

Efeito dos abusos de temperatura no teor de ácido ascórbico em agrião congelado ao longo da cadeia de distribuição

Rui M.S. Cruz ¹, Margarida C. Vieira ² e Cristina L.M. Silva ^{1*}

¹Escola Superior de Biotecnologia, Universidade Católica Portuguesa, Rua Dr. António Bernardino de Almeida, 4200-072 Porto, Portugal. e-mails: clsilva@esb.ucp.pt & rcruz@ualg.pt. Tel: 351-22-5580058 Fax: 351-22-5090351.

²Escola Superior de Tecnologia, Universidade do Algarve, Campus da Penha, 8005-139 Faro, Portugal. e-mail: mvieira@ualg.pt.

Resumo

Este trabalho consistiu no estudo do efeito dos abusos de temperatura no teor de ácido ascórbico (AA) em agrião congelado ao longo da cadeia de distribuição. Para tal, simulou-se um conjunto de condições a que os produtos congelados são sujeitos desde a saída da fábrica até ao consumidor.

O agrião, antes do processo de congelação, foi branqueado a uma temperatura de 95 °C durante 20 s, para uma redução de 90% na actividade específica da enzima peroxidase.

O teor de ácido ascórbico do agrião congelado foi determinado ao longo do plano de abusos de temperatura, baseado numa situação real e comparado com um modelo de previsão, usando os parâmetros cinéticos determinados em condições isotérmicas.

Verificou-se que durante os abusos de temperatura o teor de AA sofreu oscilações, mas não apresentou grandes alterações no final do plano a que foi submetido. Alguns pontos experimentais e o valor final do teor de ácido ascórbico do agrião congelado abusado foram semelhantes aos valores previstos, apesar de na maior parte dos casos os valores experimentais terem sido superiores aos previstos.

O processo de branqueamento, apesar de ter sido responsável por degradar o ácido ascórbico, contribuiu para a estabilidade do agrião ao longo do armazenamento.

Este tipo de estudos são uma ferramenta importante, pois permitem a previsão de resultados de diferentes cenários de armazenamento e condições de distribuição, e assim poderão contribuir para a melhoria da qualidade dos produtos congelados e para o estabelecimento de melhores condições da cadeia de frio.

Palavras chave: Agrião, congelação, abusos de temperatura, ácido ascórbico, modelização.

1 Introdução

Uma forma de avaliar a qualidade nutricional de um produto congelado durante o armazenamento consiste na determinação do teor em vitamina C. O ácido ascórbico (AA) é a principal forma activa da vitamina C, é muito sensível ao calor, oxida-se sob condições adversas e é solúvel em água.

O agrião (*Nasturtium officinale*), normalmente consumido em saladas, é uma excelente fonte de ácido ascórbico (cerca de 30 mg/100 g). Contudo, apresenta um tempo de prateleira curto (7 dias), que poderá ser aumentado através da congelação.

O processo de congelação é um excelente método para preservar o sabor e o valor nutricional dos alimentos. No entanto, o sucesso da congelação depende da escolha das matérias primas, pré-tratamentos adequados, e condições de congelação, embalagem e armazenamento ([4]; [1]).

O branqueamento é um dos pré-tratamentos utilizados na congelação, para inactivar enzimas e prevenir reacções bioquímicas no produto congelado que possam contribuir para o desenvolvimento de aromas desagradáveis e descoloração [8]. Contudo, o branqueamento causa alterações indesejadas nas propriedades dos alimentos, que podem resultar na perda de cor, textura e nutrientes [9]; [10].

Os vegetais congelados são pouco estáveis durante o armazenamento e a sua deterioração depende, entre outros factores, da temperatura. A sua exposição a temperaturas elevadas e/ou flutuações na temperatura de armazenamento ou distribuição produz efeitos adversos cumulativos na qualidade [1].

As condições de armazenamento a baixas temperaturas tendem a minimizar a perda do teor em AA. Contudo, se ocorre um aumento de temperatura, o teor em AA diminui rapidamente [8].

Na distribuição de alimentos congelados, a cadeia de frio é iniciada pelo fornecimento da matéria prima e continua até ao congelador do consumidor, e tem um papel importante na manutenção da qualidade e segurança alimentar.

Assim, em cada etapa da cadeia de frio é necessário manter determinados requisitos. Normalmente, a temperatura de armazenamento sugerida é abaixo dos $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Com esta temperatura o crescimento microbiano é reduzido, assim como reacções enzimáticas e não enzimáticas.

O objectivo deste trabalho foi estudar os efeitos dos abusos de temperatura na qualidade de agrião congelado e com os resultados avaliar e proceder à modelização, de modo a permitir posteriormente a previsão das alterações de qualidade que podem ocorrer durante o seu armazenamento e distribuição.

2 Materiais e Métodos

2.1 Material vegetal

O agrião foi gentilmente cedido pela Vitacress, empresa que produz agrião em Almancil, Algarve-Portugal. As folhas foram seleccionadas, lavadas e processadas.

2.2 Processo de branqueamento

As folhas de agrião foram branqueadas, por imersão em água, numa panela de vapor (Armfield-45 L) com o auxílio de um cesto perfurado, durante 20 s à temperatura de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$. O tempo de branqueamento, para a temperatura de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, foi determinado considerando uma redução de 90% na actividade específica da enzima peroxidase [2]. Após o branqueamento as folhas foram arrefecidas num banho de água e gelo. As folhas (30 g) foram moldadas em forma de bloco ($4.6 \times 3.3 \times 1.8\text{ cm}$) numa forma de polietileno de alta densidade.

Os blocos foram congelados num congelador de ar forçado (Armfield-FT 36) à temperatura de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 8 m/s. Após congelação, embalaram-se 3 réplicas em sacos opacos de polietileno de baixa densidade.

As amostras embaladas foram introduzidas num congelador (Haier HF-248) à temperatura de $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo seguidamente submetidas aos abusos de temperatura de acordo com um plano estabelecido (Figura 1).

2.3 Plano de abusos de temperatura

O plano de abusos de temperatura foi estabelecido baseado numa situação real durante um período de quatro meses. As amostras foram armazenadas nos congeladores e analisadas em cada etapa do plano de abusos (S1 a S6 correspondentes à produção e distribuição; S7 a S20 correspondentes à compra e armazenamento do produto pelo consumidor). As temperaturas foram registadas através de um sistema de aquisição de dados (Delta-T Devices DL2 e).

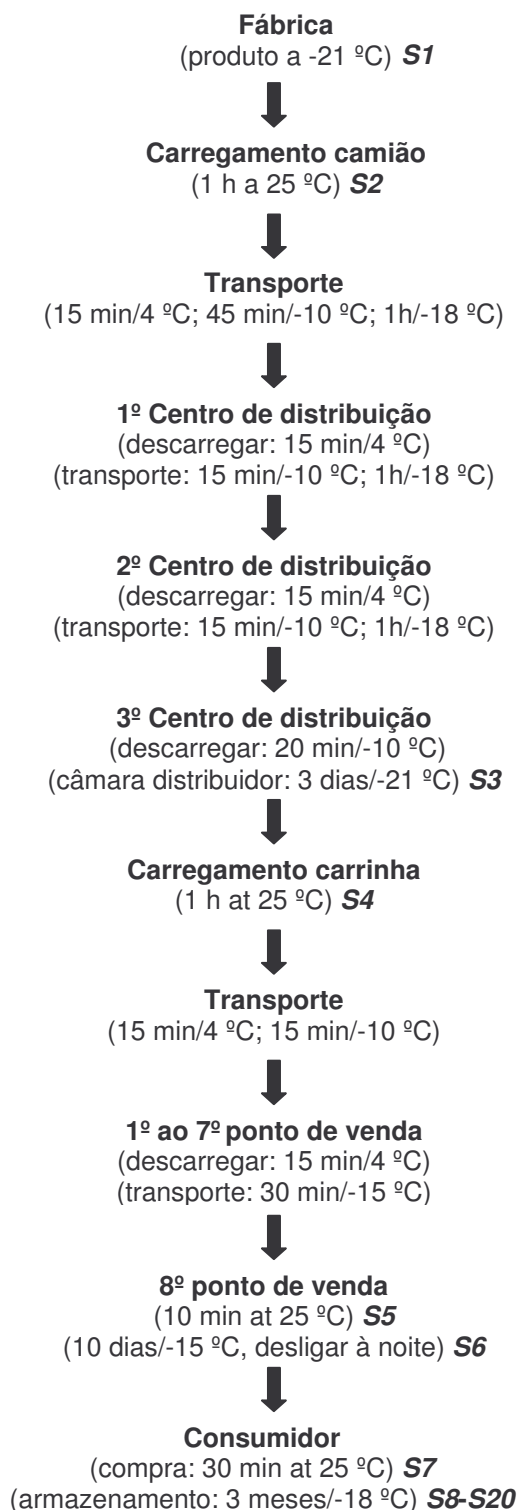


Figura 1 Plano de abusos de temperatura.

2.4 Determinação do teor de ácido ascórbico (AA) em agrião congelado por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC)

A determinação do teor de ácido ascórbico (AA) (Riedel-de Haën) foi efectuada por HPLC com detecção UV, e utilizando o ácido isoascórbico (AI) (Fluka) como padrão interno [12]. Para a preparação da fase móvel, adicionou-se 13,61 g de dihidrogenofosfato de potássio (Merk) e 3.64 g de cetrimida (Fluka) a 2 l de solução metanol (Panreac) e água ultra-pura (5:95). Esta solução foi depois dissolvida, filtrada com uma membrana de 0.45 µm (Macherey-Nagel, Porafil) e desgaseificada num banho ultra-sónico durante 15 minutos. De cada amostra de agrião foram retiradas 2.5 g, adicionou-

se 20 ml de solução de metanol/água ultra-pura (5:95) e homogeneizou-se num Ultra-turrax (T25 Janke & Kunkel) durante 5 minutos. Posteriormente, foram transferidos 5 ml para um balão volumétrico de 20 ml. Adicionou-se 1 ml da solução padrão de AI (0.03 mg/50 ml). Mediu-se o pH, e quando necessário adicionou-se HCl 1M (Merk), por forma a que o valor se encontrasse entre 2.20-2.45. Completou-se o volume com a solução metanol-água ultrapura (5:95, v/v). O conteúdo foi centrifugado numa centrífuga (Sigma 3 K20) durante 5 minutos a 10 000 r.p.m. Após centrifugação, retirou-se 3 ml para outro tubo com 1 ml da solução de DOPA (Sigma) (0.03 g/50 ml), preparada na altura e guardada em local escuro. Homogeneizou-se a solução no vortex, e colocou-se no escuro durante 45 minutos. A mistura foi filtrada utilizando um filtro de 0.20 µm (Macherey-Nagel, Chromafil), desprezando-se o primeiro ml. 20 µl do filtrado foram injectados no HPLC. O comprimento de onda do detector foi selecionado para 262 nm, para detectar o AA e o AI. O sistema de HPLC (LKB Bromma) era composto por um controlador (LKB-2152), uma bomba (LKB-2150), um injector de 20 µl, uma pré-coluna (Chromcart Nucleosil 100-10 C18) seguida por uma coluna C18 de fase reversa (Chromcart 100-10 Nucleosil, 250x4.6 mm), e um detector UV (LKB-2153).

2.5 Previsão do teor de ácido ascórbico

Os resultados experimentais do ácido ascórbico foram comparados com um modelo de previsão não isotérmico, usando os parâmetros cinéticos estimados em condições isotérmicas [6].

No estudo isotérmico verificou-se que a reacção de degradação do AA segue um cinética de 1ª ordem (equação 1),

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp(-kt) \quad (1)$$

Onde: C_t concentração de AA no tempo t (mg/100 g)
 C_0 concentração inicial de AA (mg/100 g)
 k velocidade de reacção a uma temperatura constante (dia⁻¹)
 t tempo (dias)

e a dependência da velocidade de reacção na temperatura tem um comportamento de Arrhenius (equação 2).

$$k_T = k_{ref} \exp\left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right) \quad (2)$$

Onde: k_T velocidade de reacção à temperatura T (dia⁻¹)
 k_{ref} velocidade de reacção à temperatura de referência (dia⁻¹)
 E_a energia de activação (kJ mol⁻¹)
 R constante dos gases perfeitos (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)
 T temperatura absoluta (K)
 T_{ref} temperatura de referência (-15 °C; 258.15 K).

Em condições não isotérmicas, a concentração de AA foi estimada a partir da integração da equação 1 (equação 3).

$$C_t = C_0 \exp\left[-k_{ref} \int_0^t \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] dt\right] \quad (3)$$

2.6 Análise estatística

A análise da variância (ANOVA) dos resultados foi efectuada para determinar se existiam diferenças significativas entre cada etapa do plano de abusos de temperatura. O software Microsoft EXCEL 2003 data analysis tool package foi utilizado na análise. As avaliações foram baseadas com um nível de significância de 5%.

3 Resultados

Através da figura 2 verificou-se que, durante os abusos de temperatura o teor de AA sofreu oscilações, mas não apresentou grandes alterações no final do plano a que foi submetido.

Os resultados experimentais foram comparados com os valores previstos pelo modelo. Alguns pontos experimentais e o valor final do teor de ácido ascórbico do agrião congelado abusado foram semelhantes aos valores previstos, apesar de na maior parte dos casos os valores experimentais terem sido superiores aos previstos.

Num trabalho efectuado com puré de espinafre [11], submetido a condições da cadeia de distribuição, o teor de vitamina C diminuiu com o tempo e temperatura de armazenamento. Contudo, num estudo com morangos congelados submetidos a abusos de temperatura [7], o teor de vitamina C manteve-se constante ao longo do plano, estando de acordo com os resultados obtidos neste trabalho.

A retenção de ácido ascórbico em produtos congelados é fortemente dependente do seu historial de temperaturas. O teor de vitamina C, além de ser um indicador do valor do nutriente, pode ser usado, no caso de alimentos congelados, como um index representativo para estimar a deterioração na qualidade em qualquer ponto do percurso do produto até ao seu destino final, o consumidor [5]; [3].

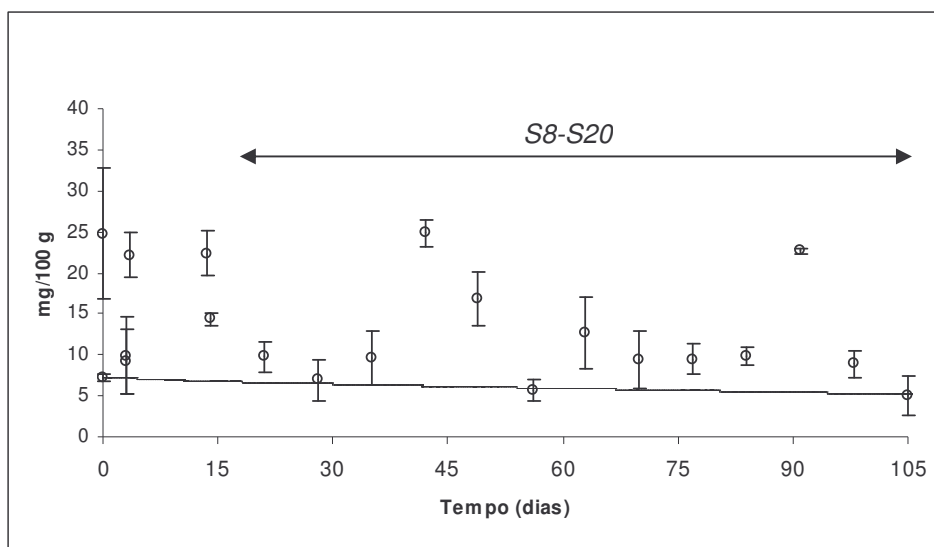


Figura 2 Teor de ácido ascórbico ao longo do plano de abusos de temperatura. Valores experimentais (o); valores previstos pelo modelo (—). As barras representam o desvio padrão.

4 Conclusão

O processo de branqueamento, apesar de ter sido responsável por uma degradação significativa do ácido ascórbico, contribuiu para a estabilidade do agrião ao longo do armazenamento.

Este tipo de estudos são uma ferramenta importante, pois permitem a previsão de resultados de diferentes cenários de armazenamento e condições de distribuição, e assim poderão contribuir para a melhoria da qualidade dos produtos congelados e para o estabelecimento de melhores condições da cadeia de frio.

A estabilidade do agrião congelado durante o armazenamento representa uma valiosa vantagem para os distribuidores e vendedores, e conseqüentemente uma opção saudável para o consumidor final.

5 Referências

- [1] Blond, G., & Le Meste, M., Principles of Frozen Storage. In Y. E. Hui, P. Cornillon, I. G. Legaretta, M. H. Lim, K. D. Murrell, W. Nip (Eds.), *Handbook of Frozen Foods* (pp. 40, 48). New York: Marcel Dekker 2004.
- [2] Cruz, R.M.S., Vieira, M.C., & Silva, C.L.M., *Effect of heat and thermosonication treatments on peroxidase inactivation kinetics in watercress (Nasturtium officinale)*. Journal of Food Engineering, 72(1), p.8-15, 2006.
- [3] Fennema, O., *Loss of vitamins in fresh and frozen foods*. Food Technology, 31 (12), p.32-38, 1977.
- [4] Flair flow Europe. Managing the cold chain for quality and safety. *Technical Manual F-FE 378A/00* 2000.
- [5] Giannakourou, M.C., & Taoukis, P.S., *Kinetic modelling of vitamin C loss in frozen green vegetables under variable storage conditions*. Food Chemistry, 83, p.33-41, 2003.
- [6] Gonçalves, E.M., Cruz, R.M.S., Abreu, M., Brandão, T.R.S., & Silva, C.L.M., *Biochemical and physical changes of watercress (Nasturtium officinale R. Br.) during freezing process and frozen storage under different conditions*. Journal of Food Chemistry, submitted.
- [7] Gormley, R., Walshe, T., Hussey, K., & Butler, F., *The effect of fluctuating vs. constant frozen storage temperature regimes on some quality parameters of selected food products*. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, 35, p.190-200, 2002.
- [8] Mountney, G.J., & Gould, W.A., Low-Temperature Food Preservation, *Practical Food Microbiology and Technology*, 3rd ed., Chapt. 7, (pp. 112-115). New York: Van Nostrand Reinhold Company 1988.
- [9] Pala, M., *Effect of different pretreatments on the quality of deep frozen green beans and carrots*. International Journal of Refrigeration, 6, p.237-246, 1983.
- [10] Pizzocaro, F., Senesi, E., Querro, O., & Gasparoli, A., *Blanching effect on carrots. Study of the lipids stability during the frozen conservation*. Industrie Alimentari, 34, p.1265-1272, 1995.
- [11] Rácz, E., & Szabolcs, L., Changes in the Quality of Quick-frozen Spinach Crème under the Conditions of the Distribution Chain, in Cooling, Freezing, Storage and Transport: Biological and Technical Aspects, *Refrigeration Science and Technology* (pp. 73-84). Hungary: International Institute of Refrigeration 1978.
- [12] Zapata, S., & Dufour, J., *Ascorbic dehydroascorbic and isoascorbic acid simultaneous determinations by reverse phase ion interaction HPLC*. Journal of Food Science, 57, p.506-511, 1992.