhas

Segundo ENSER (1987), a oxidação lipídica é o processo iniciado pela formação de um hidroperóxido acil graxo o qual leva a degradação do ácido graxo pelo mecanismo de formação de radicais livres, ocorrendo mudanças no odor ou flavor da carne e produtos cárneos frescos, congelados ou cozidos. As reações são usualmente deletérias e a carne torna-se rançosa.

A oxidação lipídica em alimentos musculares leva a formação de aldeídos de cadeias curtas, cetonas e ácidos graxos como também ao desenvolvimento de alguns polímeros (LUNDBERG, 1962; FRANKEL, 1962; KEENEY, 1962; PEARSON et al., 1983). Esses produtos da oxidação lipídica podem ser tóxicos levando a processos deteriorativos no homem, incluindo o envelhecimento precoce (TAPPEL, 1962; PEARSON et al., 1983).

A susceptibilidade dos tecidos musculares à oxidação lipídica difere entre espécies (WILSON et al., 1976; SIU & DRAPER, 1978; RHEE, 1988) e pode também diferir entre os músculos da mesma espécie (RHEE et al., 1988). WILSON et al. (1976) examinaram a susceptibilidade dos músculos vermelhos e

brancos de várias espécies à oxidação lipídica. Os músculos vermelhos foram mais susceptíveis à oxidação do que os músculos brancos da mesma espécie, após serem aquecidos e estocados à temperatura de refrigeração. No entanto, pode haver condições nas quais o inverso seja verdadeiro.

A cor da carne crua é um fator primário usado pelo consumidor para julgar a sua qualidade. Quando há uma troca da cor vermelho brilhante, características das carnes frescas para o marrom, a carne perde muito de sua aparência e não é comprada. Isto está associado à oxidação do ferro ferroso na mioglobina com produção de metamioglobina, o pigmento marrom acinzentado responsável pela perda da atração pelo consumidor (GREENE, 1969; GREENE, et al., 1971; ALLEN & FOEGEDING, 1981).

A oxidação lipídica pode ser especialmente aguda em carne desossada mecanicamente (CDM), devido a elevação de temperatura e incorporação de ar inerentes ao processo de desossa. Tem sido sugerido como causas da oxidação o aumento das concentrações de ácidos graxos poliinsaturados dos fosfolipídios (MOERCK & BALL, 1974) e as grandes quantidades dos pigmentos heme do tutano do osso (LEE et al., 1975, citados por KUNSMAN et al., 1978).

DORDEVICK et al. (1979), citados por ALLEN & FOEGEDING (1981), afirmam que a homogeneização da carne de porco aumenta a velocidade da oxidação dos lipídios. Portanto, a estabilidade da estocagem dos alimentos desossados mecanicamente é dependente, acima de tudo, da composição qua-

litativa e quantitativa, do processamento, dos equipamentos e do ambiente de estocagem.

De acordo com WATTS (1962), a maior evidência da rancidez, resultante da oxidação dos lipídios musculares, é aquela obtida de carnes cozidas. As carnes magras, quando submetidas ao processo de cocção no qual ocorre desnaturação protéica, sofrem de oxidação lipídica, evidenciada por grandes aumentos nos números TBA e desenvolvimento progressivo de odores rançosos. O valor limite, isto é, o número TBA no qual os odores rejeitáveis tornam-se detectáveis é aproximadamente 1. Esta oxidação é catalisada pelo grupo heme (YOUNATHAN & WATTS, 1959), não ocorrendo em músculos de invertebrados (camarão e caranguejo), os quais não têm pigmentos heme e é completamente cessada nos alimentos musculares pela conversão dos pigmentos heme em pigmentos das carnes curadas.

2.2.1 - Condições que Contribuem para a Oxidação dos Lipídios da Carne

2.2.1.1 - Efeito do Cozimento das Carnes

Pesquisadores mostraram que o tratamento com calor de carnes não curadas iniciam trocas oxidativas nos lipídios dos tecidos que resultam num rápido desenvolvimento de odores não característicos e rançosos. As frações lipídicas particular-

mente envolvidas, não são os triglicerídios, mas os proteolipídios e os fosfolipídios. Acredita-se que a reação é catalisada pelos pigmentos férricos heme das carnes cozidas mas não pelos pigmentos das carnes curadas (YOUNATHAN & WATTS, 1960; CHANG et al., 1961).

De acordo com MOTTRAM (1987), o cozimento de alimentos, contendo lipídios, resulta na quebra destes. Os produtos são aldeído, álcoois, furanos e hidrocarbonetos similares àqueles encontrados na gordura oxidada, estocada. No caso da carne cozida, esses voláteis contribuem para o flavor desejável e não produzem odores rejeitáveis. Entretanto, se esses odores já forem desenvolvidos antes do cozimento, eles não são removidos pelo processo de cocção.

O mesmo autor, anteriormente citado, comenta que outras características da oxidação térmica, as quais têm influência sobre a composição final dos voláteis do aroma e daí sob o flavor do produto, são as interações dos compostos da degradação lipídica e o lipídio em outras reações induzidas pelo calor, no cozimento do alimento. Na carne e em muitos outros alimentos, uma reação importante induzida termicamente é a reação de Maillard, a qual ocorre entre açúcares e aminoácidos. Pesquisas mostraram a importância entre a interação lipídica com a reação de Maillard para o desenvolvimento de flavors cárneos desejáveis em carne cozida. (MOTTRAM & EDWARDS, 1982; WHITFIELD et al., 1987, citados por MOTTRAM, 1987). Existem evidências de que os fosfolipídios, os quais contém mais ácidos graxos insaturados do

que os triglicerídios, podem ser os lipídios essenciais nessas reações no músculo. Dessa forma, as reações de oxidação lipídica que têm importância para a formação de odores rejeitáveis na carne e em outros alimentos gordurosos, podem também, com algumas variações, serem de importância para o flavor desejável (MOTTRAM, 1987).

2.2.1.2 - Efeito da Temperatura de Estocagem das Carnes

A oxidação das gorduras é um dos fatores de repercussão negativa, em relação com a conservação pelo frio. PRIVETT et al. (1954), citado por NIINIVAARA & ANTILA (1973), estudaram este problema com a finalidade de avaliar a influência da oxidação sobre o conteúdo de ácidos graxos. Os autores afirmaram que somente a gordura superficial da carne sofre modificação devido à conservação pelo frio e que as perdas de ácidos graxos essenciais por ação da oxidação, são de pouca importância. Mas, assinalaram que a gordura oxidada pode conter compostos tóxicos ao organismo humano.

Na carne estocada sobre refrigeração, rancidez oxidativa e crescimento bacteriano ocorrem juntos. A deterioração bacteriana torna-se aparente na carne, no momento que a oxidação da gordura alcança o fim da fase de indução. Se o crescimento bacteriano é retardado, como ocorre nas carnes curadas, tais como bacon e presunto, a rancidez pode ser a

principal causa da deterioração. Quando a velocidade de reação é elevada, como nas carnes picadas, a rancidez pode também desenvolver, antes da deterioração bacteriana ocorrer (ENSER, 1987).

FENNEMA (1971), citado por WANOUS et al. (1989), sugeriu que as velocidades máximas das reações oxidativas não enzimáticas nos alimentos podem ocorrer em faixas de subcongelamento de -1 a -15°C . Entretanto a oxidação de carnes cruas (KESKINEL et al., 1964) e salsicha de porco fresca (DRERUP et al., 1981) ocorre mais rapidamente às temperaturas de refrigeração (-1°C a -5°C) do que às temperaturas de congelamento (-12°C a -20°C).

O corte inteiro de carne é muito mais estável a oxidação lipídica durante estocagem congelada, do que a carne picada. A carne de vaca picada tem uma vida de estocagem similar àquela do corte inteiro de porco, mesmo com diferenças na composição de ácidos graxos. A oxidação mais rápida pode ser causada pela incorporação do oxigênio durante a picagem, ou pela ruptura das células da gordura e a mistura do lipídio com a mioglobina do músculo (ENSER, 1987).

URBAIN (1970), citado por CHIANG et al. (1981), afirma que um dos principais problemas na estocagem congelada dos produtos de porco é o desenvolvimento de odores rejeitáveis, devido a oxidação dos ácidos graxos insaturados. A carne de porco é mais susceptível à oxidação do que a carne de vaca, porque seu conteúdo de ácidos graxos poliinsaturados é maior.

2.2.1.3 - Efeito da Embalagem sobre a Oxidação da Gordura nas Carnes

Para reduzir a deterioração qualitativa dos produtos alimentícios, várias técnicas de embalagens são utilizadas pelas indústrias (ARAFA & CHEN, 1976). A precaução mais óbvia a tomar contra a deterioração oxidativa é a remoção do ar (RANKEN, 1987).

A embalagem a vácuo tem sido um método usado para limitar a disponibilidade do oxigênio na carne embrulhada. Isto deveria inibir a oxidação lipídica e minimizar o desenvolvimento de flavor rançoso (DAWSON & GARTNER, 1983). Em muitos casos, a embalagem a vácuo de carne ou produtos cárneos (ou em algumas circunstâncias, embalagem em atmosfera controlada com misturas de dióxido de carbono e nitrogênio) fornece proteção satisfatória com relação a problemas de cor e rancidez, existindo também vantagens microbiológicas (RANKEN, 1987). Estudos sobre proteção fornecida pelas embalagens, mostraram que os efeitos protetores da embalagem a vácuo foram similares aos da embalagem em atmosfera de N_2 e superiores aos da embalagem em atmosfera de CO_2 (DAWSON & GARTNER, 1983).

SHANK & LUNDQUIST (1963), citados por ARAFA & CHEN (1976), afirmam que o valor da embalagem a vácuo para carne curada está na sua habilidade em manter o flavor e a cor do produto pela prevenção da oxidação das gorduras. Já RANKEN

(1987) comenta que, com carnes curadas não cozidas como bacon não pasteurizados, a principal vantagem da embalagem a vácuo, é microbiológica e a vantagem de preservação de cor é relativamente pequena enquanto que, com as carnes curadas cozidas, a deterioração microbiológica é mais lenta e a embalagem a vácuo dá proteção significativa contra a perda de cor e o aparecimento de odores rejeitáveis.

JEREMIAH (1980), em seus estudos em pedaços de porco frescos e curados, afirma que eles podem ser preservados com igual sucesso quando qualquer um dos seguintes tipos de embalagens são usados: papel comum, sacos de polietileno, folha de alumínio e filme para congelar. Devido ao fato de um desses tipos (papel comum) ser permeável ao oxigênio, contraria as recomendações de ENSER (1974), citado por JEREMIAH (1980) de que a carne deveria ser cuidadosamente embrulhada em embalagem impermeável a gás para retardar o desenvolvimento da rancidez oxidativa.

2.2.2 - Papel do Ferro Heme e Ferro não Heme sobre a Oxidação das Gorduras das Carnes.

Peroxidação lipídica, catalisada pelos compostos hemáticos, é uma deterioração básica e reação patológica. A estocagem congelada de peixe, ave e carne é usualmente limitada pela rancidez oxidativa catalisada pela hematina. Ela é também uma reação deteriorativa importante em carnes pré-

cozidas e liofilizadas (TAPPEL, 1953; 1955)

É notável que o tecido vivo seja relativamente imune à peroxidação lipídica, embora todos os ingredientes necessários estejam presentes, tais como, lipídios poliinsaturados, O_2 e catalisadores. A resistência a oxidação demonstra a precisa compartimentação celular, pela qual um alto grau de organização protege a célula de sua auto-destruição. Quando o tecido é rompido, como acontece na separação e cortes de carnes da carcaça, a oxidação lipídica é iniciada e isto eventualmente leva a danos na estrutura da membrana e inativação de enzimas (MEAD, 1976; Mc KNIGHT et al., 1955; ROBINSON, 1965; BERNHEIM et al., 1952; citados por GARDNER, 1979).

A catálise pela hematina tem sido sempre confundida com catálise pela lipoxidase, embora existam métodos para diferenciar esses catalisadores. Os produtos da catálise da hematina e da autooxidação são similares e é difícil determinar a quantidade relativa de catálise da hematina que ocorre nos tecidos. A velocidade de absorção do oxigênio e o aumento no valor de peróxidos podem ser usados para diferenciar entre a catálise pela hematina e a catálise pela autooxidação. Já a inibição pelo cianeto é algo seletivo para a catálise hematínica (TAPPEL, 1953).

Até o início da década de 70, as hemoproteínas foram vistas como principais catalisadoras de peroxidação lipídicas nos tecidos animais (TAPPEL, 1953; YOUNATHAN & WATTS, 1959). Entretanto KWOH (1971), citado por RHEE et al. (1984), mos-

trou a presença da atividade catalítica de ambos, ferro heme e ferro não heme em carnes cruas e cozidas, embora o ferro heme foi o catalisador dominante em carne cozida. Em contraste, SATO & HEGARTY (1971); LOVE & PEARSON (1974), propuseram que o ferro não heme desempenhava uma função importante na aceleração da peroxidação lipídica em carne cozida. A mioglobina (ferro heme) foi efetiva na peroxidação lipídica em carne crua (GOVINDARAJAN & HULTIN, 1977; GREENE, 1969; RHEE et al., 1984).

De acordo com LEDWARD (1987), são os compostos hematinicos férricos e não os compostos hematinicos ferrosos ou o ferro inorgânico, os maiores catalisadores da oxidação lipídica em carne crua e emulsões cárneas. Já nas carnes cozidas, o ferro inorgânico pode ser liberado dos compostos hematinicos, hemosiderina e ferritina, durante o aquecimento, e assim, o seu papel nos sistemas aquecidos pode ser importante.

Outros autores reportaram que os compostos heme podem agir tanto como aceleradores ou como inibidores da oxidação lipídica e que suas ações dependem da proporção molar do heme para a de ácidos graxos insaturados (LOVE & PEARSON, 1974).

KENDRICK & WATTS (1969), citados por LEDWARD (1987), mostraram que em sistemas modelo, a atividade catalítica dos vários componentes hematinicos é muito dependente da proporção molar do linoleato para hematina e do pH. A proporções baixas de linoleato para hematina, ocorre a inibição da oxi-

dação lipídica. Em sistemas modelo, os ácidos graxos oxidantes catalisam a oxidação da mioglobina, inicialmente a metamioglobina e posteriormente a oxidação leva a total destruição do complexo hematínico.

Enquanto se acreditava que a peroxidação lipídica nos alimentos musculares era de natureza não enzimática, há evidência para a presença de sistemas de peroxidação lipídica enzimática associados com microssomos musculares (RHEE et al., 1984; LOVE, 1983)

Segundo Mc DONLAD & HULTIN (1987), na década de 60, foi observado que a fração microssomal do fígado tinha a capacidade de catalisar a oxidação dos seus componentes lipídicos na presença de fosfato de nicotinamida adenina dinucleotídio reduzido (NADPH) e ferro, e que esta reação foi incrementada na presença de fosfato de adenina dinucleotídio (ADP).

De acordo com RHEE (1988), a peroxidação lipídica em microssomos de músculos esqueléticos é dependente de NADPH e de nicotinamida adenina dinucleotídio reduzida (NADH), sendo que a efetividade dos dois difere entre as espécies, e requer ADP e Fe^{+2} ou Fe^{+3} para uma máxima velocidade de reação, sendo que esta reação é mais alta com NADH do que com NADPH para sistemas microssomais de músculos de peixe. Por outro lado, o inverso é verdadeiro para sistemas microssomais de aves e animais de carne vermelha

O mesmo autor, anteriormente citado, salienta que em

adição aos sistemas de peroxidação lipídica microssomais, os sistemas enzimáticos de peroxidação lipídica mitocondriais podem participar na oxidação lipídica em músculos crus. Isto foi demonstrado em mitocôndrias de músculos de peixe. As condições de reação foram as mesmas das que ocorrem nos microsossomos. Ainda não foi determinado se um sistema de peroxidação lipídica similar está também presente em mitocôndrias de vaca, galinha e porco.

2.2.3 - Desenvolvimento de Sabores Rejeitáveis e Sabor de Carne Guardada Cozida (warmed-over-flavor)

Segundo REINECCIUS (1979), os sabores rejeitáveis devido as trocas oxidativas nas carnes, podem ser divididos em duas categorias: uma envolvendo a oxidação que ocorre em carnes após o cozimento e a outra, em carnes congeladas. O sabor que ocorre seguindo o cozimento de carnes é geralmente chamado de "sabor de carne guardada cozida" (SCGC). Este termo, warmed-over-flavor (WOF) foi primeiro introduzido por TIM & WATTS (1958), citados por REINECCIUS (1979), há mais de três décadas e é ainda intensamente usado para descrever o problema de sabor de carne que foi armazenada por um certo período de tempo após o cozimento.

Com exceção das carnes curadas o "SCGC" é bem notável em carne cozida, quando não consumida, refrigerada ou congelada e então reaquecida (ALLEN & FOEGEDING, 1981; MOTTRAM,

1987). Embora os produtos ainda sejam nutricionalmente aceitáveis, porém, não são palatáveis (WILSON et al., 1976; RUENGER et al., 1978). Flavores oxidados em carnes cozidas refrigeradas são prontamente detectáveis depois de 48 h em contraste ao desenvolvimento mais lento da rancidez em carnes cruas que se torna evidente depois da estocagem congelada prolongada (PEARSON et al., 1983).

O "SCGC" pode também se desenvolver rapidamente em carne crua após a moagem e exposição ao ar em camadas finas (GREENE, 1969; SATO & HEGARTY, 1971) e em produtos de carne fresca reestruturada como consequência da ruptura das membranas do tecido e exposição ao ar atmosférico, entretanto, os odores rejeitáveis se desenvolvem mais lentamente. Além disso, os produtos não aquecidos como os separados mecanicamente e carnes reestruturadas, na qual a estrutura do músculo é rompida e o ar incorporado, também desenvolvem "SCGC" (ASGHAR et al., 1988).

Segundo MOTTRAM (1987), a autoxidação dos fosfolípidios na carne, os quais contém mais ácidos graxos insaturados do que os triglicerídios, contribui para os odores rejeitáveis devido a ruptura e desidratação das membranas das células durante o cozimento, tornando os fosfolípidios mais susceptíveis à oxidação. WILSON et al. (1976) sugeriram que os fosfolípidios desempenham um papel importante na formação do "SCGC" em carnes de peixe, vaca e galinha, enquanto os lípidios totais foram mais importantes em porco (RUENGER et al., 1978). Já IGENE et al. (1981) demonstraram que em sis-

temas modelo de carne, ambos, triglicerídios e fosfolípidios contribuíram aos sabores rejeitáveis, sendo que, os fosfolípidios deram as maiores contribuições.

Pequenas quantidades de oxidação lipídica podem produzir sabores rejeitáveis e tornar o produto inaceitável. A fonte desses sabores é a clivagem oxidativa dos ácidos graxos insaturados e a principal classe de compostos responsáveis pelos sabores e odores é a dos aldeídos (BHATTACHARYA et al., 1988)

Padrões de mudança social e hábitos alimentares têm aumentado muito a demanda de produtos pré-cozidos. Quando congelados, esses produtos oferecem a vantagem de vida de estocagem longa e segura (NOLAN et al., 1989). Porém, a aceitabilidade dos produtos pré-cozidos, especialmente os cárneos, diminui, devido ao efeito de flavor que desenvolve como consequência do reaquecimento (RUENGER et al., 1978).

O "SCGC" pode ser inibido através do uso de qualquer dos meios típicos de parada da oxidação lipídica. Isto inclui o uso de queladores metálicos (por exemplo, polifosfatos, ácido cítrico, ácido ascórbico e EDTA), antioxidantes fenólicos (galato de propila, BHA e BHT), tocoferóis e embalagem a vácuo (REINECCIUS, 1979). Dados sensoriais também revelaram que o líquido produzido por cozimento da carne, retarda o sabor rejeitável em carne crua e cozida (HUANG & GREENE, 1978; BAILEY, 1988).

Segundo ASGHAR et al. (1988) o mecanismo pelo qual o

nitrito previne ou inibe "SCGC" não têm sido completamente elucidado. Vários mecanismos têm sido propostos, incluindo:

- a) formação de um complexo estável com os pigmentos heme, prevenindo desse modo, a liberação do ferro heme e sua subsequente catálise da oxidação lipídica;
- b) estabilização dos lipídios nas membranas, que são normalmente rompidas e expostas ao oxigênio pelo cozimento ou moagem;
- c) formação de quelatos "inativos" entre nitritos e vários íons metálicos, resultando na redução da atividade pró-oxidante do catalisador metálico.

Embora todos os mecanismos propostos pudessem ser operativos em sistemas de carnes curadas, é geralmente aceito, que a estabilidade do anel de porfirina, previna dessa forma a liberação do ferro durante o processo de cocção, o qual aparenta ser o mecanismo mais importante

3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 - Material

Neste estudo foram utilizadas lingüiças de suíno, tipo calabresa, preparadas comercialmente por uma indústria local, situada no Distrito Industrial, da cidade de Fortaleza, Ceará. As lingüiças recém processadas, defumadas e resfriadas (lingüiças frescas) foram elaboradas em dois processamentos distintos. O primeiro processamento continha antioxidante em sua formulação, enquanto que o segundo, estava isento dessa substância.

3.2 - Desenho Experimental

Inicialmente foram retiradas da indústria as lingüiças com antioxidante, separando-se uma parte das mesmas para análise da composição química e caracterização da gordura. O restante dessas lingüiças foi dividido em dois lotes, embalados em filme de nylon/polietileno e selados; o primeiro, com vácuo (cerca de 25mm Hg) e o segundo, sem vácuo.

Todas as lingüiças foram transportadas aos laborató-

rios do Departamento de Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Ceará, para receberem diferentes tratamentos de estocagem e realização de análises físico-químicas.

As lingüiças embaladas a vácuo e sem vácuo foram divididas em quantidades iguais e armazenadas distintamente à temperatura ambiente (aproximadamente 29°C) e a temperatura de refrigeração (aproximadamente 5°C), perfazendo quatro tratamentos de estocagem (duas modalidades de embalagem e duas temperaturas de armazenamento).

As lingüiças frescas, separadas na indústria, foram analisadas quanto ao teor de umidade, proteína, gordura e cinzas, como também foi feita a extração e caracterização dos lipídios neutros e polares e quantificação dos fosfolipídios, colesterol e ácidos graxos.

Durante um período de 40 dias foram retiradas amostras dos quatro tratamentos, a intervalos de 7 em 7 dias para determinação da estabilidade da gordura. Tais determinações incluíram o índice de Peróxidos, Ácidos Graxos Livres, Teor de malonaldeído e Quantificação dos Compostos Carbonílicos.

3.3 - Métodos

3.3.1 - Composição Química Proximal

3.3.1.1 - Umidade

Aproximadamente 3g de lingüiça calabresa moída e homogeneizada foram dessecadas em estufa comum, regulada a 105°C, durante 5 horas, esfriadas em dessecador e pesadas. As operações de aquecimento e resfriamento foram repetidas até peso constante (LANARA, 1981).

3.3.1.2 - Cinzas

Cerca de 2g da amostra úmida e homogeneizada foram pesadas em cadinho de porcelana previamente tarado e logo após, carbonizada em bico de Bunsen. A amostra foi transferida para um forno mufla a 550°C, até completa mineralização, seguida de resfriamento em dessecador e pesagem até se obter peso constante.

O teor de cinzas foi obtido pela diferença de peso do resíduo e o peso bruto do cadinho após incineração, segundo o INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1976).

3.3.1.3 - Gordura

O teor de gordura foi determinado, usando-se cerca de 3g da amostra úmida em cápsula de papel laminado. A amostra foi levada para estufa a 100-105°C e secada por 6 horas. Após a secagem, a amostra foi introduzida em cartucho poroso, em aparelho de Soxhlet, usando-se hexano como solvente de extração.

Finalizada a extração, o solvente foi evaporado e o extrato foi seco em estufa à 100°C por 30 min. ou até peso constante. A amostra foi resfriada em dessecador, sendo a fração lipídica obtida através da diferença entre a pesagem do balão antes e após a obtenção do extrato etéreo. A quantidade de gordura extraída foi expressa em percentagem (A.O.A.C., 1980).

3.3.1.4 - Proteína

Cerca de 1g da amostra foi pesada e transferida para um frasco de digestão, no qual foram adicionados 0,5g do catalisador sulfato de cobre, 9,5g de sulfato de sódio anidro e 25ml de ácido sulfúrico concentrado.

O frasco foi acoplado ao digestor, efetuando-se o processo de digestão até que se obtivesse uma solução clara,

indicador de que toda matéria orgânica foi digerida.

A solução clarificada foi resfriada, sendo em seguida adicionados 200ml de água destilada, 100ml de solução de hidróxido de sódio a 40% e zinco em pó.

A solução foi destilada em cerca de 2/3 do seu volume, utilizando-se como solução receptora, 50ml de ácido sulfúrico 0,1N, com várias gotas do indicador vermelho de metila. O excesso do ácido padrão foi titulado com uma solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1N.

Para o cálculo do teor de proteína foi usado o fator de conversão universal 6,25 (LANARA, 1981).

3.3.2 - Caracterização da Gordura

3.3.2.1 - Extração dos Lipídios Totais

O método de FOLCH et al. (1957) foi utilizado para extrair e purificar os lipídios totais de todas as amostras.

Foram pesadas 5g da amostra úmida e adicionados 100ml de uma mistura clorofórmio:metanol (2:1, v/v). A amostra de lingüiça foi homogeneizada com o solvente num microtritador Marconi modelo TE-102. Em seguida foi filtrada e recebida num funil de separação de 500ml onde foram adicionados 30ml da

solução salina de Folch (solução de NaCl 0,05N). A suspensão foi agitada e deixada em repouso para separação das fases. A fase superior foi descartada e a fase inferior foi transferida para outro funil de separação, sendo lavada duas vezes com 50ml da fase superior modificada de Folch [clorofórmio:metanol:solução salina de Folch (3:48:47)], sempre descartando a fase superior. Após as duas lavagens, a fase inferior foi drenada (tendo o cuidado para não arrastar água) para um tubo de vidro seco com tampa rosqueada. O clorofórmio foi removido por evaporação, sob corrente de nitrogênio e com o auxílio de calor (banho-maria a 55-60°C) e a gordura assim obtida, foi caracterizada através das determinações subsequentes.

3.3.2.2 - Determinação dos Fosfolipídios Totais

Pesou-se cerca de 0,12g de gordura extraída pelo procedimento citado em 3.3.2.1 em um béquer. Adicionou-se ao resíduo lipídico uma solução de ácido nítrico:ácido sulfúrico:ácido perclórico na proporção em volume de (10:1:1), segundo ZIPSER et al. (1962). Em seguida, a solução foi levada a um bloco aquecedor por aproximadamente 30 min, aumentando-se a temperatura de 250 para 350°C até clarificação. Após a digestão, a solução foi resfriada à temperatura ambiente, adicionando-se então 5ml de água. Colocou-se novamente num bloco aquecedor à 250°C até desprendimento de fumaça branca. Esfriou-se e transferiu-se para um balão volumé-

trico de 100ml, adicionaram-se 20ml da solução molibdo vanadato de amônia e com água destilada, completou-se o volume. Agitou-se até completa homogeneização, deixando-se em repouso por 10 min. Procedeu-se a leitura a 400nm em espectrofotômetro SPECTRONIC modelo 20-D, determinando-se o fósforo através de curva padrão, previamente estabelecida (A.O.A.C. 1980).

O cálculo do teor de fosfolípidios totais na amostra foi determinado, multiplicando-se a quantidade de fósforo pelo fator 25,5, segundo PIKUL et al. (1985).

3.3.2.3 - Determinação de Colesterol

A determinação do colesterol realizou-se de acordo com o método de RHEE et al. (1982), com algumas modificações.

Pesou-se cerca de 0,12g de gordura, extraída pelo procedimento citado em 3.3.2.1, em um béquer e adicionaram-se 10ml de uma solução alcoólica de KOH a 15% (em etanol a 90%). Colocou-se em banho-maria com agitação a $88^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos. Em seguida, adicionaram-se 5ml de água destilada e a mistura foi resfriada a temperatura ambiente. Após o resfriamento, o material saponificado foi extraído em funil de separação de 50ml, com 10ml de hexano. Tomou-se uma alíquota de 4ml deste extrato e evaporou-se sob corrente de nitrogênio, com auxílio de banho-maria a $55-60^{\circ}\text{C}$. Adicionaram-se 6ml de solução saturada de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em ácido acético glacial e 2ml

de ácido sulfúrico concentrado como reagentes para o desenvolvimento de cor, de acordo com o procedimento de SEARCY & BERGQUIST (1960). Fez-se a leitura a 490nm em espectrofotômetro SPECTRONIC modelo D-20, e o teor de colesterol na amostra foi calculada, comparando-se a uma curva padrão preparada para este fim.

3.3.2.4 - Separação dos Lipídios Neutros e Polares (Fosfolipídios)

Para separar os lipídios neutros dos fosfolipídios, utilizou-se uma coluna de ácido silícico granulado para 100mesh, segundo HANAHAN et al. (1957). Ativou-se 1g do ácido por um período de 12h em estufa a 105°C, segundo HIRSCH & EDWARD Jr (1958). Depois de resfriado em dessecador, misturou-se o ácido silícico a 10ml de clorofórmio e com movimento rotativo verteu-se a mistura em uma coluna de 1,1 x 29cm. Lavou-se então o ácido na coluna em clorofórmio até sua completa acomodação. Depois de drenar todo solvente, colocou-se uma camada de 0,5cm de sulfato de sódio anidro no topo da coluna para absorver qualquer umidade eventualmente presente (JANTAWAT & DAWSON, 1980).

Em seguida, eluíram-se 50mg de extrato total de lipídios de cada amostra, inicialmente com 30ml de clorofórmio (arraste dos lipídios neutros) e depois com 20ml de metanol (arraste dos fosfolipídios).

As duas frações foram coletadas em frascos separados, sendo evaporados sob corrente de nitrogênio, até secura, para depois serem novamente dissolvidos em 2ml de clorofórmio para uma concentração aproximada de 5mg de lipídios/ml.

3.3.2.5 - Identificação dos Lipídios Neutros e Fosfolipídios por Cromatografia em Camada Fina

A identificação dos lipídios neutros e fosfolipídios foi feita por cromatografia em camada fina, usando-se placas de sílica gel G de 0,25mm de espessura e 20 x 20cm de superfície (RANDERATH, 1968). As amostras, tendo uma concentração de 5mg/ml, foram aplicadas em duplicata nas placas juntamente com os padrões, utilizando-se uma microseringa.

O sistema de solventes usados para eluição dos lipídios polares foi: clorofórmio:metanol:água:amônia aquosa a 28% na proporção de (130:70:8:0,56) v/v PARSONS et al. (1969).

O sistema de solventes usados para eluir os lipídios neutros constou de hexano:éter etílico:ácido acético glacial na proporção de (85:15:2) v/v, PIKUL et al. (1985).

A revelação das placas foi feita com vapor de iodo (RANDERATH, 1968).

3.3.2.6 - Determinações de Ácidos Graxos por Cromatografia Gás-Líquido

- Preparação dos Ésteres Metílicos

Cerca de 0,2g de gordura, extraída em aparelho de Soxhlet, foi pesada num erlenmeyer de 50ml, ao qual foram adicionados 5ml da solução de metilato de sódio (2g de sódio metálico em 50ml de metanol). O erlenmeyer foi fechado com tampão de algodão e levado ao banho-maria com agitação por 1,5h numa temperatura de aproximadamente 60°C. A amostra retirada do banho-maria, foram adicionados 2,5ml de água destilada e duas gotas de ácido acético glacial, seguido de agitação. Em seguida, foi adicionado 1ml de clorofórmio, sendo a mistura transferida para um funil de separação de 60ml. A fase inferior foi descartada e a fase de clorofórmio foi drenada para um pequeno tubo de ensaio. Da solução obtida foram injetados 3µl no cromatógrafo (GAMMON & WHITTING, 1969 citados por MORAES, 1986).

A análise cromatográfica foi efetuada em cromatógrafo gás-líquido modelo Tracor MT 160, com detector de ionização de chama e registrador Sargent Welch, modelo SRG e com atenuação de 128×10^2 . Foi usada coluna de alumínio com dimensões de 0,6 x 180cm e empacotada com succinato de dietileno-glicol a 15% sobre "Chromosorb W" de 60-80mesh Analabs, numa temperatura de 205°C; temperatura do injetor de 250°C e tem-

peratura do detector de 250°C.

Foi utilizado o nitrogênio (N_2) como gás de arraste num fluxo de 30ml/min. Foram usados como gases de combustão para a chama do detector, hidrogênio e ar comprimido, na proporção de 1:2 respectivamente. O hidrogênio com fluxo de 30ml/min e o ar comprimido com fluxo de 60ml/min.

Foram injetados padrões dos ésteres dos ácidos graxos nas condições mencionadas e através do estudo comparativo dos cromatogramas obtidos, foi realizada a identificação dos ácidos graxos da amostra.

3.3.3 - Indicadores da Estabilidade da Gordura

Utilizou-se o seguinte procedimento, descrito por KONIECKO (1979), para as determinações de índice de Peróxidos e Ácidos Graxos Livres:

50g da amostra foram pesadas em um erlenmeyer e em seguida, foram adicionados uma medida de sulfato de sódio anidro e 140ml de clorofórmio. Através de um microtritador Marconi, modelo TE-102, fez-se a trituração obtendo-se uma suspensão, a qual foi filtrada em papel qualitativo contendo em seu interior outra medida de sulfato de sódio anidro. Do filtrado foram pipetadas três alíquotas de 25ml, duas para dois erlenmeyers distintos e a outra, para um béquer previa-

mente seco e tarado, para as duas determinações seguintes:

3.3.3.1 - índice de Peróxidos

No procedimento para a determinação do índice de Peróxidos foram adicionados ao primeiro erlenmeyer 30ml de ácido acético e 2ml de uma solução saturada de iodeto de potássio, deixando-se reagir por dois minutos com agitação ocasional. Foram adicionados 100ml de água destilada para interromper a reação. Em seguida, adicionaram-se 2ml de uma solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1N. O índice de Peróxido foi então expresso como miliequivalente de peróxidos por 1000g da amostra.

3.3.3.2 - Ácidos Graxos Livres

Ao segundo erlenmeyer, contendo a alíquota do extrato clorofórmico, adicionaram-se 10 gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio, sendo os resultados obtidos, expressos como percentagem de ácidos graxos como oléico.

O teor de gordura da amostra foi estimado, evaporando-se a alíquota do béquer previamente seco e tarado.

3.3.3.3 - Determinação do Malonaldeído pela Técnica do TBA (Ácido 2-tiobarbitúrico)

10 gramas da amostra moída foram homogeneizadas com 2,5ml de ácido clorídrico (1:2, v/v) e 97,5ml de água destilada em um balão de fundo redondo de boca esmerilhada. Este foi conectado a uma coluna de Vigreux e, através de uma conexão em forma de cotovelo, a um condensador de Leibig. O sistema assim formado foi aquecido com auxílio de uma manta aquecedora. 50ml do destilado foram coletados em uma proveta graduada e uma alíquota de 5ml deste destilado foi transferida para tubo de ensaio. A esta foi adicionada uma alíquota de 5ml do reagente TBA (0,2883g do ácido + 10ml de água destilada + 100ml de ácido acético glacial). Através de um agitador de tubos Phoenix, MOD: AT 56, fez-se a homogeneização das duas soluções. A mistura foi então aquecida em banho-maria por 35 min para que houvesse o desenvolvimento da cor rósea, característica do complexo TBA-malonaldeído.

Os tubos foram resfriados e fez-se a leitura em espectrofotômetro SPECTRONIC Modelo 20-D a 532nm. Multiplicou-se a absorbância obtida por 7,8 para converter em miligramas de malonaldeído/1000g da amostra, ou seja, em NO TBA (TARLADGIS et al, 1960).

3.3.3.4 - Compostos Carbonílicos

A concentração dos compostos carbonílicos totais na amostra, foi medido pela modificação do procedimento de LAWRENCE (1965), citado por KELLER & KINSELLA (1973).

10g da amostra foram homogeneizadas com 40ml de água destilada, usando um microtritador Marconi, modelo TE-102, à baixa velocidade. A suspensão assim obtida foi transferida para um erlenmeyer de boca esmerilhada e com tampa, com o auxílio de 50ml do reagente de cor (2g de 2,4 dinitrofenilidrazina em um litro de HCl 2N)

Depois de vigorosa agitação, para formar uma dispersão uniforme, deixou-se a mistura em repouso por 2h, permitindo a formação dos dinitrofenil derivados (2,4 dinitrofenilidrazonas). Os dinitrofenilidrazonas formados foram duas vezes extraídos da mistura usando porções de 60 e 40ml N-hexano purificado

A concentração dos carbonílicos totais foi determinada pela leitura da absorbância do extrato hexânico, a 340nm, em espectrofotômetro SPECTRONIC 20-D e calculada a partir da absorbância, usando-se um coeficiente de extinção molar de 22.500 segundo SCHWARTZ et al. (1963) citados por KELLER & KINSELLA (1973).

3.4 - Análise Estatística

Para o estudo estatístico dos resultados obtidos com o teste do TBA, índice de Peróxidos (IP), Ácidos Graxos Livres (AGL) e Compostos Carbonílicos (CC) em função do tempo de estocagem e do tipo de embalagem, na presença ou não de antioxidante (CA ou SA) e à temperatura ambiente ou com refrigeração (CR ou SR), foram considerados os seguintes níveis de tempo e repetições por tipo de embalagem:

TIPO	TBA		IP		CC		AGL	
	TEMPO	Nº REP	TEMPO	Nº REP	TEMPO	Nº REP	TEMPO	Nº REP
CACR	7	4	7	2	7	2	7	2
CASR	4	4	4	2	4	2	4	2
SACR	7	4	7	2	5	2	7	2
SASR	5	4	5	2	5	2	5	2

Foi feita a análise de variância dos dados segundo um modelo fatorial cruzado e quando esta foi significativa, aplicou-se o teste de Tukey para comparações de médias.

As tabelas das análises de variância em que foram detectadas diferenças significativas devidas aos tratamentos experimentais estão apresentadas em Anexo.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Composição Proximal das Lingüiças de Suíno

A TABELA 1 apresenta a composição proximal das lingüiças calabresas defumadas, utilizando-se duas formulações distintas. As lingüiças da 1ª formulação continham um antioxidante, enquanto que nas lingüiças da 2ª formulação, não se fez uso dessa substância.

Os resultados obtidos na análise proximal das lingüiças com e sem antioxidante apresentaram valores similares, uma vez que a condição pré-estabelecida na diferenciação entre as formulações seria o uso ou não do aditivo antioxidante.

As lingüiças elaboradas sem antioxidante apresentaram seus teores de umidade um pouco mais elevados, quando comparados aos das lingüiças com antioxidante. A situação foi inversa com relação ao teor de proteína. Praticamente não houve variação quanto ao conteúdo de gordura e cinzas dos dois tipos de lingüiças processadas.

O teor levemente maior de umidade encontrado nas lingüiças sem antioxidantes pode ter sido devido às condições variáveis de defumação usadas na indústria para diferentes

TABELA 1 - Composição proximal de lingüiças calabresas defumadas, elaboradas com e sem antioxidante. Os valores representam as médias de três determinações individuais e estão expressos em g/100g de matéria úmida.

DETERMINAÇÕES	LINGÜIÇAS DE PORCO	
	COM ANTIOXIDANTE	SEM ANTIOXIDANTE
Umidade	54,47	56,83
Gordura	22,68	22,24
Proteína	17,65	16,35
Cinzas	4,68	4,75

partidas de lingüiças. Em consequência disso, as proporções de gordura e proteína foram levemente menores nas lingüiças sem antioxidante.

4.2 - Caracterização da Gordura de Lingüiça de Carne Suína

4.2.1 - Fosfolípidios

Os fosfolípidios estão largamente distribuídos em muitos alimentos gordurosos, tais como carnes, ovos, leite e derivados, grãos e cereais. Essas substâncias estão entre os mais lábeis constituintes dos alimentos. Numerosos estudos têm mostrado um alto conteúdo de ácidos graxos insaturados nos fosfolípidios de vários tecidos musculares. Isso forma os fosfolípidios das carnes muito susceptíveis à oxidação.

Os fosfolípidios são facilmente oxidados no curso da estocagem ou aquecimento das carnes, e os produtos da oxidação e degradação causam diminuição da qualidade das mesmas como descoloração, odores e sabores rançosos e escurecimento.

Na TABELA 2, estão apresentados os teores de fosfolípidios na gordura extraída das lingüiças e nas lingüiças de carne suína. Estes componentes variaram de 19,14mg/g a 30,65mg/g na gordura e de 4,36mg/g a 6,96mg/g nas lingüiças.

A concentração de fosfolipídios encontrados nas linguiças suínas com antioxidante foi similar àquela encontrada por ALMEIDA (1990) no músculo Longissimus dorsi de ovinos e aproximou-se dos valores citados pela referida autora para músculo Longissimus dorsi de caprinos. O teor de fosfolipídios mostrou-se abaixo dos valores reportados por PRABAKHAR & RAD (1983) em carnes ovinas e caprinas. Nas linguiças sem antioxidante, a concentração de fosfolipídios, manteve-se abaixo dos valores referidos por ALMEIDA (1990) em músculos Longissimus dorsi de caprinos e ovinos e foram semelhantes aos encontrados por KELLER & KINSELLA (1973) em carne de hamburger.

TABELA 2 - Médias e desvio padrão do teor de fosfolipídios e colesterol em linguiças de carne suína.

	TEOR DE FOSFOLIPÍDIOS		TEOR DE COLESTEROL	
	(mg/g)		(mg/100g)	
	NA GORDURA	NA LINGUIÇA	NA GORDURA	NA LINGUIÇA
Com Antioxidante	30,65 ± 0,32	6,96 ± 0,16	89,12 ± 2,53	20,16 ± 0,57
Sem Antioxidante	19,14 ± 0,00	4,36 ± 0,04	86,15 ± 1,72	19,53 ± 0,45

Para TERREL et al. (1969) as diferenças nos fosfolípidios de músculos específicos estão associados com a estrutura da membrana, mitocôndria e tipo de fibra (vermelha x branca) e de como estes fatores influenciam a função fisiológica e metabólica da fibra.

4.2.2 - Colesterol

O colesterol está presente numa variedade de alimentos, os quais, quando submetidos a tratamentos com calor e oxigênio durante o processamento e a estocagem, tornam-se os mais importantes fatores da dieta, na patogênese da arteriosclerose.

Pesquisas indicam que os produtos da autooxidação do colesterol nos alimentos são absorvidos e entram para o "pool" de colesterol do corpo e assim tornam-se uma porção dos depósitos do colesterol da aorta. Além disso, esses produtos são fontes de angiotoxinas como também podem ser carcinogênicos. Sendo assim, é de muita importância a determinação do teor de colesterol das linguiças, já que é grande o seu consumo.

Os valores de colesterol na gordura das linguiças (também apresentados na TABELA 2) variaram de 86,15mg/100g nas linguiças sem antioxidante para 89,12mg/100g nas linguiças com antioxidante.

Os níveis de colesterol nos dois tipos de lingüiças foram semelhantes uma vez que se usou a mesma proporção de gordura e carne limpa na elaboração dos produtos.

Os resultados obtidos para o conteúdo de colesterol na gordura das lingüiças aproximaram-se dos reportados por DEL VECCHIO et al. (1965) em músculo dissecado de leitão e em tecido adiposo de vitela; aos de KRITCHEVISKY & TEPPER (1969) em vitela; aos de TU et al. (1967) em pernil defumado; aos de FEELEY et al. (1972) em porco cozido sem osso, coelho e carne de vaca cozidos e aos de REISER (1975) em sobrecoxa de galinha.

Por outro lado, os teores de colesterol encontrados nas gorduras estudadas, apresentaram-se inferiores aqueles referidos para camarão (PEARSON et al., 1983), peru e caranguejo (FEELEY et al., 1972).

Quando expressados como percentual nas lingüiças os níveis estimados foram de 20,16mg/100g para as lingüiças com antioxidante e de 19,53mg/100g para as lingüiças sem antioxidante. Estes níveis são relativamente baixos, quando comparados aos obtidos pelos autores anteriormente citados em outras carnes.

PEARSON et al. (1983) citam que toucinho e outras gorduras animais contém níveis de colesterol que são somente um pouco mais altos do que os dos alimentos musculares. E isto é bem evidenciado, quando se compara os valores de colesterol das gorduras animais com aqueles das carnes cozidas. O

cozimento aparentemente concentra o colesterol quando a umidade é removida.

A literatura registra uma grande variedade nos valores obtidos para o colesterol em porco. Nenhum dos fatores a seguir - idade, raça, sexo, tipo de músculo, parte da carcaça, grau de marmoreio - emerge claramente como tendo uma associação particularmente importante com o conteúdo de colesterol.

Em se tratando de lingüiça, essa variação torna-se maior pois é difícil controlar a procedência das carnes e gorduras empregadas na fabricação desse produto, já que não há uma seletividade da matéria-prima utilizada.

Por outro lado, a grande variação nos valores obtidos pelos pesquisadores para o teor de colesterol em carne de porco e produtos derivados, pode estar associada a eficiência do método de extração dos lipídios e a metodologia seguida para a quantificação do colesterol.

4.2.3 - Identificação dos Lipídios Neutros e Polares por Cromatografia em Camada Fina

- Lipídios Neutros

As placas cromatográficas, quando expostas aos vapo-

res de iodo, revelaram manchas correspondentes aos padrões de lipídios neutros e aos componentes dos lipídios neutros das gorduras das língüiças analisadas.

Para a identificação dos lipídios neutros, foram utilizados padrões de colesterol e tripalmitina. Como pode ser observado na FIGURA 1, as frações das amostras aplicadas apresentaram manchas com o mesmo Rf do colesterol e da tripalmitina sendo que, do ponto de aplicação das frações até a altura correspondente à distância migrada pelo colesterol, observa-se o arraste de outros lipídios neutros.

No ponto correspondente à migração da tripalmitina em ambas as frações, nota-se uma mancha com intensidade maior do que a própria mancha do padrão de tripalmitina com uma cauda grossa, como se um aglomerado de lipídios neutros tivesse sido arrastado pelo solvente de eluição. Talvez pudesse se obter uma melhor resolução estendendo-se o tempo de eluição.

- Lipídios Polares

Usando-se o mesmo procedimento de revelação descrito para os lipídios neutros, as placas cromatográficas revelaram manchas correspondentes aos lipídios polares.

Para a determinação desses lipídios, foram utilizados

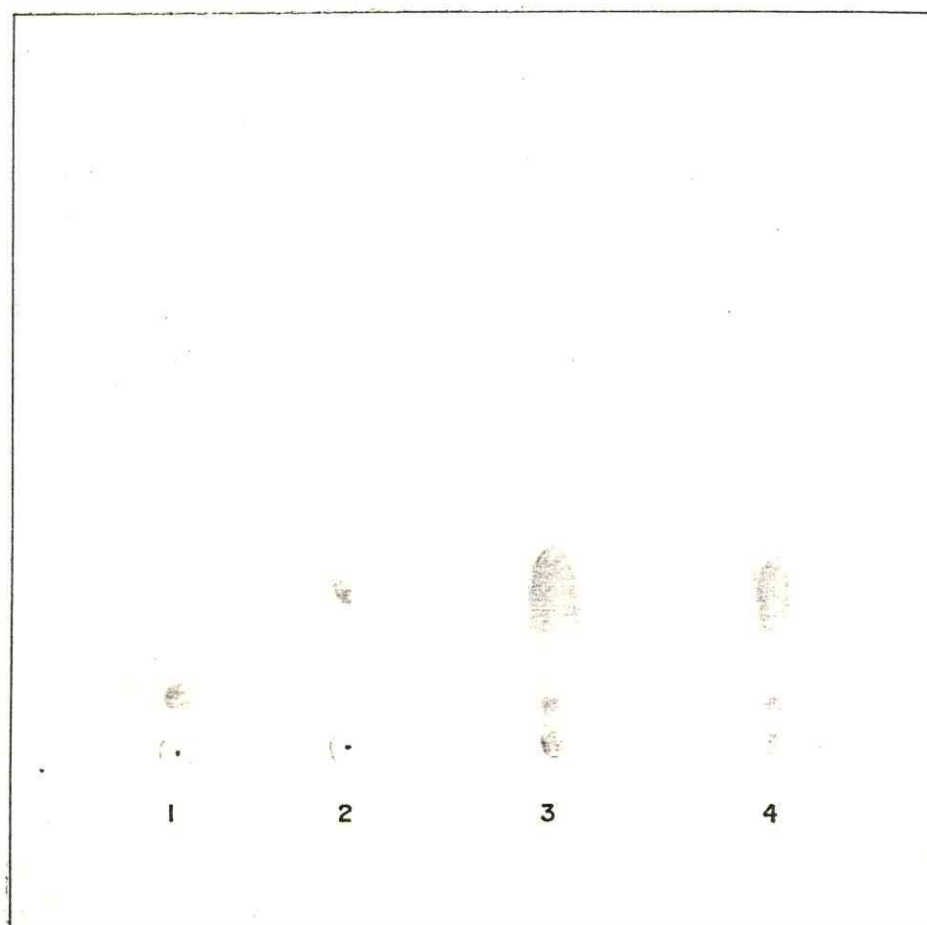


FIGURA 1 - Cromatografia em camada delgada dos lipídios neutros da gordura extraída de lingüiças calabresas defumadas. Pontos 1 e 2 são padrões de colesterol e tripalmitina, respectivamente. e os pontos 3 e 4 são os lipídios neutros das lingüiças com e sem antioxidante, respectivamente.

padrões de esfingomielina, fosfatidilserina, fosfatidilcolina e fosfatidiletanolamina.

Na FIGURA 2, pode ser observado que as frações provenientes da gordura das língüiças com e sem antioxidante apresentaram pontos coincidentes com os padrões aplicados. Porém, na identificação das manchas das amostras, não dá para se dizer com precisão, qual dos dois componentes (fosfatidilserina ou esfingomielina) está presente ou se há uma sobreposição dos dois, pois o padrão de fosfatidilserina apresentou-se com um Rf muito próximo ao do Rf do padrão da esfingomielina. Além disso, o padrão de esfingomielina mostrou-se como uma mancha mais difusa, o que pode resultar no mascaramento da fosfatidilserina por parte da esfingomielina. Contudo, o formato das manchas apresentado pelas amostras assemelha-se mais àquele da fosfatidilserina que ao da esfingomielina.

WOOD & LISTER (1973) identificaram a presença no músculo Longissimus dorsi de porco dos seguintes componentes fosfolipídios: fosfatidilserina, fosfatidilinositol, esfingomielina, fosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina e cardiolipina.

4.2.4 - Composição de Ácidos Graxos nas Língüiças

A composição de ácidos graxos das língüiças calabre-

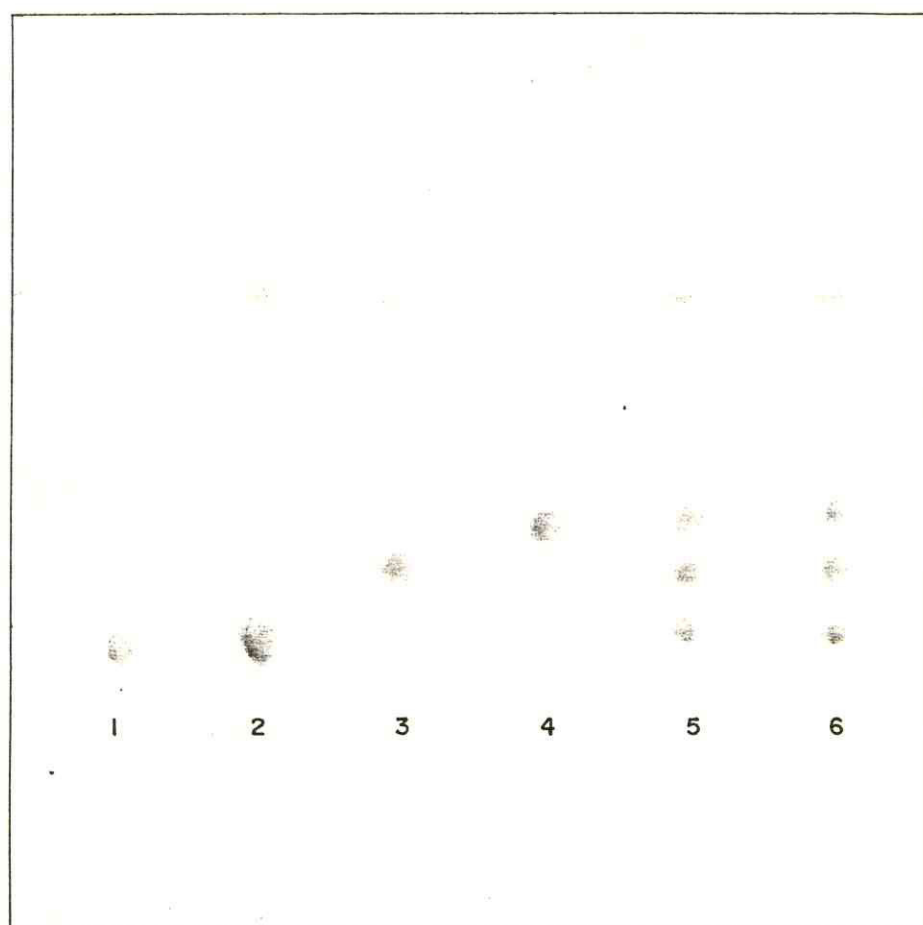


FIGURA 2 - Cromatografia em camada delgada dos lipídios polares extraídos da gordura de lingüiças calabresas defumadas. Pontos 1, 2, 3, 4 são padrões de fosfatidilserina, esfingomielina, fosfatidilcolina e fosfatidiletanolamina, respectivamente. Pontos 5 e 6 representam os lipídios polares das lingüiças com e sem antioxidante, respectivamente.

sas com e sem antioxidante está mostrada na TABELA 3.

Os ácidos graxos são de grande importância na rancidez oxidativa dos alimentos de carne, principalmente os ácidos graxos insaturados, uma vez que há um aumento significativo da velocidade de autooxidação desses ácidos com o aumento do número de duplas ligações. Sendo assim, é de importância se conhecer quais ácidos estão presentes e em que proporções para uma melhor avaliação da vida de estocagem de um determinado produto alimentício.

Praticamente não houve maiores diferenças com relação à composição de ácidos graxos nos dois tipos de lingüiças estudadas, uma vez que a única diferença nas duas formulações foi o uso ou não do antioxidante.

As lingüiças com e sem antioxidante apresentaram uma maior proporção de ácidos graxos insaturados (52,78% e 51,06%, respectivamente) quando comparada à proporção de ácidos graxos saturados (47,9% e 48,91%) o que poderia ter influenciado no desenvolvimento do ranço por parte do produto.

O ácido graxo predominante foi o oléico, seguido do palmítico, esteárico, linoléico, palmitoléico e do mirístico; esta ordem foi observada nos dois tipos de lingüiças.

O perfil cromatográfico dos ésteres metílicos da gordura extraída das lingüiças calabresas defumadas, com e sem antioxidante, pode ser visto nas FIGURAS 3 e 4, respecti-

TABELA 3 - Composição de ácidos graxos da gordura de lingüi-
cas calabresas, expressos como ésteres metílicos
(%).

ÉSTERES METÍLICOS DOS ÁCIDOS GRAXOS	NA GORDURA DAS LINGUIÇAS COM ANTIOXIDANTE	NA GORDURA DAS LINGUIÇAS SEM ANTIOXIDANTE
Mirístico	3,12	2,09
Palmitico	25,69	27,60
Palmitoléico	4,91	3,78
Esteárico	19,09	19,22
Oléico	40,64	41,04
Linoléico	7,23	6,24

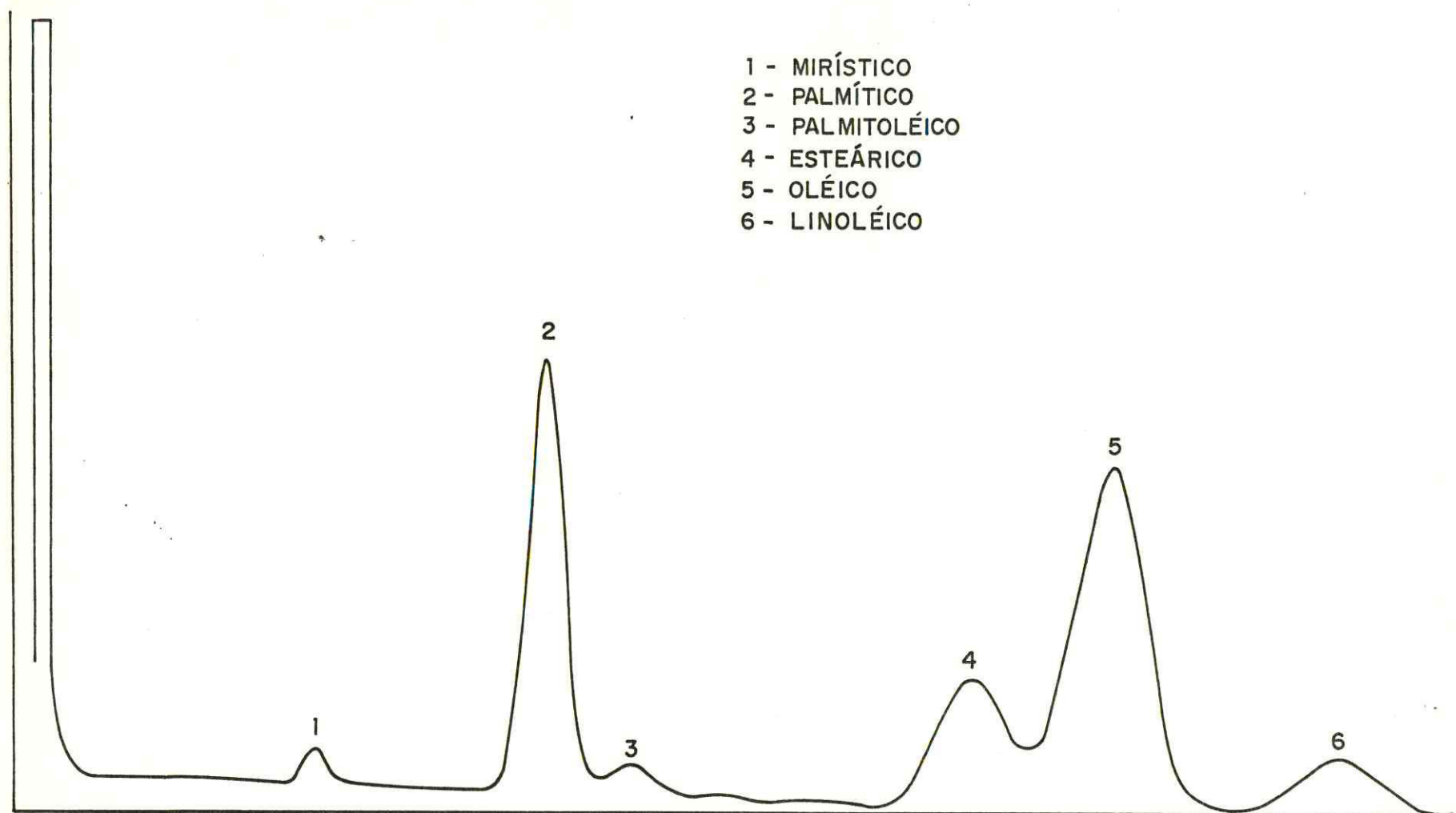


FIGURA 3 - Perfil cromatográfico dos ésteres metílicos dos ácidos graxos da gordura extraída de lingüiças calabresas defumadas com antioxidante.

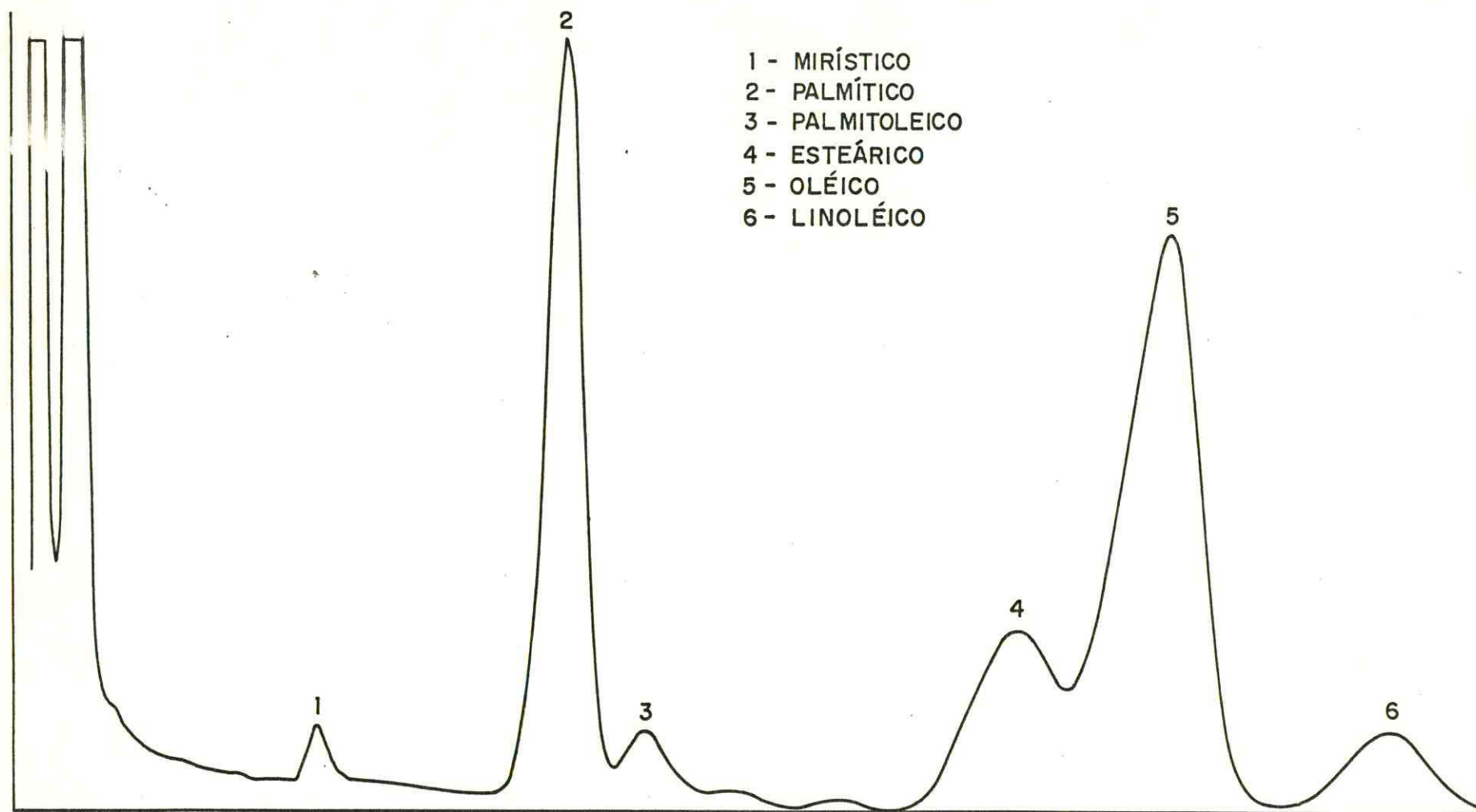


FIGURA 4 - Perfil cromatográfico dos ésteres metílicos dos ácidos graxos da gordura extraída de linguiças calabresas defumadas sem antioxidante.

vamente, mostrando a ordem de separação no processo cromatográfico.

As percentagens de ácidos graxos encontradas nas lingüiças estudadas mantiveram-se abaixo dos valores encontrados por LAWRIE (1985), em porco, e acima das percentagens reportadas por NIINIVAARA & ANTILA (1973), em toucinho dorsal e gordura intramuscular de porco.

Não é muito fácil se obter valores médios constantes da composição da gordura de porco, pois depende muito de fatores externos, especialmente da alimentação do animal.

Há uma relação entre a composição da gordura e a região corporal da qual ela procede. A gordura da capa externa do toucinho é mais insaturada do que a da parte interna. Já a gordura perirrenal apresenta um grau de saturação mais alto e é mais rica em ácido esteárico. As carnes do dorso, da paleta e do abdômen contêm, aproximadamente, 10% a mais de ácido oléico e linoléico, que a gordura mesentérica e ventral. Esta, por sua vez, apresenta uma grande quantidade de ácidos palmítico e esteárico.

No caso de lingüiças, torna-se mais difícil estabelecer valores médios comparativos da composição de ácidos graxos, pois a gordura usada na elaboração do produto, provém de diferentes partes do animal e de diferentes animais, não se tendo controle sobre os fatores que poderiam influir na composição da gordura.

4.3 - Estabilidade da Gordura de Lingüiça Suína sob Estocagem

4.3.1 - índice de Peróxidos

Logo após o processamento, as lingüiças sem antioxidante apresentaram níveis de peróxidos significativamente maiores ($p \leq 0,01$) com valores em torno de 23meq de peróxidos/1000g da amostra, que os das lingüiças com antioxidante, com valores em torno de 10meq de peróxidos/1000g da amostra.

Durante o período de estocagem sob refrigeração (FIGURA 5) foi observado, de um modo geral, um decréscimo nos valores do índice de peróxidos nas lingüiças, especialmente naquelas sem antioxidante e embaladas sem vácuo, nas quais o decréscimo foi significativo ($p \leq 0,01$) durante as três primeiras semanas.

Nas lingüiças com antioxidante durante todo o período de estocagem não foi observado nenhum efeito inibitório dos peróxidos devido ao uso dessa substância.

O efeito positivo do uso da embalagem a vácuo foi mais evidente nas lingüiças sem antioxidante, em que os valores do índice de peróxidos se mantiveram inferiores ao nível inicial e desceram para menos de 10meq de peróxidos/1000g de amostra ao final dos 40 dias de estocagem.

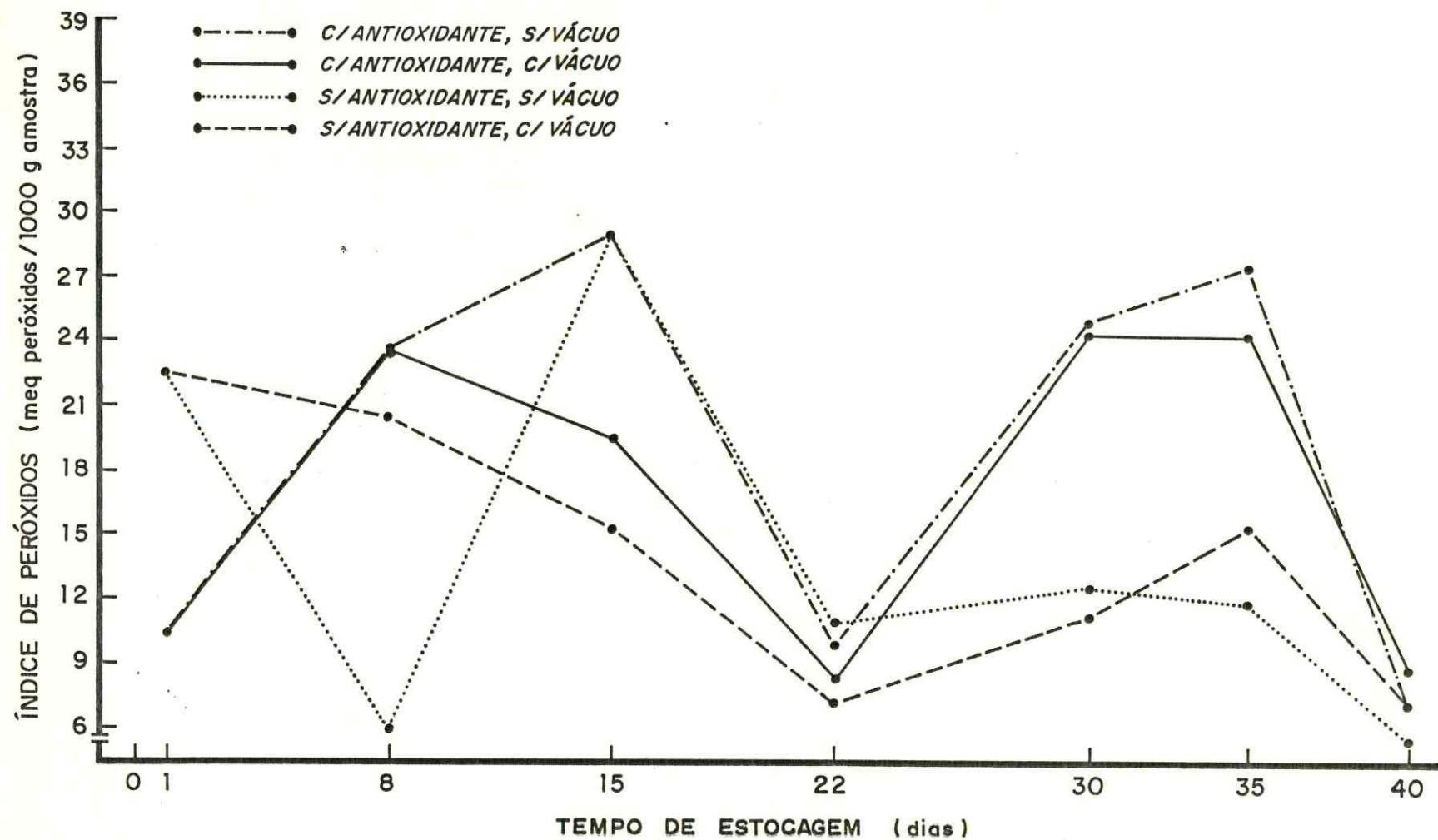


FIGURA 5 - Variação do índice de Peróxidos (meq peróxidos/1000g da amostra) em lingüiças calabresas defumadas estocadas por 40 dias sob refrigeração.

Durante a estocagem à temperatura ambiente (FIGURA 6) de um modo geral houve um decréscimo significativo ($p \leq 0,01$) nos valores obtidos do índice de peróxidos na primeira semana de estocagem, exceto no tratamento com antioxidante e com vácuo.

Nas lingüiças sem antioxidante, os valores do índice de peróxidos foram significativamente menores na primeira e última semana de estocagem em relação aos valores iniciais.

O efeito do uso da embalagem a vácuo foi notoriamente eficaz nas lingüiças com antioxidante, revelado pelos baixos valores do índice de peróxidos (menos de 15meq de peróxidos/1000g amostra) durante 22 dias de estocagem. Por outro lado, esse efeito não foi satisfatório nas lingüiças sem antioxidante, mostrado, de uma maneira geral, pelos valores mais altos do índice de peróxidos.

4.3.2 - Ácidos Graxos Livres

A FIGURA 7, mostra a evolução da variação do teor de ácidos graxos livres nas lingüiças estocadas sob refrigeração. No início da estocagem, as lingüiças com antioxidante apresentaram valores significativamente ($p \leq 0,05$) maiores (cerca de 0,70% de ácido oléico) do que aqueles encontrados nas lingüiças sem antioxidante (cerca de 0,18% de ácido oléico). Durante a estocagem porém houve um aumento signifi-

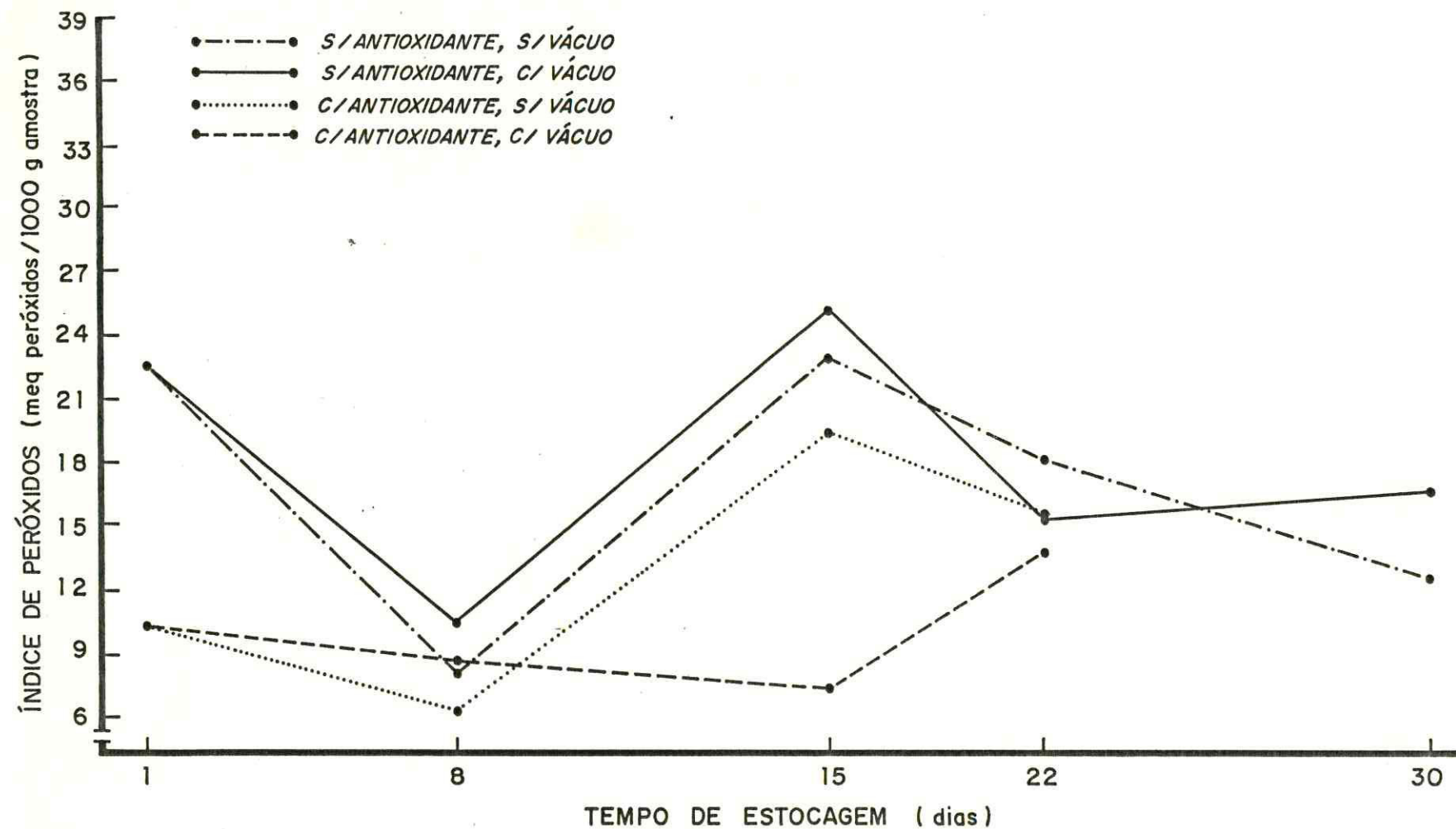


FIGURA 6 - Variação do índice de Peróxidos (meq peróxidos/1000g da amostra) em linguiças calabresas defumadas estocadas por 30 dias à temperatura ambiente.

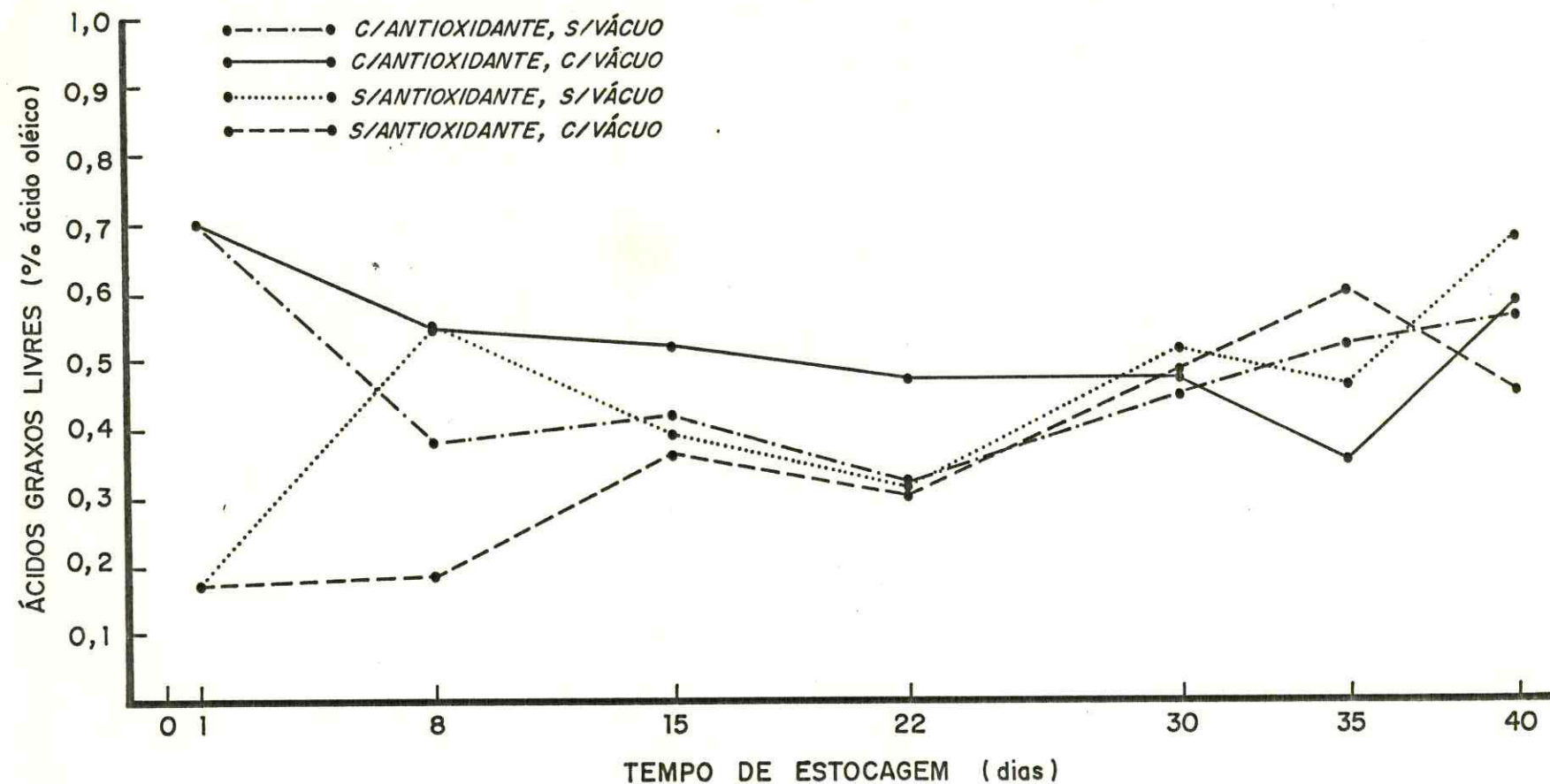


FIGURA 7 - Variação do percentual de Ácidos Graxos Livres (% ácido oléico) em linguiças calabresas defumadas estocadas por 40 dias sob refrigeração.

cativo ($p \leq 0,01$) desse parâmetro nas lingüiças sem antioxidante e um decréscimo significativo ($p \leq 0,01$) nas lingüiças com antioxidante. Estes resultados indicam que o uso de antioxidantes tendeu a estabilizar os níveis de ácidos graxos livres na gordura das lingüiças estocadas sob refrigeração.

Quanto ao uso da embalagem a vácuo, não foi observado nenhum efeito positivo sobre a inibição dos ácidos graxos livres nas lingüiças estudadas.

Na estocagem à temperatura ambiente (FIGURA 8) foi observado um aumento progressivo e significativo ($p \leq 0,01$) da percentagem de ácidos graxos livres durante todo o curso da estocagem nas lingüiças sem antioxidante. As lingüiças com antioxidante apresentaram um comportamento similar porém com um significativo decréscimo nos ácidos graxos livres, somente na primeira semana de estocagem e a partir daí houve uma tendência ao aumento com relação a esse parâmetro.

Apesar dos níveis de ácidos graxos livres nas lingüiças embaladas a vácuo terem sido inferiores àqueles das lingüiças sem vácuo, durante todo o período de estocagem o efeito positivo deste tipo de embalagem foi mais evidente apenas até a primeira semana de estocagem, quando houve um discreto aumento dos ácidos graxos livres para o tratamento sem antioxidante e uma substancial diminuição dos mesmos para o tratamento com antioxidante.

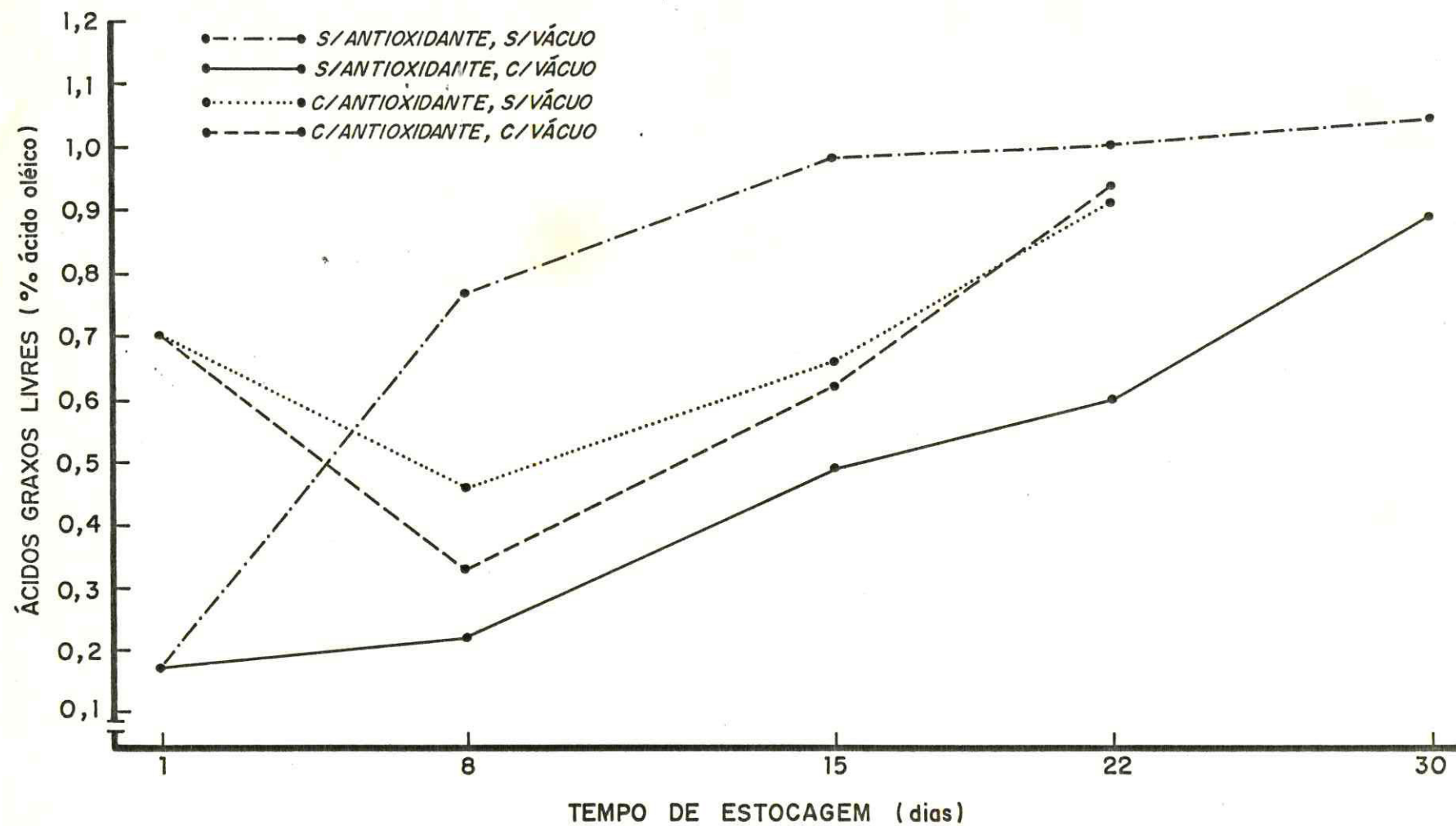


FIGURA 8 - Variação do percentual de Ácidos Graxos Livres (% ácido oléico) em linguiças calabresas defumadas estocadas por 30 dias à temperatura ambiente

4.3.3 - Teor de Malonaldeído Estimado pela Técnica do Ácido 2 - tiobarbitúrico (TBA)

De um modo geral, a oxidação da gordura das lingüiças, medida pelo nível de malonaldeído formado, apresentou-se baixa nos 40 dias de estocagem, indicando a ação positiva do uso de antioxidante, da embalagem a vácuo e da temperatura de refrigeração. Este efeito foi evidenciado tanto de forma independente como de forma combinada.

Na estocagem das lingüiças à temperatura ambiente (FIGURA 10), também pode-se verificar o efeito do uso do antioxidante e da embalagem a vácuo sobre a estabilidade da gordura medida pela técnica do TBA.

O uso de antioxidante mostrou seu efeito inibitório sobre a formação do malonaldeído, apesar de ter sido observado um discreto aumento dessa substância na primeira semana de estocagem. O mesmo efeito foi observado com o uso da embalagem a vácuo. Por outro lado, houve um aumento progressivo e significativo ($p \leq 0,01$) da produção de malonaldeído nas lingüiças, sem a proteção do antioxidante e da embalagem a vácuo, durante todo o curso da estocagem.

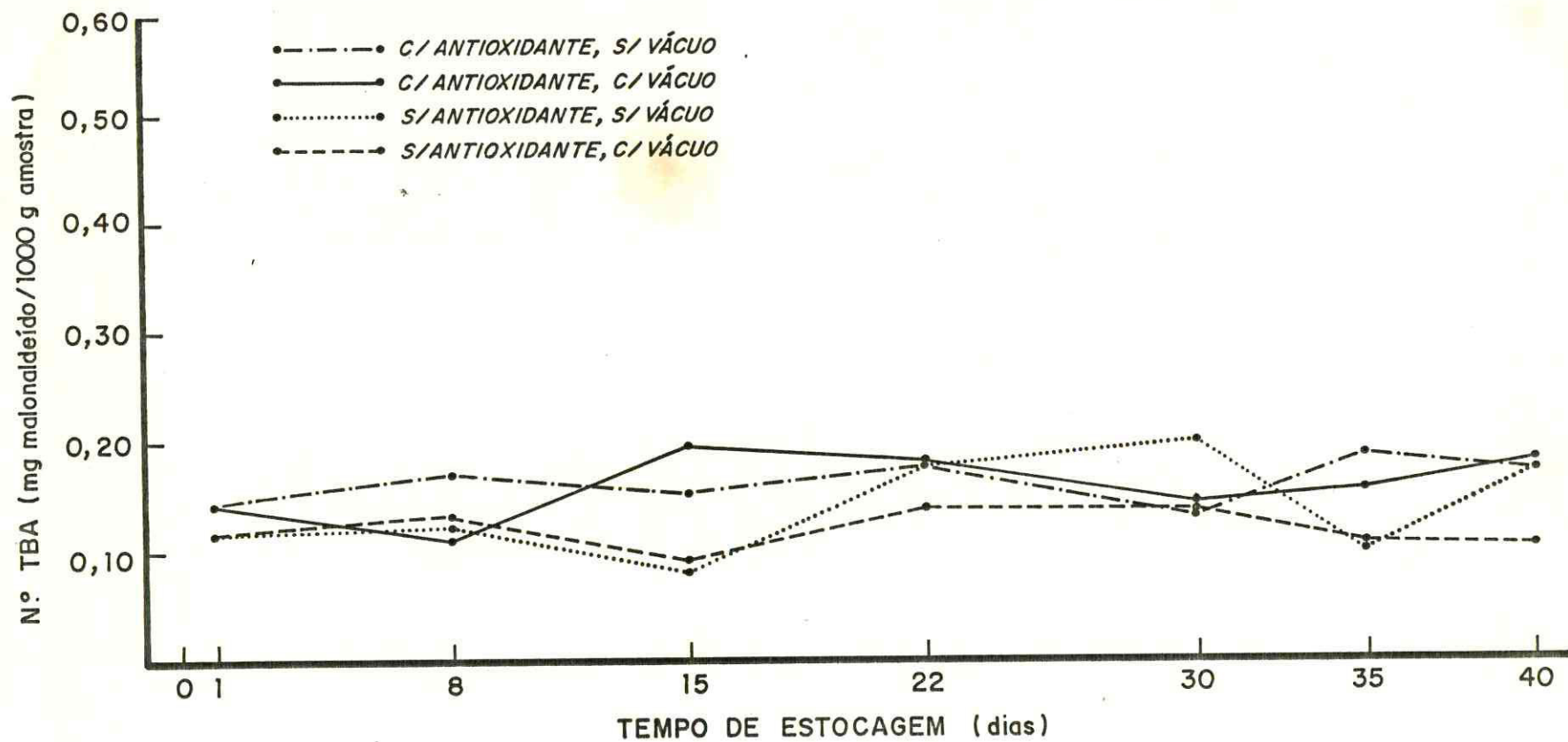


FIGURA 9 - Variação do N° TBA (mg malonaldeído/1000g da amostra) em linguiças calabresas defumadas estocadas por 40 dias sob refrigeração.

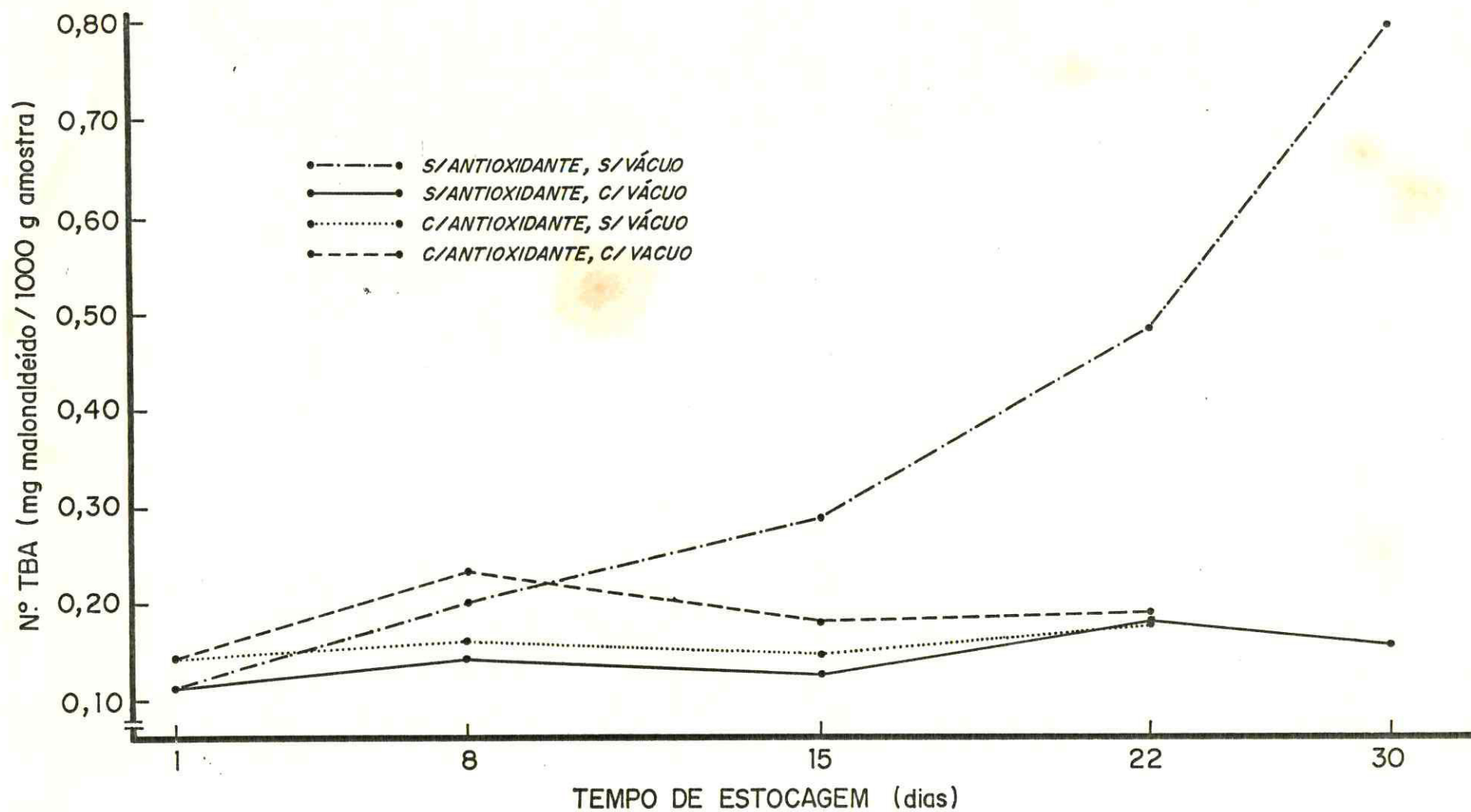


FIGURA 10 - Variação do N^o TBA (mg malonaldeído/1000g da amostra) em linguiças calabresas defumadas estocadas por 30 dias à temperatura ambiente.

4.3.4 - Compostos Carbonílicos

As lingüiças recentemente preparadas apresentaram valores iniciais de compostos carbonílicos bastante semelhantes, variando de 10 a 13 μ moles/g de amostra (FIGURAS 11 e 12).

A FIGURA 11 mostra um aumento significativo ($p < 0,01$) dos compostos carbonílicos nas lingüiças estocadas sob refrigeração, com relação ao conteúdo inicial.

Nas lingüiças embaladas a vácuo esse comportamento teve algumas variações enquanto naquelas onde não se fez o uso do vácuo, houve uma tendência uniforme ao aumento desse parâmetro. Isto foi bem visualizado nas lingüiças sem antioxidante onde o aumento tendeu a ser linear durante todo o curso da estocagem. No caso das lingüiças com antioxidante, houve uma tendência ao aumento dos compostos carbonílicos até a 5ª semana e a partir daí foi observado uma queda brusca desses valores para níveis perto do valor inicial.

As lingüiças armazenadas à temperatura ambiente (FIGURA 12) apresentaram uma tendência ao aumento de seus teores de compostos carbonílicos, durante todo o período de estocagem.

Durante o período de estocagem, também foi observado que as lingüiças com antioxidante apresentaram níveis de compostos carbonílicos menores do que aqueles das lingüiças

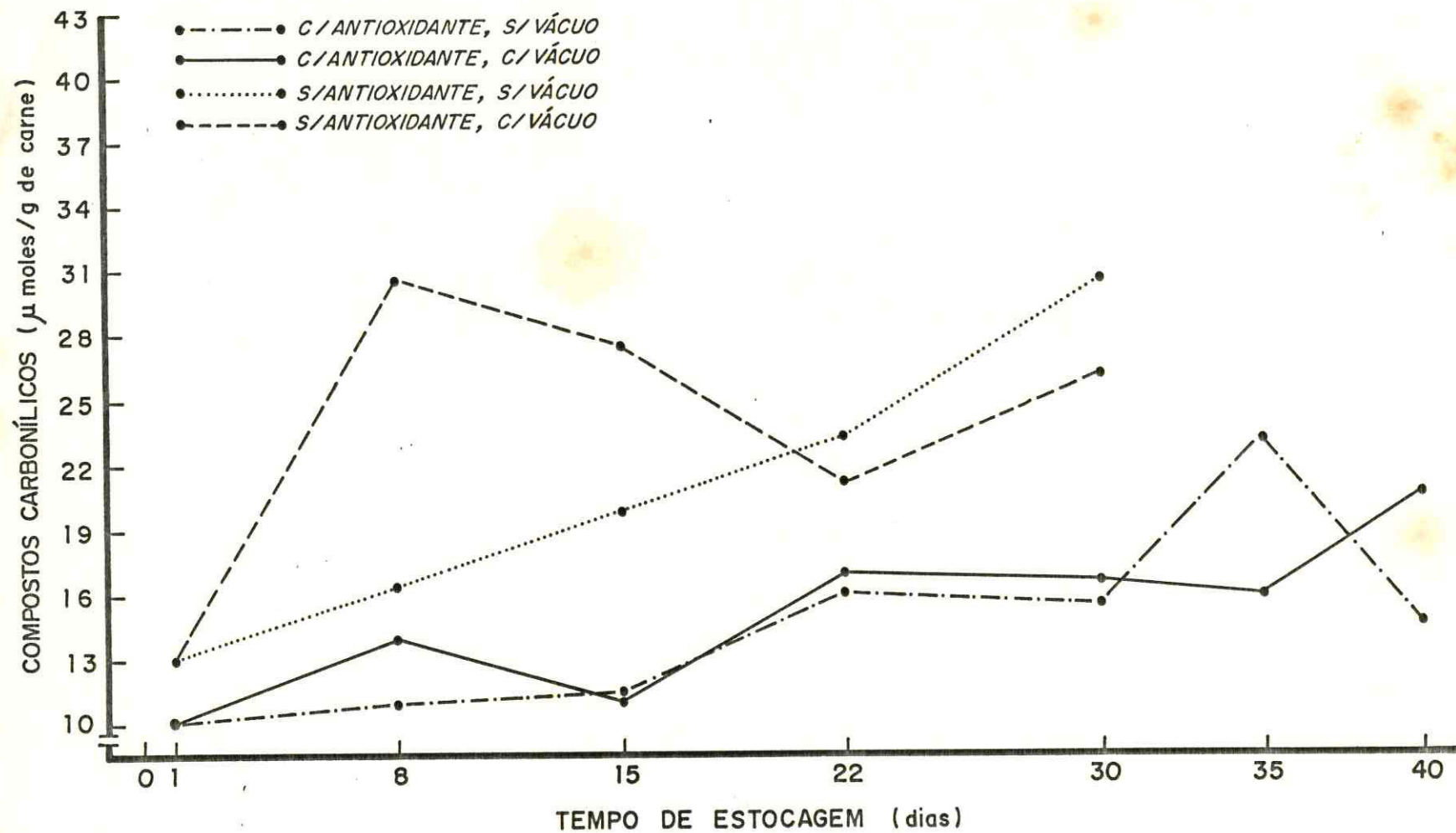


FIGURA 11 - Variação dos Compostos Carbonílicos (μ moles/g de carne) em lingüiças calabresas defumadas estocadas por 40 dias sob refrigeração.

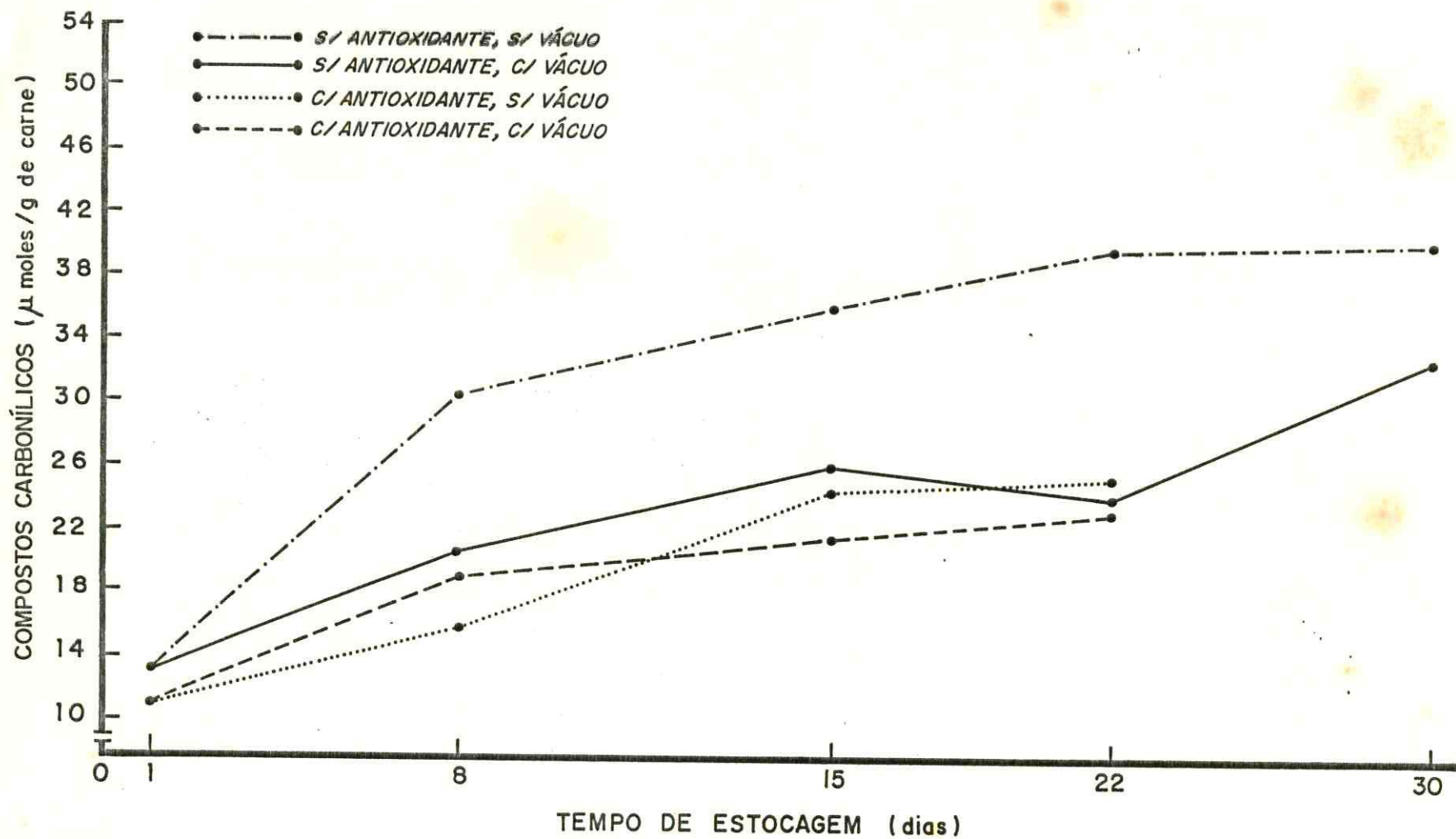


FIGURA 12 - Variação dos Compostos Carbonílicos ($\mu\text{moles/g}$ de carne) em lingüiças calabresas defumadas estocadas por 30 dias à temperatura ambiente.

sem antioxidantes.

O efeito do uso de vácuo para controlar a produção de compostos carbonílicos foi mais acentuado nas lingüiças sem antioxidante, evidenciado pela grande diferença dos valores obtidos.

Embora tenha havido um aumento significativo ($p \leq 0,01$) dos compostos carbonílicos nas lingüiças com antioxidante, durante a 1ª semana de estocagem no tratamento com vácuo, pode-se observar que houve uma tendência desses valores a se manterem constantes até o final do período de estocagem.

5 - CONCLUSÕES

1. As lingüiças com e sem antioxidante apresentaram-se com posição química similar quanto aos teores de umidade, proteína, gorduras, cinzas e colesterol. O teor de fosfolipídios das lingüiças com antioxidante apresentou-se um pouco maior com relação ao das lingüiças sem antioxidante.
2. O estudo dos lipídios por cromatografia em camada fina permitiu identificar a presença de colesterol e tripalmitina como dois componentes dos lipídios neutros da gordura das lingüiças.
3. Dentre os lipídios polares, a presença de fosfatidilcolina, fosfatidilserina e fosfatidiletanolamina foi confirmada.
4. O estudo do perfil dos ácidos graxos por cromatografia gasosa indicou a predominância dos insaturados, sendo que o oléico foi o ácido graxo predominante (aproximadamente 41%) entre todos os ácidos graxos totais.
5. O acompanhamento da oxidação da gordura das lingüiças, pela medição do índice de peróxidos, mostrou níveis maiores de peróxidos nas lingüiças estocadas sob refrigeração

que naquelas estocadas à temperatura ambiente. O uso de antioxidante manteve os níveis inferiores de peróxidos nas lingüiças embaladas a vácuo e estocadas à temperatura ambiente; o mesmo não acontecendo na estocagem sob refrigeração.

6. Quanto ao nível de ácidos graxos livres da gordura das lingüiças estocadas à temperatura ambiente, houve um aumento significativo durante o período de estocagem. O mesmo não ocorrendo nas lingüiças estocadas sob refrigeração. As lingüiças embaladas a vácuo apresentaram níveis inferiores de ácidos graxos livres em relação àquelas embaladas sem vácuo. Este efeito foi mais evidente na estocagem à temperatura ambiente. O uso de antioxidante não produziu um efeito definido na quantidade de ácidos graxos livres, nas lingüiças durante a estocagem.
7. A oxidação da gordura, medida pela formação de malonaldeído (técnica do TBA), variou levemente tanto nas lingüiças estocadas sob refrigeração como nas lingüiças estocadas à temperatura ambiente. Nesta última temperatura porém, houve um gradativo e significativo aumento deste parâmetro durante todo o período de estocagem no tratamento sem antioxidante e sem vácuo.
8. A medição dos compostos carbonílicos, formados durante a estocagem das lingüiças revelou um aumento geral destes compostos. Nas lingüiças com antioxidante este aumento foi

menor quando comparado ao das lingüiças sem antioxidante, estocadas à temperatura ambiente e sob refrigeração. Com o uso do vácuo nas embalagens houve apenas um pequeno aumento dos compostos carbonílicos nas lingüiças, notadamente naquelas estocadas sob refrigeração.

9. O presente estudo sumariza para mostrar que:

- a) O uso de antioxidantes nas formulações de lingüiças não teve um efeito marcante.
- b) De um modo geral, o aumento da oxidação da gordura de lingüiças calabresas defumadas foi discreto, sem que se tenha percebido sinais organolépticos de rancidez oxidativa ao final do período de estocagem.
- c) O uso de vácuo nas embalagens de lingüiças foi positivo. Já o uso de temperatura de refrigeração para retardar a oxidação da gordura não teve um efeito definido sobre esse parâmetro.
- d) A técnica que permitiu um melhor acompanhamento da oxidação da gordura foi a medição dos compostos carbonílicos que aumentaram gradativamente durante a estocagem.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ABDEL-FATTAH, L.E. & EL-ZEANY, B.A. Effect of species on the autoxidation of fatty foods. Riv. Ital. Sostanze Grasse, 56:441-3, 1979.
- 2 - ALLEN, C.E. & FOEGEDING, E.A. Some lipids characteristics and interactions in muscle foods - A Review. Food Technol., 35(5):253-7, 1981.
- 3 - ALMEIDA, M.M.M. Estudo da composição química das carnes de caprinos e ovinos criados no sertão do Ceará. Fortaleza, 1990. 78p. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Ceará.
- 4 - A.O.A.C. Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 30 ed. Washington, 1980. 1018p.
- 5 - ARAFA, A.S. & CHEN, T.C. Quality characteristics of convenience chicken products as related to packaging and storage. J. Food Sci., 41:18-22, 1976.
- 6 - ASGHAR, A.; GRAY, J.I.; BUCKLEY, D.J.; PEARSON, A.M. & BOOREN, A.M. Perspectives on warmed over flavor. Food Technol., 42(6):102-8, 1988.

- 7 - BAILEY, M.E. Inhibition of warmed-over-flavor with emphasis on Maillard reaction products. Food Technol., 42(6):123-6, 1988.
- 8 - BHATTACHARYA, M.; HANNA, M.A. & MANDIGO, R.W. Lipid oxidation in ground beef patties as affected by time-temperature and product packaging parameters. J. Food Sci., 53(3):714-7, 1988.
- 9 - BOBBIO, P.A. & BOBBIO, F.O. Lipídios. In: ———. Química do Processamento de Alimentos. Campinas, Fundação Gargill, 1984. 232p. Cap. 3, p. 57-75.
- 10 - BRAVERMAN, J.B.S. Introducción a la Bioquímica de los Alimentos. Barcelona, Omega, 1967. 355p.
- 11 - CHANG, Pi-Yu; YOUNATHAN, N.T. & WATTS, B.M. Lipid Oxidation in pre-cooked beef preserved by refrigeration, freezing and irradiation. Food Technol., 15:168-71, 1961.
- 12 - CHIANG, B.H.; NORTON, H.W. & ANDERSON, D.B. The effect of hot-processing, seasonig and vacuum packaging on the storage stability of frozen pork patties. J. Food. Process. Preserv., 5:161-8, 1981.
- 13 - COXON, D.T. Measurement of lipid oxidation. Food Sci. Technol. Today, 1(3):164-6, 1987.
- 14 - DAWSON, L.E. & GARTNER, R. Lipid oxidation in mechanically deboned poultry. Food Technol., 37(7):112-6, 1983.

- 15 - DEL VECCHIO, A.; KEYS, A. & ANDERSON, J.T. Concentration and distribution of cholesterol in muscle and adipose tissue. Proc. Soc. Exp. Biol. Medicine, 90:449-51, 1965.
- 16 - DRERUP, D.L.; JUDGE, M.D. & ABERLE, E.D. Sensory properties and lipid oxidation in prerigor processed fresh pork sausage. J. Food Sci., 46(6):1659-1661, 1981.
- 17 - DUGAN Jr., L.R. Stability and rancidity. J. Am. Oil Chem. Soc., 32:605-8, 1955.
- 18 - DUGAN Jr., Lípidos. In: FENNEMA, O.R. Introducción a Ciencia de los Alimentos. Barcelona, Reverté, 1982., v.1. Cap.4. p. 161-236.
- 19 - ENSER, M. What is lipid oxidation ? Food Sci. Technol. Today, 1(3):151-3, 1987.
- 20 - FARIA, J.A.E. & MUKAI, M.K. Apparatus and method for assessing the stability of fatty foods. Ciência e Tecnol. Alimentos, 4(1):12-21, 1984.
- 21 - FEELEY, R.M.; CRINER, P.E. & WATT, B.K. Cholesterol content of food. J. Am. Diet Assoc., 61:134-49, 1972.
- 22 - FOLCH, J.; LESS, M. & STANLEY, G.H. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissue. J. Biol. Chem., 226:497-509, 1957.
- 23 - FRANK, J.; GEIL, J.V. & FREASO, R. Automatic determina-

tion of oxidation stability of oil and fatty products. Food Technol., 36(6):71-6, 1982.

- 24 - FRANKEL, E.N. Hydroperoxides. In: SCHULTZ, H. W. ed. Lipids and their Oxidation. London, AVI, 1962. Cap. 3, p. 51-77.
- 25 - ———. Recent advances in the chemistry of rancidity of fats. In: Recent Advances in the Chemistry of Meat. London, Royal Society Chemistry, 1983. 245p. Cap. 6. p. 86-118.
- 26 - GARDNER, H.W. Lipid hydroperoxide reactivity with proteins and amino acids: A Review. J. Agric. Food Chem., 27(2):220-9, 1979.
- 27 - GORDON, M. Novel antioxidants. Food Sci. Technol. Today, 1(3):172-3, 1987.
- 28 - GOVINDARAJAN, S. & HULTIN, H.O. Myoglobin oxidation in ground beef: mechanistic studies. J. Food Sci., 42(3):571-7, 582, 1977.
- 29 - GRAY, J.I. Measurement of lipid oxidation. A review. J. Am. Oil Chem. Soc., 55:539-46, 1978.
- 30 - GREENE, B.E. Lipid Oxidation and pigment changes in raw beef. J. Food Sci., 34(2):110-2, 1969.
- 31 - GREENE, B.E.; HSIN, In-May & ZIPSER, M.W. Retardation of oxidative color changes in raw ground beef. J. Food Sci., 36(6):940-2, 1971.

- 32 - HALL, G. Interaction between products of lipid oxidation and proteins. Food Sci. Technol. Today, 1(3):155-8, 1987.
- 33 - HANAHAN, D.J.; DITTMER, J.C. & WARASHINA, E. A column chromatographic separation of classes of phospholipids. J. Biol. Chem., 228:685-700, 1957.
- 34 - HARPER, H.A. Manual de Química Fisiológica. 4 ed. São Paulo, Atheneu, 1977. 400p.
- 35 - HENICK, A.S.; BENCA, M.F. & MITCHELL Jr., J.H. Estimating carbonyl compounds in rancid fats and foods. J. Am. Oil Chem. Soc., 31:88-91, Mar., 1954.
- 36 - HIRSCH, J. & EDWARD Jr., H.A. The separation of complex lipids mixtures by the use of silicic acid chromatography. J. Biol. Chem., 233:311-20, 1958.
- 37 - HUANG, W.H. & GREENE, B.E. Effect of cooking method on TBA numbers of stored beef. J. Food Sci., 43(4):1201-3, 1978.
- 38 - IGENE, I.O. & PEARSON, A.M. Role of phospholipids and triglycerides in warmed-over-flavor development in meat model systems. J. Food Sci., 44(5):1285-8, 1979.
- 39 - IGENE, J.O.; PEARSON, A.M. & GRAY, J.I. Effects of length of frozen storage, cooking and holding temperatures upon component phospholipids and the fatty acid composition of meat triglycerides and

phospholipids. Food Chem., 7:289-303, 1981.

- 40 - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos Químicos e Físicos para Análises de Alimentos. 2. ed. São Paulo. 1976. v. 1. 533p.
- 41 - JANTAWAT, P. & DAWSON, L.E. Effects of air at various tensions levels on storage stability of mechanically deboned poultry meat. Poult. Sci., 59:1788-93, 1980.
- 42 - JEREMIAH, L.E. Effects of frozen storage and protective wrap upon the cooking losses, palatability and rancidity of fresh and cured pork cuts. J. Food Sci., 45(1):187-95, 1980.
- 43 - KEENEY, M. Secondary degradation products. In: SCHULTZ, H. W., ed. Symposium on Foods: Lipids and their oxidation. London, AVI, 1962. 442p. Cap.4, p. 79-89.
- 44 - KELLER, J.D. & KINSELLA, J.E. Phospholipid changes and lipid oxidation during cooking and frozen storage of raw ground beef. J. Food Sci., 38:1200-4, 1973.
- 45 - KESKINEL, A.; AYRES, J.C. & SNYDER, H.E. Determination of oxidative changes in raw meats by the 2-tiobarbituric acid method. Food Technol., 18: 101-4; 1964.
- 46 - KONIECKO, E.S. Handobook for Meat Chemists. New Jersey, Avery, 1979, 144p.
- 47 - KORHONEN, R.W.; REAGAN, J.O.; CARPENTER, I.A. & CAMPION,

- D.R. Effects of brief exposure of high intensity ultra violet light on microbial survival and growth rates and formation of oxidative rancidity in beef at the retail level. J. Food Quality, 4:217-29, 1981.
- 48 - KRITCHEVSKY, D. & TEPPER, S.A. The free and ester esterol content of various foodstuffs. J. Nutr., 74:441-4, 1969.
- 49 - KUNSMAN, J.E.; FIELD, R.A. & KANZANTZIS, D. Lipid Oxidation in mechanically deboned red meat. J. Food Sci., 43(5):1375-8, 1978.
- 50 - LANARA - Laboratório Nacional de Referência Animal. Métodos analíticos oficiais para controle de produtos de origem animal e seus ingredientes. II - Métodos físicos e químicos. Brasília, Ministério da Agricultura, 1981.
- 51 - LAWRIE, R.A. Meat Science. 4 ed. Oxford, Pergamon Press, 1985. 267p.
- 52 - LEA, C.H. The oxidative deterioration of food lipids. In: SCHULTZ, H.W., ed. Symposium on Foods: Lipids and their oxidation. 2 ed. London, AVI, 1962. p. 3-28.
- 53 - LEDWARD, D. Interactions between myoglobin and lipid oxidation in meat and meat products. Food Sci. Technol. Today, 1(3):153-5, 1987.
- 54 - LEE, Y.B.; KIM, Y.S. & ASHMORE, C.R. Antioxidant property in ginger rhizome and its application to

- meat products. J. Food Sci., 51(1):20-3, 1986.
- 55 - LOVE, J.D. The role of heme iron in the oxidation of lipids in red meats. Food Technol., 37(7):117-20, 1983.
- 56 - LOVE, J.D. & PEARSON, A.M. Metmyoglobin and Nonheme iron as prooxidants in cooked meat. J. Agr. Food Chem., 22(6):1032-4, 1974.
- 57 - LUNDBERG, W.O. Mechanisms. In: SCHULTZ, H.W., ed. Symposium on Foods: Lipids and their oxidation. 2 ed. London, AVI, 1962. p. 31-49.
- 58 - Mc DONALD, R.E. & HULTIN, H.O. Some characteristics of the enzymic lipid peroxidation system in the microsomal fraction of flounder skeletal muscle. J. Food Sci., 52(1):15-21, 1987.
- 59 - MEAD, J.F. Digestion and absorption of autoxidized lipids. In: SCHULTZ, H.W., ed. Symposium on Foods: Lipids and their oxidation. 2 ed. London, AVI, 1962. 442p. Cap. 18, p. 360-6.
- 60 - MELTON, S.L. Methodology for following lipid oxidation in muscle foods. Food Technol., 37(7):105-11, 1983.
- 61 - MOERCK, K.E. & BALL Jr., H.R. Lipid autoxidation in mechanically deboned chicken meat. J. Food Sci., 39(5):876-9, 1974.
- 62 - MORAES, M.C.S. Estudo da composição lipídica em tecidos

de frango comercial, caipira e capote. Fortaleza, 1986. 66p. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Ceará.

- 63 - MOTTRAM, D. Lipid oxidation and flavor in meat and meat products. Food Sci. Technol. Today, 1(3):159-162, 1987.
- 64 - NIINIVAARA, F.P. & ANTILA, P. El valor nutritivo de la carne. Zaragoza, Acribia, 1973. 184p.
- 65 - NOLAN, S.L.; BOWERS, J.A. & KROPF, D.H. Lipid oxidation and sensory analysis of cooked pork and turkey stored under modified atmospheres. J. Food Sci., 54(4):846-9, 1989.
- 66 - PARSONS, J.G.; KEENEY, P.G. & PATTON, S. Identification and quantitative analysis of phospholipids in cocoa beans. J. Food Sci., 34:497-9, 1969.
- 67 - PEARSON, A.M.; WOLZAK, A.M. & HORENSTEIN, N.A. Safety implications of oxidized lipids in muscle foods. Food Technol., 37(7):121-9, 1983.
- 68 - PIKUL, J.; LESZCZYNSKI, D.E. & KUMMEROW, F.A. Influence of fat content and composition on malonaldehyde concentration in chicken meat and skin. Poult. Sci., 64(2):311-7, 1985.
- 69 - POTTER, N.N. Food Science. 2 ed. New York, AVI. 1973. 706p.

- 70 - PRABHAKAR, S. & RAD, P.L.N. Estimation of phospholipid content in meat tissue. Indian J. Anim. Sci., 53(5):562-3, 1983.
- 71 - RAMIREZ, M.A. & SPILLMAN, D.M. A rapid method for the determination of thiobarbituric acid reative substances. J. Food Sci., 52(2):500-2, 1987.
- 72 - RANERATH, K. Thin-layer chromatography. 2 ed. New York, Academic Press. 1968. p. 151-81.
- 73 - RANKEN, M. The use of antioxidants in meat and meat products. Food Sci. Technol. Today, 1(3):166-8, 1987.
- 74 - REINECCIUS, G.A. Symposium on meat flavor. Off-flavor in meat and fish - A review. J. Food Sci., 44(1):12-9, 1979.
- 75 - REISER, R. Fat has less cholesterol than lean. J. Nutr., 105:15-6, 1975.
- 76 - RHEE, K.S. Minimization of further lipid peroxidation in the distillation 2-thiobarbituric acid test of fish and meat. J. Food Sci., 43(6):177-8, 1978.
- 77 - ———, DUTSON, T.R.; SMITH, G.C. Effect of changes in intermuscular and subcutaneous fat levels on cholesterol content of raw and coked beef steaks. J. Food Sci., 47:1638-42, 1982.
- 78 - ———, DUTSON, T.R.; SMITH, G.C. Enzymic lipid peroxidation in microsomeal fractions from beef

- skeletal muscle. J. Food Sci., 49(3):675-7, 1984.
- 79 - ———. Enzymic and non enzymic catalysis of lipid in muscle foods. Food Technol., 42(1):127-38, 1988.
- 80 - ———.; KEETON, J.T.; ZIPRIN, Y.A.; LEU, R. & BOHAC, J.J. Oxidative stability of batter-breaded restructured nuggets processes from prerigor pork. J. Food Sci., 53(4):1047-50, 1988.
- 81 - RICHARDSON, T. Enzimas. In: FENEMA, O.R. Introducción a la Ciencia de los Alimentos. Barcelona, Reverté, 1982. v.1. Cap. 6, p. 331-98.
- 82 - RUENGER, E.L.; REINECCIUS, G.A. & THOMPSON, D.R. Flavor compounds related of the warmed-over-flavor of turkey. J. Food Sci., 43(4):1198-1200, 1978.
- 83 - SANDERS, T. Toxicological considerations in oxidative rancidity of animal fats. Food Sci. Technol. Today, 1(3):162-4, 1987.
- 84 - SATO, K. & HEGARTY, G.R. Warmed-over-flavor in cooked meats. J. Food Sci., 36(7):1098-1101, 1971.
- 85 - SEARCY, R.L. & BERGQUIST, L.M. A new color reaction of the quantitation of serum cholesterol. Clin. Chim. Acta, 5:192-9, 1960.
- 86 - SHAHIDI, F.; RUBIN, L.J. & WOOD, D.F. Control of lipid oxidation in cooked ground pork with antioxidants and dinitrosyl ferrohemochrome. J. Food Sci., 52(3):564-

7, 1987.

- 87 - SIU, G.M. & DRAPER, H.H. A survey of the malonaldehyde content of retail meats and fish. J. Food Sci., 43(4):1147-9, 1978.
- 88 - TAPPEL, A.L. Hematin compounds and lipoxidase as biocatalysts. In: SCHULTZ, H.W., ed. Symposium on Foods: Lipids and their oxidation. 2 ed. London, AVI, 1962. 442p.
- 89 - ———. The mechanism of the oxidation of unsaturated fatty acids catalysed by hematin compounds. Arch. Biochem. Biophys., 44:378-395, 1953.
- 90 - ———. Unsaturated lipid oxidation catalysed by hematin compounds. J. Biol. Chem., 217:721-733, 1955.
- 91 - TARLADGIS, B.G.; WATTS, B.M.; YOYNATHAN, M.T. & DUGAN, L. A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid foods. J. Am. Oil Chem. Soc., 37:44-8, 1960.
- 92 - TERREL, R.N.; SUESS, G.C. & BRAY, R.W. Influence of sex live weight and anatomical location on bovine lipids. II Lipid components and subjective scores of six muscles. J. Anim. Sci., 28:454-8, 1969.
- 93 - TRIEBOLD, H.O.; AURAND, L.W. Food Composition and Analysis. New Jersey, D. Van Nostrand. 1963, 497p.

- 94 - TU, C.; POWRIE, W.D. & FENEMA, O. Free and sterified cholesterol content of animal muscles and meat products. J. Food Sci., 32:30-4, 1967.
- 95 - WANDOUS, M.P.; OLSON, D.G. & KRAFT, A.A. Oxidative effects of meat grinder wear on lipids and myoglobin in commercial fresh pork sausage. J. Food Sci., 54(3):545-48, 1989.
- 96 - WATTS, B.M. Meat products. In: SCHULTZ, H.W., ed. Symposium on Foods: Lipids and their oxidation. 2 ed. London, AVI, 1962. 442p. Cap. 11, p. 202-14.
- 97 - WILSON, B.R.; PEARSON, A.M. & SHORLAND, F.B. Effect of total lipids and phospholipids on warmed-over-flavor in red and white muscle from several species as measured by thiobarbituric acid analysis. J. Agric. Food Chem., 24(1):7-11, 1976.
- 98 - WOOD, J.D. & LISTER, D. The fatty acid and phospholipid composition of longissimus dorsi muscle from Pietrain and Large White Pigs. J. Food Sci. Agric., 24:1499-56, 1973.
- 99 - YOUNATHAN, M.T. & WATTS, B.M. Oxidation of tissue lipids in cooked pork. Food Res., 25(4):538-43, 1960.
- 100 - ———. Relationship of meat pigments to lipid oxidation. Food Res., 24(6):728-33, 1959.

- 101 - ZIPSER, M.W.; DUPONT, J. & WATTS, B.M. Extraction of lipids from oxidizing mullet. J. Food Sci., 27135-8, 1962.

A N E X O S

ANEXO A - 1: Análise de variância dos resultados relativos ao índice de Peróxidos em lingüiças de suíno com antioxidante e armazenadas sob refrigeração.

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SQ	QM	F
Dias (D)	6	1650,7158	275,1190	1865,4864**
Embalagem (E)	1	27,7605	27,7605	188,2342**
Interação D x E	6	76,3719	12,7287	86,3085**
Resíduo	14	2,0647	0,1475	-
TOTAL	27	1756,9129	-	-

ANEXO A - 2: Análise de variância dos resultados relativos ao índice de Peróxidos em lingüiças de suíno com antioxidante e armazenadas à temperatura ambiente

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SQ	QM	F
Dias (D)	3	125,0984	41,6995	1100,79**
Embalagem (E)	1	33,2064	33,2064	876,59**
Interação D x E	3	119,0119	39,6706	1047,24**
Resíduo	8	0,3031	0,0379	-
TOTAL	15	277,6198	-	-

ANEXO A - 3: Análise de variância dos resultados relativos ao índice de Peróxidos em linguiças de suíno sem antioxidante e armazenadas sob refrigeração.

FONTE DE VARIACÃO	G.L.	SQ	QM	F
Dias (D)	6	850,5279	148,420	4492,267**
Embalagem (E)	1	0,9180	0,918	27,780**
Interação D x E	6	424,6926	70,780	2142,360**
Resíduo	14	0,4626	0,033	-
TOTAL	27	1276,6011	-	-

ANEXO A - 4: Análise de variância dos resultados relativos ao índice de Peróxidos em linguiças de suíno sem antioxidante e armazenadas à temperatura ambiente

FONTE DE VARIACÃO	G.L.	SQ	QM	F
Dias (D)	4	579,264	144,8160	148,30**
Embalagem (E)	1	7,345	7,3440	7,52*
Interação D x E	4	28,648	7,1620	7,33**
Resíduo	10	9,765	0,9765	-
TOTAL	19	625,022	-	-

ANEXO A - 5: Análise de variância dos resultados relativos a Ácidos Graxos Livres em linguiças de suíno com antioxidante e armazenadas sob refrigeração.

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SQ	QM	F
Dias (D)	6	0,2636	0,0423	24,16**
Embalagem (E)	1	0,0112	0,0112	6,40*
Interação D x E	6	0,0809	0,0135	7,70**
Resíduo	14	0,0245	0,0018	-
TOTAL	21	0,3702	-	-

ANEXO A - 6: Análise de variância dos resultados relativos a Ácidos Graxos Livres em linguiças de suíno com antioxidante e armazenadas à temperatura ambiente

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SQ	QM	F
Dias (D)	3	0,5642	0,188	186,9047**
Embalagem (E)	1	0,0052	0,005	5,2236n.s.
Interação D x E	3	0,0139	0,005	4,5742*
Resíduo	8	0,0080	0,001	-
TOTAL	15	0,5913	-	-

ANEXO A - 7: Análise de variância dos resultados relativos a Ácidos Graxos Livres em linguiças de suíno sem antioxidante e armazenadas sob refrigeração.

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SQ	QM	F
Dias (D)	6	0,4749	0,0792	30,91**
Embalagem (E)	1	0,0394	0,0394	15,38**
Interação D x E	6	0,1703	0,0284	11,08**
Resíduo	14	0,0359	0,0026	-
TOTAL	27	0,7205	-	-

ANEXO A - 8: Análise de variância dos resultados relativos a Ácidos Graxos Livres em linguiças de suíno sem antioxidante e armazenadas à temperatura ambiente

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SQ	QM	F
Dias (D)	4	2,100	0,53	243,66**
Embalagem (E)	1	0,760	0,76	354,71**
Interação D x E	4	0,200	0,05	23,17**
Resíduo	10	0,022	0,022	-
TOTAL	19	3,082	-	-

ANEXO A - 9: Análise de variância dos resultados relativos ao TBA em linguiças de suíno com antioxidante e armazenadas sob refrigeração.

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SQ	QM	F
Dias (D)	6	0,01835	0,00306	54,11637**
Embalagem (E)	1	0,00006	0,00006	1,21211n.s.
Interação D x E	6	0,12100	0,00202	35,66964**
Resíduo	42	0,00237	0,00006	-
TOTAL	55	0,14178	-	-

ANEXO A - 10: Análise de variância dos resultados relativos ao TBA em linguiças de suíno com antioxidante e armazenadas à temperatura ambiente.

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SQ	QM	F
Dias (D)	3	0,1201	0,00400	34,29907**
Embalagem (E)	1	0,0053	0,00532	45,55227**
Interação D x E	3	0,0054	0,00178	15,28530**
Resíduo	24	0,0028	0,00012	-
TOTAL	31	0,1336	-	-

ANEXO A - 11: Análise de variância dos resultados relativos ao TBA em lingüiças de suíno sem antioxidante e armazenadas sob refrigeração.

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SQ	QM	F
Dias (D)	6	0,04051	0,00675	133,62**
Embalagem (E)	1	0,00571	0,00571	113,05**
Interação D x E	6	0,01376	0,00229	45,40**
Resíduo	42	0,00212	0,00005	-
TOTAL	55	0,06210	-	-

ANEXO A - 12: Análise de variância dos resultados relativos ao TBA em lingüiças de suíno sem antioxidante e armazenadas à temperatura ambiente.

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SQ	QM	F
Dias (D)	4	0,67471	0,16868	1621,35**
Embalagem (E)	1	0,54758	0,54758	5263,45**
Interação D x E	4	0,52735	0,13184	1267,23**
Resíduo	30	0,00312	0,00010	-
TOTAL	39	1,75276	-	-

ANEXO A - 13: Análise de variância dos resultados relativos aos Compostos Carbonílicos em linguiças de suíno com antioxidante e armazenadas sob refrigeração.

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SQ	QM	F
Dias (D)	6	308,470	51,4117	594,23**
Embalagem (E)	1	1,836	1,8360	21,22**
Interação D x E	6	96,081	16,0135	185,0893**
Resíduo	14	1,2113	0,0865	-
TOTAL	27	407,598	-	-

ANEXO A - 14: Análise de variância dos resultados relativos aos Compostos Carbonílicos em linguiças de suíno com antioxidante e armazenadas à temperatura ambiente

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SQ	QM	F
Dias (D)	3	464,995	154,998	911,755**
Embalagem (E)	1	0,040	0,040	0,235n.s.
Interação D x E	3	16,965	5,655	33,2647**
Resíduo	8	1,360	0,170	-
TOTAL	15	483,360	-	-

ANEXO A - 15: Análise de variância dos resultados relativos aos Compostos Carbonílicos em lingüiças de suíno sem antioxidante e armazenadas sob refrigeração.

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SQ	QM	F
Dias (D)	4	505,860	126,4650	4079,5164**
Embalagem (E)	1	45,602	45,6020	1471,0323**
Interação D x E	4	231,488	57,8720	1866,8388**
Resíduo	10	0,310	0,0310	-
TOTAL	19	783,260	-	-

ANEXO A - 16: Análise de variância dos resultados relativos aos Compostos Carbonílicos em lingüiças de suíno sem antioxidante e armazenadas à temperatura ambiente

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SQ	QM	F
Dias (D)	4	1312,012	328,0032	1474,1719**
Embalagem (E)	1	362,101	362,1005	1627,4180**
Interação D x E	4	130,747	32,6868	146,9067**
Resíduo	10	2,225	0,2225	-
TOTAL	19	1807,085	-	-