

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS



200206336

**CINÉTICA E FATORES QUE INFLUENCIAM NA DEGRADAÇÃO DE
CAROTENÓIDES EM SISTEMAS MODELOS E ALIMENTOS**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **José Emilson Macêdo Ferreira**, aprovada pela Comissão Julgadora em 26 de novembro de 2001.

José Emilson Macêdo Ferreira
Engenheiro Agrônomo

Campinas, 26 de novembro de 2001

Profa. Dra. Delia Rodriguez Amaya
Presidente da Banca

Prof.ª Dr.ª. Delia B. Rodriguez-Amaya
Orientadora

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do Título de Mestre em Ciência de Alimentos.

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	F413c
V.	47530
T.º DE FOLHAS	837/02
PREC. C	<input type="checkbox"/>
PREC. D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREC. R\$	11,00
DATA	06-02-02
N.º CPD	

CM00163063-4

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

F413c

Ferreira, José Emilson Macêdo
Cinética e fatores que influenciam na degradação de carotenóides em sistemas modelos e alimentos / José Emilson Macêdo Ferreira. -- Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Delia Rodriguez-Amaya
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos

1.Carotenóides. 2.Cinética. 3.Liofilização – Alimentos.
I.Rodriguez-Amaya, Delia. II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA

Delia B. R.

Prof. Dra. Delia B. Rodriguez-Amaya
(Orientadora)

Helena T. G.

Prof. Dra. Helena Texeira Godoy

Marisa Padula

Dra. Marisa Padula

Dr. Paulo Roberto Nogueira Carvalho

“Se ouço, posso esquecer;
Se vejo, apenas me lembro,
Se faço, aprendo”

Dedico esta dissertação de mestrado à
aquela que de modo incondicional
renunciou sua vida por mim.

Minha mãe Nelzi Macêdo Silva

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo sopro em minh'alma e o brilho de sol de cada dia, bem como pela saúde dispensada durante todo o Curso de Mestrado.

À Prof. Dra. Delia B. Rodriguez-Amaya, pela orientação, atenção, bom humor, paciência e pelo exemplo de humildade e de profissionalismo.

À professora Helena Teixeira Godoy pela orientação como coordenadora durante todo o período de mestrado, e aos pesquisadores do ITAL, Marisa Padula e Paulo Roberto Nogueira Carvalho, pelas sugestões em várias etapas do trabalho.

Às funcionárias Débora Assis Subirá e Elza Maria Caumo Nania pelo grande apoio dispensado ao longo do curso na Unicamp.

Aos amigos de Laboratório Ornella Maria Porcu, Cristiane Hess, Patrícia Yuasa Niizu, Simara Matsubara, Marcela Colognesi de Sá, Maybi Cristina da Silva, Iriane Maldonade, Graciette Matioli, Alexandre Cabral, Mieko Kimura, pelos bons e inesquecíveis momentos vividos dentro do laboratório de carotenóides.

À prof^a. Lucila do Departamento de Óptica da Unicamp, pelas informações dispensadas e a técnica de laboratório Carla, pela viabilidade das liofilizações das amostras.

A todos os docentes da Unicamp que compartilharam seus conhecimentos nas disciplinas do Mestrado em Ciência de Alimentos, com destaque ao Prof. Paulo A. Bobio (*in memoriam*).

Ao MTC-FINEP-CNPq, que financiou a pesquisa através do projeto PRONEX nº4196091500/CNPq nº 662307/1996-8.

À CAPES, pela bolsa de Mestrado.

Ao prof. Giovanni Caricio Caldas, pelo grande incentivo profissional e por permitir tornar o Mestrado em Ciência de alimentos uma realidade em minha vida.

À prof^a. Neide de Andrade Ferrei de Moraes, pela oportunidade de contribuir com a implantação do Curso Técnico em Agroindústria.

Aos professores Sílvio Sampaio e Eduardo, pelo exemplo de amigos e de educadores.

A toda Escola Agrotécnica Federal de Vitória de Santo Antão, através de seus funcionários técnico-administrativos e auxiliares técnicos, pelo labor diário e grande apoio ao setor de agroindústria.

A todos aqueles que de modo direto ou indireto me incentivaram a realizar o sonho de ser mestre.

ÍNDICE

Introdução Geral.....	x
Resumo Geral.....	xi
CAPÍTULO 1 – A degradação de carotenóides em sistemas modelos e em alimentos: parâmetros cinéticos e fatores envolvidos.....	1
Resumo.....	2
Summary.....	3
1. Introdução.....	4
2. Propriedades gerais dos carotenóides.....	5
3. Cinética de degradação de componentes de alimentos.....	7
4. Mecanismo de degradação de carotenóides em alimentos.....	9
5. Cinética e fatores que influenciam na degradação de carotenóides em sistemas modelos	11
6. Cinética e fatores que influenciam na degradação de carotenóides em alimentos.....	20
7. Referência bibliográfica.....	27
CAPÍTULO 2 – Cinética e fatores que influenciam na degradação de carotenóides em sistemas modelos de baixa umidade e aquoso.....	34
Resumo.....	35
Summary.....	36
1. Introdução.....	37
2. Material e métodos.....	38
2.1. Material.....	38
2.2. Preparação dos sistemas modelos.....	39
2.3. Montagem dos experimentos e monitoramento das reações.....	40
2.4. Análise dos resultados.....	41
3. Resultados e discussão.....	42
4. Referência bibliográfica.....	53

CAPÍTULO 3 – Degradação de licopeno de três fontes naturais em sistema modelo de baixa umidade.....	55
Resumo.....	56
Summary.....	57
1. Introdução.....	58
2. Material e métodos.....	59
2.1. Material.....	59
2.2. Preparação do sistema modelo.....	60
2.3. Montagem dos experimentos e monitoramento das reações.....	61
2.4. Análise dos resultados.....	61
3. Resultados e discussão.....	62
4. Referência bibliográfica.....	67
CAPÍTULO 4 –Degradação de carotenóides em alimentos liofilizados.....	69
Resumo.....	70
Summary.....	71
1. Introdução.....	72
2. Material e métodos.....	73
3. Resultados e discussão.....	75
4. Referência bibliográfica.....	84

INTRODUÇÃO GERAL

Os carotenóides compõem um grupo de pigmentos naturais que determinam ou contribuem com a cor de diversos alimentos de origem vegetal e animal. Alguns destes compostos desempenham funções bem conhecidas no sistema fotossintético de plantas e algas, bem como precursores de vitamina A em humanos. Mais recentemente, elevou-se o interesse no estudo dos carotenóides, visto que importantes ações biológicas, que promovem a saúde humana, têm sido atribuídas a estes, tais como redução do risco de doenças degenerativas (p.e. câncer, doenças cardiovasculares, catarata, degeneração macular) e fortalecimento do sistema imunológico.

Os carotenóides são moléculas orgânicas altamente insaturadas, o que os tornam bastantes reativos e suscetíveis a isomerização e oxidação. A degradação dos carotenóides desenvolve-se em um processo dinâmico e complexo, dado a diversidade das matrizes alimentares, das variações estruturais dos próprios carotenóides e da existência de vários fatores ambientais influentes.

Considerando a importância dos carotenóides nos alimentos, o presente trabalho teve por objetivos estudar e correlacionar a degradação de α -caroteno, β -caroteno, luteína e licopeno em sistemas modelos de baixa umidade e aquoso e em alimentos liofilizados, todos mantidos à temperatura ambiente, na presença e na ausência de luz. Também objetivou estudar a degradação do licopeno oriundo de três fontes naturais (tomate, goiaba e melancia) nas mesmas condições experimentais acima.

O estudo da cinética de degradação de carotenóides em sistemas modelos não reproduz fielmente as possíveis transformações observadas em matrizes alimentares. Contudo, permite o acompanhamento de reações dos carotenóides de modo mais direto e simples.

RESUMO GERAL

Dada a grande importância dos carotenóides como corantes naturais e como substâncias bioativas que reduzem os riscos de doenças degenerativas, a preservação destes compostos nos alimentos é de suma importância. Isto, no entanto, representa um grande desafio, por se tratar de moléculas com cadeias poliênicas suscetíveis à isomerização e oxidação. O estudo da cinética de degradação de α -caroteno, β -caroteno, luteína e licopeno em sistemas modelos de baixa umidade (amido de milho, fécula de batata e celulose microcristalina) e aquoso, à temperatura ambiente, na presença da luz e no escuro, demonstrou predominância do modelo cinético de primeira ordem. O licopeno foi o carotenóide que mais degradou nos sistemas modelos de baixa umidade, na presença de luz e no escuro, com os maiores valores das constantes de velocidade de degradação (k) e os menores tempos de meia-vida ($t_{1/2}$). A luteína apresentou comportamento variável, sendo mais estável em fécula de batata no escuro e menos estável em meio aquoso, tanto na presença como na ausência da luz. O licopeno isolado de três fontes naturais (goiaba vermelha, melancia e tomate) em sistema de fécula de batata seguiu um modelo cinético de primeira ordem. Aos 10 dias de exposição à luz, o licopeno das três fontes atingiu perda quase total. No escuro, o licopeno de goiaba mostrou a menor taxa de degradação e o de tomate a maior. Em matrizes alimentares liofilizadas, os carotenóides (α -caroteno e β -caroteno em cenoura, β -caroteno e luteína em salsa, e β -caroteno e licopeno em polpa de goiaba liofilizada) se adequaram a um modelo cinético de primeira ordem. O β -caroteno foi mais estável, embora com valores próximos aos obtidos pelo α -caroteno em cenoura liofilizada na presença da luz, pela luteína da salsa e pelo licopeno da polpa de goiaba, no escuro. Na presença da luz, a luteína da salsa liofilizada apresentou perda menor que o β -caroteno. No escuro, as

perdas do β -caroteno que esteve presente nos três alimentos liofilizados, foi maior na salsa e menor na polpa de goiaba. Na presença da luz, as degradações deste carotenóide foram comparáveis nas três matrizes alimentares. Em relação ao licopeno e a luteína, as perdas nos sistemas modelos foram maiores que em alimentos liofilizados, especialmente na presença da luz. Já o α -caroteno e β -caroteno tiveram reduções bem menores em sistemas modelos de amido de milho e fécula de batata e maiores em sistemas modelo de celulose microcristalina, no escuro. Na presença da luz, as perdas nos alimentos liofilizados aproximaram-se aos dos sistemas modelos. A luz demonstrou efeito preponderante na degradação dos carotenóides nos sistemas modelos e nos alimentos liofilizados.

CAPÍTULO 1

DEGRADAÇÃO DE CAROTENÓIDES EM SISTEMAS MODELOS E EM ALIMENTOS: PARÂMETROS CINÉTICOS E FATORES ENVOLVIDOS

(Artigo a ser enviado ao Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de alimentos).

DEGRADAÇÃO DE CAROTENÓIDES EM SISTEMAS MODELOS E EM ALIMENTOS: PARÂMETROS CINÉTICOS E FATORES ENVOLVIDOS

José E. M. FERREIRA, Delia B. RODRIGUEZ-AMAYA

Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de alimentos.

Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6121, CEP13083-970, Campinas, SP, Brasil.

RESUMO

Os carotenóides possuem um alto grau de insaturação, o que os tornam susceptíveis à isomerização e oxidação. A investigação da cinética e mecanismo de degradação destes compostos representa um grande desafio, pois fatores diversos podem interferir na degradação, principalmente, em substratos complexos, como os alimentos. O uso de sistemas modelos não reproduz fielmente as possíveis transformações em matrizes alimentares. Contudo, permite o acompanhamento da degradação dos carotenóides de modo mais direto e simples. Os estudos tanto em sistemas modelos como em alimentos demonstram a predominância da cinética de primeira ordem. O carotenóide envolvido e a natureza do sistema modelo ou do alimento são fatores intrínsecos, que afetam diretamente as reações de degradação. Fatores extrínsecos, tais como a exposição à luz, ao oxigênio, e as temperaturas de processamento e de estocagem dos alimentos influenciam na degradação. A presença de enzimas, antioxidantes ou pró-oxidantes e lipídios e a atividade de água são também fatores influentes. Apesar das dificuldades, este é um campo de pesquisa que merece maior interesse e empenho, diante da importância dos carotenóides como moléculas bioativas promotoras da saúde humana e como pigmentos naturais importantes para os alimentos.

Palavras-chave: *Carotenóides, cinética, degradação, oxidação, fatores influentes.*

DEGRADATION OF CAROTENOIDS IN MODEL SYSTEMS AND IN FOODS: KINETIC PARAMETERS AND INFLUENCING FACTORS

SUMMARY

Carotenoids have a high degree of insaturation, which makes them susceptible to isomerization and oxidation. Investigation of the kinetics and mechanism of degradation of these compounds poses a great challenge because of the diverse factors that influence the degradation, especially in complex substrates such as foods. The use of model systems does not truly reproduce the possible transformation in food matrixes. However, it permits evaluation of the degradation of carotenoids in a more direct and simple manner. Studies in model systems and in foods demonstrate the predominance of first order kinetics. The carotenoid involved and the nature of the model systems or the food are intrinsic factors that directly affect the degradation reaction. Extrinsic factors, such as exposure to light and oxygen, and the processing and storage temperature, also influence the degradation. The presence of enzymes, antioxidants or prooxidants and lipids and the water activity are influencing factors as well. In spite of the difficulties, this is a field of research that merits greater interest and effort because of the importance of these bioactive, health-promoting molecules, which are also important natural colorants of foods.

Key words: Carotenoids, kinetics, degradation, oxidation, influencing factors.

1 – INTRODUÇÃO

Os carotenóides são pigmentos naturais amplamente distribuídos nos alimentos de origem vegetal, sendo o β -caroteno o mais comumente encontrado. São também encontrados em alimentos de origem animal, mas a ocorrência é mais limitada e os níveis são mais baixos.

O uso de carotenóides como corantes naturais adicionados aos alimentos vem sendo praticado ao longo de muito tempo e continua no mundo moderno. Mesmo diante da limitação de cores destes, pois abrangem uma faixa que vai somente do amarelo ao vermelho, este grupo de compostos atende a certas propriedades comerciais desejáveis tais como: são de origem natural, atóxicos e proporcionam efeitos benéficos à saúde humana. Por meio de tecnologia inovativa podem ser produzidos em formulações para se empregar em alimentos à base de óleo ou de água.

O alto grau de insaturação torna os carotenóides susceptíveis à isomerização e a degradação oxidativa. A natureza das diferentes matrizes alimentares, bem como a concentração, o tipo de carotenóide envolvido e as condições ambientais determinarão os comportamentos cinéticos de degradação.

O estudo da cinética e do mecanismo de degradação dos carotenóides é um campo de pesquisa que merece maior interesse e empenho, dada a importância destes como moléculas bioativas e como pigmentos naturais importantes para os alimentos.

2 - PROPRIEDADES GERAIS DOS CAROTENÓIDES

O alto nível de sofisticação e refinamento da instrumentação para a elucidação da estrutura tem levado à identificação de mais de 600 carotenóides de ocorrência natural. Este número inclui uma enorme variedade de carotenóides encontrados em algas, leveduras, bactérias e fungos. O número de carotenóides encontrados em alimentos é mais restrito. Mesmo assim, a composição de carotenóides em alimentos é complexa e variável [36].

Quimicamente os carotenóides são divididos em dois grupos: os hidrocarbonetos e os derivados oxigenados. Os membros do primeiro grupo são universalmente conhecidos como carotenos e os do segundo grupo chamados de xantofilas. Estes compostos existem na natureza principalmente na configuração *trans*, a forma mais estável.

A maioria dos carotenóides em alimentos tem um esqueleto de 40 carbonos com alto grau de insaturação em uma estrutura tetraterpenóide, constituída por oito unidades isoprenóides de cinco carbonos, ligadas de tal forma que a molécula é linear e simétrica, com a ordem invertida no centro.

O licopeno é um importante caroteno acíclico com 11 duplas ligações conjugadas, sendo responsável pela cor vermelha em frutos como: tomate, mamão, pitanga, goiaba vermelha e melancia. A ciclização dos carotenóides ocorre somente nas extremidades das moléculas, formando anéis β e ϵ . O β -caroteno é um importante

3 - CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE COMPONENTES DE ALIMENTOS

A cinética é uma ciência que estuda a velocidade de uma reação e estabelece relações por meio de equações que permitem definir a ordem cinética da reação, podendo ser de zero, primeira ou segunda ordem [45].

Nos alimentos, a maior parte das degradações segue os modelos cinéticos de zero e primeira ordens [20]. Embora estes modelos cinéticos relacionem a concentração do analito em função do tempo, isso não necessariamente representa a ordem do mecanismo da reação, pois os mecanismos de muitas reações são complexos. Portanto, a ordem da reação é usada para representar um modelo simples para complexas reações [1].

Geralmente, o efeito de fatores, tais como viscosidade na fase reativa e trocas na concentração devido à partição entre as fases oleosa e aquosa, são impossíveis de determinar em sistemas alimentares e são incluídas na magnitude da constante de velocidade de degradações [18].

Nas reações de ordem zero, a velocidade da reação é independente da concentração dos reagentes. Ocorrem com certa frequência em alimentos, principalmente, quando há limitações de difusão de certos participantes da reação. As reações de primeira ordem, que dependem da concentração dos reagentes, são as mais comuns e bem estudadas em alimentos [45].

A perda de qualidade nos alimentos é representada matematicamente pela equação abaixo [1,17].

$$dA/dt = kA^n \quad (1)$$

onde:

A = fator de qualidade medido

t= tempo decorrido

k= constante de velocidade de reação

n= ordem de reação

dA/dt= taxa de mudança do fator A em função do tempo.

Nas reações de ordem zero, onde $n=0$, o cálculo da constante de velocidade de reação (k) é dada pela equação $k=(A_t-A)/t$, no qual A_t representa o valor do fator de qualidade no tempo decorrido. Neste modelo, o gráfico da progressão da reação *versus* o tempo é linear.

Para a cinética de reação de primeira ordem, onde $n=1$, o cálculo da constante de velocidade de reação (k) é dada pela equação $k=(\ln A - \ln A_t)/t$, onde o logaritmo Neperiano representa o fator de qualidade no tempo decorrido. Neste modelo de concentração dependente, a linha reta é obtida com o logaritmo neperiano da variável *versus* o tempo de reação [17].

4 - MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DE CAROTENÓIDES EM ALIMENTOS

O mecanismo de degradação de carotenóides em alimentos não se encontra bem elucidado, ao contrário da oxidação lipídica, embora algumas seqüências da degradação tenham sido propostas com a identificação de compostos voláteis e não-voláteis [13,28,30,44].

A degradação de *trans*-carotenóides se dá por complexos mecanismos de reação, com a formação de *cis*-carotenóides por isomerização e de epoxicarotenóides e apocarotenóides como produtos iniciais da oxidação enzimática ou não enzimática, chegando por meio de fragmentações sucessivas a compostos de baixa massa molecular (Figura 2).

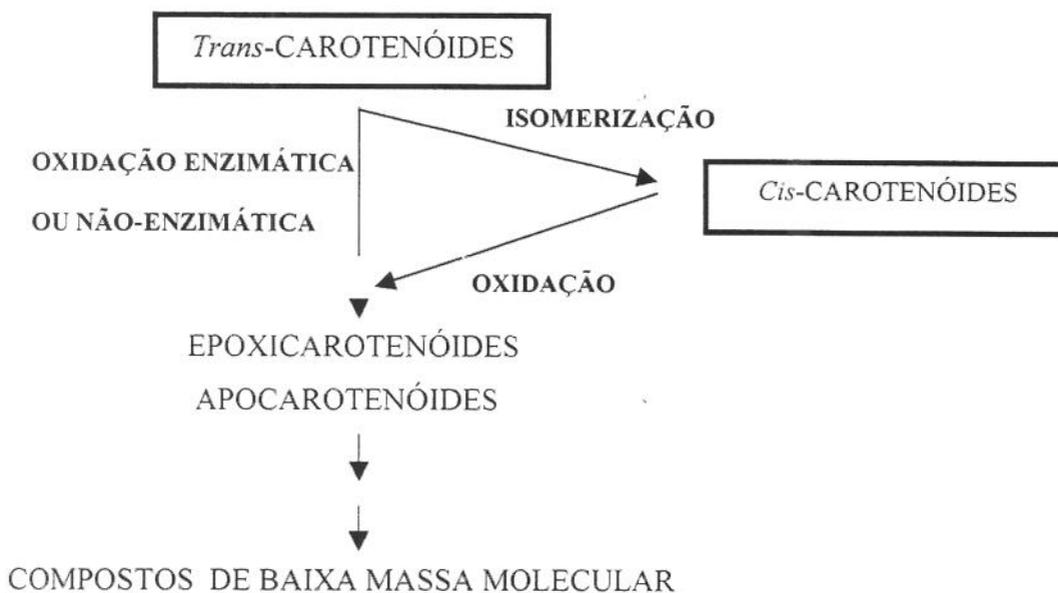


FIGURA 2– Possível esquema para a degradação dos carotenóides [39].

A formação de epoxicarotenóides e apocarotenóides a partir de β -caroteno está mostrada nas Figura 3 e 4, respectivamente. A produção de compostos de baixa massa molecular ainda está em especulação.

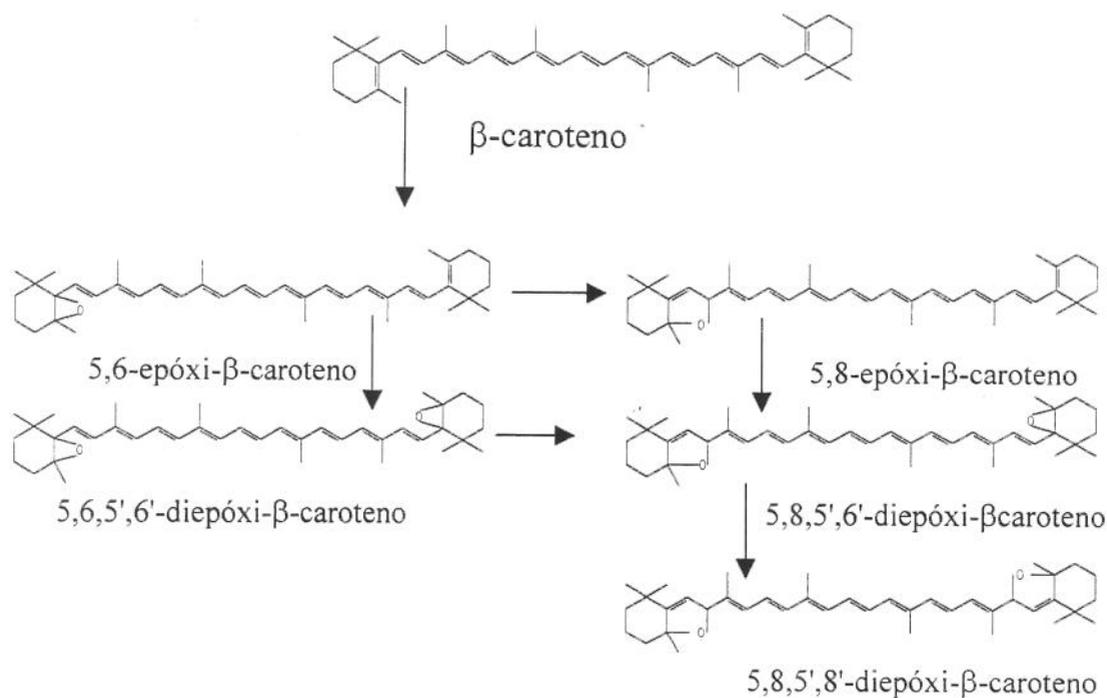


FIGURA 3 – Formação de epoxicarotenóides do β -caroteno [13].

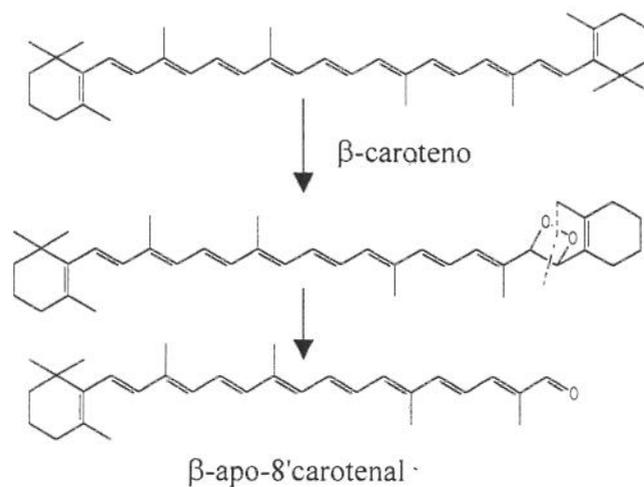


FIGURA 4 – Possível mecanismo da formação de apocarotenal do β -caroteno [30].

5 - CINÉTICA E FATORES QUE INFLUENCIAM NA DEGRADAÇÃO DE CAROTENÓIDES EM SISTEMAS MODELOS

Dada a complexidade das matrizes alimentares e as variadas condições de processamento e estocagem a que são submetidos os alimentos carotenogênicos, a percepção do mecanismo e dos fatores que influenciam na degradação dos carotenóides tem sido conseguida mais facilmente em sistemas modelos. Contudo, a extrapolação para os alimentos não pode ser realizada sem dificuldades. Sistemas modelos simples podem não refletir a natureza da matriz e a complexidade de interações que ocorrem nos alimentos [37].

O β -caroteno foi o carotenóide mais estudado nos sistemas modelos de baixa umidade e aquosos (Tabelas 1 e 2) devido a sua importância como pró-vitamina A e a facilidade de aquisição em grau de pureza adequada, oriundo de fontes natural e sintética.

As matrizes mais utilizadas no sistema modelo de baixa umidade são a celulose microcristalina, amidos e féculas (Tabela 1). Este sistema modelo se caracteriza pela alta área de superfície, o que eleva a possibilidade de oxidação dos carotenóides pela maior exposição ao oxigênio e aos outros fatores que influenciam na degradação [41]. Por outro lado, estas matrizes podem minimizar a penetração da luz, dificultando sua ação direta sobre as moléculas dos carotenóides que estariam protegidos pelo próprio meio.

TABELA 1 – Parâmetros cinéticos de degradação de carotenóides em sistemas modelos de baixa umidade.

REFERÊNCIA	SUBSTRATO	CINÉTICA DE REAÇÃO	CAROTENÓIDES ESTUDADOS	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	CONSTANTE VELOCIDADE DEGRADAÇÃO (k)
CHEN, CHEN e CHIEN [3]	Cristais de carotenóides	Primeira ordem	α -caroteno: 9-cis	150°C/30 min.	0,0036/min
			15-cis		0,0067/min
		Primeira ordem	β -caroteno: 9-cis	150°C/30 min.	0,0043/min
			13-cis		0,0323/min
CHOU e BREENE [7]	Celulose micro-cristalina	Primeira ordem	β -caroteno,	5°C	0,0287/dia
				20°C	0,105/dia
				35°C	0,210/dia
PADULA e RODRIGUEZ-AMAYA [30]	Celulose micro-cristalina	Primeira ordem	β -caroteno	30°C, no escuro	0,1303/dia
				Zero ordem	β -caroteno sintético
			Marca "B"		
RAMAKRISHNAN e FRANCIS [35]	Celulose micro-cristalina	Primeira ordem	β -caroteno,	25°C, com O ₂ em excesso	0,095/dia
			Apo-8'-carotenal		0,068/dia
	Fécula de batata	-----	β -caroteno,	25°C, com O ₂ em excesso	-----
			Apo-8'-carotenal		-----
TEXEIRA NETO <i>et al.</i> [42]	Leite em pó+10% celulose micro-cristalina	Primeira ordem	β -caroteno	1% O ₂ no "headspace"	0,0025/h
				2% O ₂ no "headspace"	0,0010/h

Na Tabela 1 observa-se que as constantes de velocidade de degradação (k) variaram com o carotenóide estudado [3,35]. A elevação da temperatura [7], a exposição à luz [30] e a maior disponibilidade de oxigênio [42] aumentaram a constante de velocidade de degradação (k) em uma cinética de primeira ordem, com exceção do β -caroteno sintético em sistema modelo de celulose microcristalina exposto à luz, onde a degradação seguiu um modelo cinético de ordem zero [30].

Uma vez que os carotenóides são lipossolúveis, estes são encontrados em dispersões coloidais ou combinados com proteínas nos alimentos aquosos. Sua distribuição em sistema modelo aquoso pode se dar com o auxílio de emulsificantes [22], celulose microcristalina umedecida [35], dispersões aquosas [33,34] e com ultra-som [13].

A Tabela 2 apresenta um resumo dos parâmetros cinéticos de degradação de carotenóides em sistema modelo aquoso, que mesmo submetidos a diversas condições experimentais (luz/escuro; temperaturas, oxigênio/ar, umidades relativas), seguiu, predominantemente, uma cinética de degradação de primeira ordem, com apenas a exceção do β -caroteno na presença de oxigênio ou ar e em água destilada [13].

A constante de velocidade de degradação (k) aumentou com a exposição dos carotenóides à luz [22,34] e em temperaturas mais altas [33]. A umidade relativa do sistema modelo aquoso apresentou uma relação inversa com a degradação dos carotenóides [35]. Os tratamentos com menor umidade relativa (11% UR) resultaram nas maiores constantes de velocidade de degradação, independente do carotenóide estudado (Tabela 2).

Em trabalho de revisão, DESOBRÝ, NETTO e LABUZA [8] afirmaram que a composição do meio afeta, claramente, a taxa de degradação dos carotenóides. Este fato foi observado por PESEK e WARTHESEN [33] em dois sistemas modelos de dispersões aquosas (gelatina+açúcar e goma de acácia+açúcar), onde o β -caroteno submetido a fotodegradação seguiu uma cinética de reação de primeira ordem para ambos os sistemas modelos, mas as constantes de velocidade de degradação foram significativamente menores ($p < 0,05$) com a redução da temperatura na matriz gelatina+açúcar. Na matriz goma de acácia+açúcar, a constante de velocidade de degradação diminuiu com a redução da temperatura de 28 a 6°C e tornou a aumentar a -15°C. No estado sólido, a fotodegradação a -15°C foi maior na matriz goma de acácia+açúcar.

RAMAKRISHNAN e FRANCIS [35] estudaram a estabilidade dos carotenóides β -caroteno, apo-8'-carotenal e cantaxantina, em dois sistemas modelos (celulose microcristalina e fécula de batata) submetidos a oxigênio em excesso e em diferentes umidade relativas (U.R. 11%, 23%, 52% e 75%). No sistema modelo com fécula de batata, os carotenóides apresentaram-se relativamente mais estáveis à autoxidação do que na celulose microcristalina. A elevação da umidade relativa exerceu um significativo efeito protetor, o que reduziu as constantes de velocidade de degradação, com maiores valores para o β -caroteno e menores para a cantaxantina (Tabela 2), resultando num tempo de meia-vida 2,8 vezes maior para a cantaxantina em 75% de umidade relativa. Com isso, os autores observaram que a extensão da proteção exercida pela umidade relativa estava diretamente relacionada com a polaridade dos carotenóides.

A utilização de extratos de tecidos vegetais em sistemas modelos para o estudo de degradação de carotenóides é o que mais se assemelham as reais possibilidades reativas dos carotenóides. Eleva-se a complexidade do sistema pelo aumento dos interferentes, os quais podem favorecer a degradação ou evitá-la por um certo período de tempo.

LAMIKANRA [19] obteve menores taxas de perdas do β -caroteno proveniente da cenoura, quando comparado com a taxa de perda do β -caroteno sintético, em condições experimentais similares, indicando que este pigmento em condições naturais está freqüentemente associado com antioxidantes biológicos, tais como, os tocoferóis e o ácido ascórbico.

Em extratos aquosos de sementes de duas variedades de soja (L_0 e L_{123}), NISHIBA e SUDA [27] estudaram a degradação de tocoferóis e luteína (endógenos) e ácido ascórbico (acrescentado). A reação enzimática das lipoxigenases no extrato da soja L_{123} a 30°C reduziram em cerca de 30% a concentração inicial de luteína em menos de 10 minutos.

Na pesquisa de HENRY, CATIGNANI e SCHWARTZ [10] onde os carotenóides *trans*- β -caroteno, *9-cis*- β -caroteno, licopeno e luteína foram submetidos, individualmente, a degradação térmica (75 , 85 e 95°C por 24, 12, e 5 horas, respectivamente) em sistema modelo oleoso, sem tocoferóis endógenos e com exposição ao oxigênio, a cinética de degradação dos carotenóides em todos os tratamentos obedeceu a um modelo cinético de primeira ordem, com uma constante de degradação para o licopeno

aproximadamente o dobro das obtidas para os demais carotenóides estudados. Por outro lado, a luteína, um dihidroxicarotenóide, teve a mais alta estabilidade dentre os pigmentos estudados neste sistema modelo. Não houve diferença significativa nas taxas de degradação entre o *9-cis*- β -caroteno e o *trans*- β -caroteno. Com estes resultados, os pesquisadores concluíram que a configuração geométrica não teve efeito significativo na constante de velocidade de degradação.

A cinética de descoloração da capsantina livre e di-esterificada e do β -caroteno em sistema modelo aquoso na presença da luz e no escuro foi estudado por MÍNGUEZ-MOSQUERA e JAREN-GALAN [22]. O β -caroteno foi o mais lábil dos pigmentos em quase todos os tratamentos testados. Não houve diferença na estabilidade entre a capsantina livre e di-esterificada. Segundo os autores, este fato pode ser importante no uso deste carotenóide como corante natural, devido às diferenças nas características físico-químicas dos alimentos.

O oxigênio é requerido em quantidade considerável no processo de descoloração do β -caroteno que ocorre em uma série de reações, nas quais compostos intermediários também interagem com o oxigênio adsorvido na matriz [9,42].

GOLDMAN, HOREV e SAGUI [9] pesquisaram a descoloração do β -caroteno em sistema modelo de baixa umidade e obtiveram uma relação inversa da concentração de oxigênio no “headspace” e o prazo de validade deste pigmento. Foi estimada uma relação de 8 moléculas de oxigênio para cada molécula de β -caroteno. No tratamento onde o oxigênio foi excluído, houve uma deteriorização de apenas 12% do β -

caroteno inicial, após 60 dias de estocagem. TEXEIRA NETO *et. al.* [42] também trabalhando em sistema modelo de baixa umidade calcularam que 6 a 7 moléculas de oxigênio foram necessárias para a oxidação de cada molécula de β -caroteno.

O efeito do ozônio e do oxigênio na degradação do licopeno, β -caroteno, 9-*cis*- β -caroteno e β -criptoxantina em sistema modelo aquoso foi estudado por HENRY *et. al.* [11]. As constantes de velocidade de degradação para o licopeno e β -caroteno foram três vezes maiores na presença de ozônio do que na presença de oxigênio. Para a β -criptoxantina, a constante de velocidade de degradação não diferiu na presença dos dois gases. Aproximadamente, 90% das perdas de licopeno ocorreram em uma hora na presença de ozônio e em duas horas na presença de oxigênio.

Dentre os fatores responsáveis pela degradação dos carotenóides, a temperatura é o mais intencionalmente usado e controlado pelo homem em processamentos industriais e nas preparações domésticas dos alimentos.

A degradação de *trans*- β -caroteno sintético em forno aquecido a 50, 100, 125 e 150°C por 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos foi pesquisada por CHEN e HUANG [4]. Degradações significativas ($p < 0,05$) foram obtidas após o aquecimento a 50 e 100°C por 25 e 10 minutos, respectivamente. A formação de *cis*-isômeros do β -caroteno foi observada após 30 minutos a 125°C. Para todos os tratamentos térmicos, uma relação direta entre a constante de velocidade de degradação e a temperatura empregada, indicaram que para períodos de tempos iguais, temperaturas mais elevadas representaram degradações mais rápidas para o β -caroteno.

O β -caroteno sintético, em dispersão aquosa, apresentou boa estabilidade quando mantido por até 3 horas a 50°C [15]. À temperatura de 97±2°C, no mesmo período e sistema modelo, as perdas chegaram a mais de 60%, na presença do oxigênio e mais de 20% na presença de ar [13].

A foto-estabilidade dos carotenóides em sistemas modelos e alimentos estão diretamente relacionados com os constituintes do sistema ou da matriz alimentar, os carotenóides presentes e o comprimento de onda de luz.

Segundo PESEK e WARTHESEN [33] as diferentes constantes de velocidade de degradação para o β -caroteno em dois sistemas modelos aquosos (gelatina+açúcar e goma de acácia+açúcar) podem ter sido causados por diferenças no trajeto da luz dentro das matrizes (reflexão e absorção da luz). Estes pesquisadores [34] observaram também que a isomerização do β -caroteno em sistema modelo aquoso mantido a 28°C resultou na formação do isômero 9-*cis*- β -caroteno na presença de luz, e do 13-*cis*- β -caroteno na ausência de luz.

A estabilidade da luteína pura comercial exposta à luz (4600lux) na presença de ácido ascórbico foi estudada por SHI e CHEN [41]. A adição de ácido ascórbico à 2,5% (p/v) com pH=2,5 promoveu a mais rápida degradação total de luteína, em menos de dois dias na temperatura de 25°C, uma vez que o pH na solução baixou de 6,8 para 3,2. No tratamento onde o ácido ascórbico foi adicionado com hidróxido de potássio, observou-se perdas menores de luteína (0,04% a 2,5%/dia) numa amplitude térmica de -30°C a 50°C. Segundo KEARSLEY e RODRIGUEZ [15] o β -caroteno

apresentou estabilidade por até 96 horas numa faixa de pH entre 3,1-7,0, na temperatura de 7,0°C.

A adição de inibidores de oxidação como o BHT, em sistema modelo seco de celulose microcristalina, reduziu consideravelmente a descoloração do β -caroteno e estendeu o período de indução, sendo que após este período, a constante de velocidade de degradação foi similar ao controle, nas mesmas condições experimentais [9].

A presença do aminoácido fenilalanina quando o β -caroteno foi mantido por 15 minutos a 210°C resultou em uma redução de 2,8 vezes na constante de velocidade de degradação num modelo cinético de degradação de primeira ordem [31].

6. CINÉTICA E FATORES QUE INFLUENCIAM NA DEGRADAÇÃO DE CAROTENÓIDES EM ALIMENTOS

Diante da complexidade das reações de degradação dos carotenóides, as obtenções de parâmetros cinéticos em matrizes alimentares levam a resultados, muitas vezes, ambíguos, e alguns pesquisadores, tais como SHARMA e MAGUER [40] e KOPAS-LANE e WARTHESEN [16], determinaram com dificuldade a ordem cinética de reação, chegando a classificá-la como de pseudo-primeira ordem (Tabela 3).

A Tabela 3 apresenta os parâmetros cinéticos da degradação de carotenóides em alimentos submetidos a diversos tratamentos. Pode-se observar uma predominância da cinética de primeira ordem e os valores das constantes de velocidade de

TABELA 3- Parâmetros cinéticos da degradação de carotenóides em alimentos.

REFERÊNCIA	ALIMENTO	CINÉTICA DE REAÇÃO	CAROTENÓIDES ESTUDADOS	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	CONSTANTE DE VELOCIDADE DE DEGRADAÇÃO (k)	
MÍNGUEZ-MOSQUERA et.al. [23]	Pimentão (variedade bola)	Zero ordem	β -caroteno, capsorubina capsantina, violaxantina e β -criptoxantina.	35°C 1000 lux/329 h	-----	
JÁREN-GALAN, CARMONA-RÁMON e MÍNGUEZ-MOSQUERA [12]	Azeitonas (variedade arbequina)	Primeira ordem	Carotenóides e clorofilas dos cloroplastos	pH=7 pH=8	P (a) P+L P+E P+L+E P P+L P+E P+L+E P+S P+L+S P+E+S P+E+S+L	0,011/h 0,102/h 0,156/h 0,067/h 0,000/h 0,017/h 0,013/h 0,018/h 0,000/h 1,476/h 0,020/h 0,110/h
SHARMA e MAGUER [40]	Polpa tomate	Pseudo- primeira ordem	Licopeno	100C/120 min.	2,3 μ g/min	
PESEK e WARTHESEN ³²	Suco de tomate+suco de cenoura	Primeira ordem	β -caroteno α -caroteno Licopeno	2475 lux e 4°C por até 8 dias	0,309 \pm 0,044 μ g/dia 0,273 \pm 0,036 μ g/dia 0,061 \pm 0,015 μ g/dia	
KOPAS-LANE e WARTHESEN [16]	Espinafre	Pseudo- primeira ordem	β -caroteno 13-cis- β -caroteno 9-cis- β -caroteno Luteína Violaxantina Neoxantina 13-cis- β -caroteno Neoxantina β -caroteno 9-cis- β -caroteno Luteína Violaxantina	Escuro a 4°C por 8 dias 2000lux a 4°C 8 dias	0,022 μ g/h 0,019 μ g/h 0,016 μ g/h 0,011 μ g/h 0,008 μ g/h 0,005 μ g/h 0,402 μ g/h 0,355 μ g/h 0,336 μ g/h 0,309 μ g/h 0,165 μ g/h 0,151 μ g/h	
TSIMIDOU [43]	Açafrão	Primeira ordem	Crocetina	25°C, nas A _w : 0,43 0,53 0,64 0,75 40°C, nas A _w : 0,11 0,23 0,33 0,43 0,53 0,64 0,75 60°C, nas A _w : 0,11 0,23 0,33 0,43 0,53 0,64 0,75	0,4 \pm 0,1/dia 1,5 \pm 0,1/dia 2,2 \pm 0,4/dia 6,6 \pm 0,2/dia 0,4 \pm 0,0/dia 0,8 \pm 0,0/dia 1,7 \pm 0,1/dia 3,6 \pm 0,2/dia 14,3 \pm 0,4/dia 44,5 \pm 2,1/dia 45,0 \pm 4,2/dia 10,6 \pm 0,6/dia 16,6 \pm 0,5/dia 24,3 \pm 0,6/dia 27,9 \pm 0,8/dia 33,6 \pm 2,6/dia 112,5 \pm 2,3/dia 210 \pm 10,6/dia	

(a) P- pigmentos do cloroplasto (clorofilas e carotenóides); L – ácido linoléico; E – extrato enzimático de azeitona; S – lipoxigenase da soja.

degradação (k) variou com a exposição à luz e carotenóide envolvido [16,32], o pH e a presença ou não de enzimas e de lipídios [12], a temperatura e atividade de água [43], e o tempo e condição de processamento e estocagem dos alimentos [23,40].

Em tecidos vegetais íntegros de pimentões colhidos maduros (variedade bola) para a fabricação de páprica, MÍGUEZ-MOSQUERA, JARÉN-GALAN e GARRIDO-FERNÁNDEZ [23] observaram que a degradação dos carotenóides se iniciou após um período de 90 horas de secagem a 35°C na presença da luz (1000lux) em um modelo cinético de ordem zero (Tabela 3). Quando estes pesquisadores [24] trabalharam em condições experimentais semelhantes com pimentões maduros (variedade agridulce) picados em pedaços de 2mm², obtiveram nas primeiras 25 horas perdas de β-caroteno, capsantina e capsorubina entre 6 a 12% da concentração inicial.

A degradação dos carotenóides em tecidos vegetais íntegros de azeitonas verdes foi estudada por MÍGUEZ-MOSQUERA e GANDUL-ROJAS [21] durante o processo de fermentação heterolática. Mesmo com a redução do pH ao longo da fermentação, o conteúdo total de carotenóides nas frutas se manteve constante durante todo o processamento, indicando que não houve degradação oxidativa destes compostos.

Os carotenóides estão naturalmente protegidos nos tecidos das plantas. Quando frutas e vegetais são cortados em pequenos pedaços ou totalmente desintegrados, aumentam a exposição dos carotenóides ao oxigênio e seu contato com enzimas que catalisam sua oxidação [38].

As enzimas lipoxigenases são merecedoras de especial atenção, dada a possível repercussão na cor final de matérias primas vegetais. Em pesquisa desenvolvida com extrato de azeitonas, JAREN-GALAN, CARMONA-RÁMON e MÍNGUEZ-MOSQUERA [12] constataram um incremento na degradação enzimática de clorofila e carotenóides quando o ácido linoléico estava presente no meio de reação em pH próximo ao neutro (Tabela 3). Por outro lado, segundo OSZMIANSKI e LEE [29] vários compostos fenólicos comumente encontrados nos vegetais são os melhores inibidores das lipoxigenases em alimentos, tais como feijão, brócolis, cenoura, ervilha e espinafre.

A estabilidade dos carotenóides existentes em folhas de espinafre mantidas a 4°C por 8 dias na presença e ausência de luz foi pesquisada por KOPAS-LANE e WARTHESEN [16]. No escuro, o β -caroteno obteve a maior constante de velocidade de degradação (0,022 μ g/h) e a neoxantina a menor (0,005 μ g/h). A exposição à luz (2000lux) elevou consideravelmente as taxas de degradação para todos os carotenóides estudados (Tabela 3). Mantido na mesma temperatura e período de estocagem, a constante de velocidade de degradação do β -caroteno em suco (tomate+cenoura), segundo PESEK e WARTHESEN [32] foi menor (0,309 μ g/dia ou 0,01 μ g/h) ainda que exposto a uma quantidade maior de luz (2475lux), indicando que a presença de cloroplastos favoreceu a fotodegradação do β -caroteno. Ao contrário dos resultados de HENRY, CATIGNANI e SCHWARTZ [10] em sistema modelo oleoso, a constante de velocidade de degradação do licopeno no suco de tomate foi cinco vezes menor das obtidas para os demais carotenóides.

NGUYEN e SCHWARTZ [26] demonstraram que em doze produtos industrializados do tomate, não se elevou a concentração de *cis*-isômeros do licopeno. Por

outro lado, quantidades significativas de *cis*-isômeros do β -caroteno foram formados nos tecidos vegetais do tomate, em todas as condições do processamento industrial. No entanto, em solvente orgânico (metanol:etér metil-*t*-butil 1:1) a isomerização do licopeno ocorreu rapidamente, resultando num acréscimo de 50% na concentração dos *cis*-isômeros, após 3 horas a 27°C e na ausência de luz e BHT. Estes resultados demonstram a grande estabilidade térmica do licopeno em matrizes alimentares, que não pode ser explicada baseando-se na sua estrutura química, uma vez que este carotenóide é bastante instável em sistemas modelos.

A estabilidade dos carotenóides difere nos diversos alimentos, ainda que sejam submetidos à semelhantes condições de processamento e estocagem. Os carotenóides, por si, apresentam diferente susceptibilidade à degradação [38].

A degradação do β -caroteno, α -caroteno e luteína em suco de cenoura acidificado, pasteurizado e estocado por 3 meses nas temperaturas de 4, 25 e 35°C, na presença e ausência de luz, foi estudado por CHEN, PENG e CHEN [6]. Houve um decréscimo na concentração dos 3 carotenóides, *trans* e *cis*, com o incremento da temperatura de estocagem, principalmente, na presença da luz. Quando estes autores [5] trabalharam com sistema de pasteurização rápida (HTST - 105°C, 25s) de sucos de cenoura acidificados a pH 4,0, não houve formação de *cis*-isômeros do β -caroteno, α -caroteno e luteína. Contudo, em tratamento térmico combinado de ultra-pasteurização (UHT) e HTST as perdas de *trans*- β -caroteno chegaram a 45%, com conseqüente acréscimo nos *cis*-isômeros.

PESEK e WARTHESEN [34] observaram que a concentração de *trans*- β -caroteno no suco de cenoura manteve-se acima de 90% da concentração inicial após 35 dias a 28°C na presença e ausência de luz fluorescente.

A degradação do β -caroteno de cenoura, na presença de enxofre e seus oxi-espécies (SO_2 , HSO_3^- e SO_3^{2-}) com íons manganês presentes foi pesquisado por LAMIKANRA [19]. Não houve visível efeito oxidativo destas espécies químicas sobre o β -caroteno em cenouras liofilizadas.

A cinética de degradação dos carotenóides de estigmas de açafrão mantidos a 25, 40 e 60°C em diversas atividades de água – A_w (Tabela 3) foi estudada por TSIMIDOU [43]. Uma cinética de descoloração de primeira ordem foi constatada e um incremento na constante de velocidade de degradação ocorreu com a elevação da atividade de água. Este resultado cinético difere de outros estudos que tratam da oxidação de carotenóides em sistemas alimentares de baixa umidade e em sistemas modelos secos [2,14,35]. Segundo a pesquisadora, este comportamento cinético dos carotenóides de estigma de açafrão (principalmente crocitina) foi devido à solubilidade destes em água, permitindo uma mobilidade destes pigmentos, fato que favoreceu as reações de degradação.

ARYA *et. al* [2] estudaram o efeito da A_w na degradação dos carotenóides em cenouras desidratadas, acondicionadas em papéis de alumínio e estocadas em temperatura ambiente (16-32°C). Os carotenóides foram mais estáveis no intervalo de 0,32 a 0,57 A_w , sendo que a melhor estabilidade foi obtida a 0,43 A_w . A degradação dos

carotenóides aumentou em A_w abaixo de 0,32 e acima de $0,57A_w$, sendo maiores na última A_w .

A degradação dos carotenóides em páprica em pó mantida a 37°C foi estudado por KRANNER, MENDEL e BUDOWSKI.[14]. Após um período de 45 dias, as menores perdas foram observadas em A_w maiores que 0,32. Segundo os autores, para produtos de pimentões desidratados, um teor de 12% de umidade permite uma melhor preservação dos carotenóides.

7. CONCLUSÕES

Embora com algumas exceções, a cinética de primeira ordem prevalece na degradação de carotenóides tanto em sistemas modelos, como em alimentos.

Os carotenóides diferem em estabilidade, dependendo da sua estrutura, embora os resultados sejam ainda inconsistentes.

Em matrizes alimentares, os carotenóides são mais estáveis, mostrando a importância da matriz.

Dentre os fatores ambientais que influenciam na degradação dos carotenóides, a luz parece ser o mais influente, seguido pela temperatura, desde que exista a disponibilidade de oxigênio.

As influências de fatores com pH e atividade de água (A_w) na degradação de carotenóides ainda não são conclusivas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ARABSHAHI, A.; LUND, D. B. Considerations in calculating kinetic parameters from experimental data. **Journal of Food Process Engineering**, v.7, n.4, p.239-251, 1985.
- [2] ARYA, S. S.; NATESAN, V.; PARIHAR, D. B.; VIJAYARAGHAVAN, P. K. Stability of carotenoids in dehydrated carrots. **Journal of Food Technology**, v.14, n.6, p.579-586, 1979.
- [3] CHEN, B. H.; CHEN, T. M.; CHIEN, J. T. Kinetic model for studying the isomerization of α -carotene e β -carotene during heating and illumination. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.42, n.11, p.2391-2397, 1994.
- [4] CHEN, B. H.; HUANG, J. H. Degradation and isomerization of chlorophyll a and β -carotene as affected by various heating and illumination treatments. **Food Chemistry**, v.62, n.3, p.299-307, 1998.
- [5] CHEN, B. H.; PENG, H. Y.; CHEN, H. E. Changes of carotenoids, color, and vitamin A contents during processing of carrot juice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.43, n.7, p.1912-1918, 1995.
- [6] CHEN, B. H.; PENG, H. Y.; CHEN, H. E. Stability of carotenoids and vitamin A during storage of carrot juice. **Food Chemistry**, v.57, n.4, p.497-503, 1996.
- [7] CHOU, H. -E.; BREENE, W. M. Oxidative discoloration of β -carotene in low-moisture model systems. **Journal of Food Science**, v.37, n.1, p.66-68, 1972.

- [8] DESOBRY, S. A.; NETTO, F. M.; LABUZA, T. P. Preservation of β -carotene from carrots. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.38, n.5, p.381-396, 1998.
- [9] GOLDMAN, M.; HOREV, B.; SAGUI, I. Decolorization of β -carotene in model systems simulating dehydrated foods mechanism and kinetics principles. **Journal of Food Science**, v.48, n.3, p.751-754, 1983.
- [10] HENRY, L. K.; CATIGNANI, G. L.; SCHWARTZ, S. J. Oxidate degradation kinetics of lycopene, lutein, and 9-cis and all-trans β -carotene. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.75, n.7, p.823-829, 1998.
- [11] HENRY, L. K.; PUSPITASARI-NIENABER, N. L.; JARÉN-GALÁN, M.; BREMEN, R. B.; CATIGNANI, G. L.; SCHWARTZ, S. J. Effects of ozone and oxygen on the degradation of carotenoids in aqueous model system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.48, n.10, p.5008-5013, 2000.
- [12] JARÉN-GALAN, M.; CARMONA-RAMÓN, C.; MÍNGUEZ-MOSQUERA, M. I. Interaction between chloroplast pigments and lipoxigenase enzymatic extract of olives. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.47, n.7, p.2671-1677, 1999.
- [13] KANASAWUD, P.; CROUZET, J. C. Mechanism of formation of volatile compounds by thermal degradation of carotenoids in aqueous medium. 1. β -carotene degradation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.38, n.1, p.237-243, 1990.

- [14] KANNER, J.; MENDEL, H.; BUDOWSKI, P. Carotene oxidizing factors in red pepper fruits (*Capsicum annuum* L.): oleoresin-cellulose solid model. **Journal of Food Science**, v.43, n.3 , p.709-712, 1978.
- [15] KEARSLEY. M. W.; RODRIGUEZ, N. The stability and use of natural colors in foods: antocyanin, β -carotene and riboflavin. **Journal of Food Technology**, v.16, n.4, p.421-431, 1981.
- [16] KOPAS-LANE, L. M.; WARTHESEN, J. J. Carotenoid photostability in raw spinach and carrots during cold storage. **Journal of Food Science**, v.60, n.4, p.773-776, 1995.
- [17] LABUZA, T. P. 1982. **Shelf life dating of foods**. : Food & Nutrition Press Inc., Westport.
- [18] LABUZA, T. P.; RIBOH, D. Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods. **Food Technology**, v.36, n.10, p.66-74, 1982.
- [19] LAMIKANRA, O. Feasibility of sulfite-mediated β -carotene destruction in heterogeneous systems and carrots. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.9, n.3, p.209-215, 1985.
- [20] LENZ, M. K.; LUND, D. B. Experimental procedures for determining destruction of food components. **Food Technology**, v.39, n.2; p.51-55,1980.
- [21] MÍGUEZ-MOSQUERA, M. I.; GANDUL-ROJAS, B. Mechanism and kinetics of carotenoid degradation during the processing of green table olives. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.42, n.7, p.1551-1554, 1994.

- [22] MÍGUEZ-MOSQUERA, M. I; JARÉN-GALAN, M. Kinetics of the discoloring of carotenoid pigments. **Journal Science of Food and Agriculture**, v.67, n.2, p.153-161, 1995.
- [23] MÍGUEZ-MOSQUERA, M. I; JARÉN-GALAN; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J. Competition between the processes of biosynthesis and degradation of carotenoids during the drying of peppers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.42, n.3, p.645-648, 1994.
- [24] MÍGUEZ-MOSQUERA, M. I; JARÉN-GALAN; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J. Carotenoids metabolism during the slow drying of pepper fruits of the agridulce variety. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.42, n.3, p.2260-2264, 1994.
- [25] NIELSEN, Bo R.; MORTENSEN, A.; JORGENSEN, K.; SKIBSTED, L. H. Singlet versus triplet reactivity in photodegradation of C₄₀ carotenoids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.44, n.8, p.2106-2113, 1996.
- [26] NGUYEN, M. L.; SCHWARTZ, S. Lycopene stability during food processing. **Proceeding of the Society for Experimental Biology and Medicine**, v.218, n.2, p.101-105, 1998.
- [27] NISHIBA, Y.; SUDA, I. Degradation of vitamin E, vitamin C, and lutein in soybean homogenate: a comparison of normal soybean and lipoxigenase-lacking (triple-null) soybean. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, n.9, p.3708-3712, 1998.

- [28] ONYEWU, P. N.; HO, C. T.; DAUN, H. Characterization of β -carotene thermal degradation products in model food system. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.63, n.11, p.1437-1441, 1986.
- [29] OSZMIANSKI, J.; LEE, C. V. Inhibitory effect of phenolics on carotene bleaching in vegetables. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.38, n.3, p.688-690, 1990.
- [30] PADULA, M.; RODRIGUES-AMAYA, D. B. Degradação de β -caroteno e cantaxantina em sistema-modelo de baixa umidade à temperatura ambiente. Formação de produtos não voláteis e voláteis. Campinas, 1999. 126p. Tese (Doutor em Ciência de Alimentos)- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- [31] PAPADOPOULOU, K.; AMES, J. M. Kinetics of all-trans- β -carotene degradation on heating with and without phenylalanine. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.71, n.8, p.893-896, 1994.
- [32] PESEK, C. A.; WARTHESEN, J. J. Photodegradation of carotenoids in vegetable Juice system. **Journal of Food Science**, v.52, n.3, p.744-746, 1987.
- [33] PESEK, C. A.; WARTHESEN, J. J. Characterization of the photodegradation of β -carotene in aqueous model systems. **Journal of Food Science**, v.53, n.5, p.1517-1520, 1988.
- [34] PESEK, C. A.; WARTHESEN, J. J. Kinetic model for photoisomerization and concomitant photodegradation of β -carotenes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.38, n.6, p.1313-1315, 1990.

- [35] RAMAKRISHNAN, T. V.; FRANCIS, F. J. Stability of carotenoids in model aqueous systems. **Journal of Food Quality**, v.2, n.3, p.177-189, 1979.
- [36] RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Critical review of provitamin A determination in plant foods. **Journal of Micronutrient Analysis**, v.5, n.3, p.191-225, 1989.
- [37] RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Stability of carotenoids during the storage of foods. In: CHARALAMBOUS, G. (Ed.) **Shelf-life Studies of Food and Beverages: Chemical, Biological and Nutritional Aspects**, Amsterdam: Elsevier, 1993. v.33, p.591-628.
- [38] RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. 1997. **Carotenoids and food preparation: the retention of provitamin A carotenoids in prepared, processed, and stored foods**. International Life Science Institute Press, Washington, D. C.
- [39] RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. 1999. **A guide to carotenoids analysis in foods**. International Life Science Institute Press, Washington D. C.
- [40] SHARMA, S. K.; MAGUER, M. L. Kinetics of lycopene degradation in tomato pulp solid under different processing and storage conditions. **Food Research International**, v.29, n.3-4, p.309-315, 1996.
- [41] SHI, X. -M.; CHEN, F. Stability of lutein under various storage conditions. **Nahrung**, v.41, n.1, p.38-41, 1997.
- [42] TEIXEIRA NETO, R. O.; KAREL, M.; SAGUY, I.; MIZRAHI, S. Oxygen uptake and β -carotene discoloration in a dehydrated food model. **Journal of Food Science**, v.46, n.3, p.665-676, 1981.

- [43] TSIMIDOU, M. Kinetic studies of saffron (*Crocus sativus* L.) quality deterioration. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.45, n.8, p.2890-2898, 1997.
- [44] UKAI, N.; ETOH, H.; YAGI, A.; INA, K.; OSHIMA, S.; OJIMA, F.; SAKAMOTO, H.; ISHIGURO, Y. Photosensitized oxigenation of lycopene. **Bioscience, biotechnology, and biochemistry**, v.58, n.9, p.1718-1719, 1994.
- [45] VITALI, A. A.; TEIXEIRA NETO, R. O. Introdução à Cinética de Reações em Alimentos. In: TEIXEIRA NETO, R. O.; VITALI, A. A. (Ed.) **Reações de transformação e vida-de-prateleira de Alimentos processados**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1996. Cap.2, p.19-31.

AGRADECIMENTO: Os autores agradecem ao MCT-CNPq-FINEP pelo suporte financeiro dado através do projeto PRONEX N°4196091500/CNPq N°662307/1996-8.

CAPÍTULO 2

CINÉTICA E FATORES QUE INFLUENCIAM NA DEGRADAÇÃO DE CAROTENÓIDES EM SISTEMAS MODELOS DE BAIXA UMIDADE E AQUOSO

CINÉTICA E FATORES QUE INFLUENCIAM NA DEGRADAÇÃO DE CAROTENÓIDES EM SISTEMAS MODELOS DE BAIXA UMIDADE E AQUOSO

José Emilson Macêdo Ferreira, Delia B. Rodriguez-Amaya

Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de alimentos,
Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6121, CEP13083-970, Campinas, SP,
Brasil.

Resumo

Foi investigada a degradação de α -caroteno, β -caroteno, luteína e licopeno em sistemas modelos de baixa umidade e aquoso, à temperatura ambiente na presença ou ausência da luz. Os quatro carotenóides seguiram uma cinética de primeira ordem em todos os sistemas modelos expostos a luz. No escuro, em vários casos, os carotenóides poderiam se adequar tanto a uma cinética de zero ordem como de primeira ordem. O licopeno foi o carotenóide que mais degradou nos sistemas modelos de baixa umidade, tanto no escuro como na presença da luz. No sistema modelo aquoso, embora tendo uma degradação considerável, as suas taxas de degradação foram ligeiramente menores que as da luteína. A luteína teve um comportamento irregular, às vezes mais estável e outras vezes menos estável que os outros carotenóides. α -Caroteno e β -caroteno tiveram comportamentos degradativos semelhantes. A atividade de água (A_w) nos sistemas modelos de baixa umidade variaram no intervalo de 0,38 a 0,55 A_w . Este fator não pareceu ser influente nas condições utilizadas nesta investigação. A luz mostrou o efeito mais consistente e forte, provocando perdas substanciais para todos os carotenóides em todos os sistemas modelos.

Palavras-chave: Carotenóides, cinética, degradação, luz, sistema modelo.

KINETICS AND FACTORS THAT INFLUENCE THE DEGRADATION OF THE CAROTENOIDS IN LOW MOISTURE AND AQUEOUS MODEL SYSTEM

SUMMARY

The degradation of α -carotene, β -carotene, lutein and lycopene in low moisture and aqueous systems, at ambient temperature, in the presence or absence of light was investigated. The four carotenoids followed a first order kinetics in all model systems exposed to light. In the dark, in some cases, the carotenoids could fit into either a zero order or a first order kinetics. Lycopene was the carotenoid that degraded the most in low moisture model systems, both in the presence or absence of light. Although it had considerable degradation in the aqueous model system, its degradation rates were slightly lower than those of lutein. Lutein had an irregular behavior, at times more stable and at other times more unstable than the other carotenoids. α -Carotene and β -carotene had similar degradations behavior. The water activity differed from 0.38 to 0.55; this factor did not appear to have influence under the conditions used in the present study. Light showed the most consistent and strong effect, provoking substantial losses of all the carotenoids in all of the model systems.

Key words: Carotenoids, kinetic, degradation, light, model system.

1. INTRODUÇÃO

Desde o século XIX, quando o β -caroteno foi pela primeira vez isolado por Wackenroder a partir de raízes de cenoura (*Daucus carota* L.), espécie que deu origem ao nome carotenóide (GROSS, 1987), teve início o interesse de pesquisadores em todo o mundo para com este grande grupo de pigmentos naturais.

De um total de mais de 600 carotenóides hoje identificados, mais 50 são pró-vitamínicos A, cuja função nutricional é reconhecida há bastante tempo. Nos últimos anos, entretanto, novas ações têm sido atribuídas aos carotenóides, como moléculas bioativas promotoras da saúde humana, independente de seu papel pró-vitamínico.

Estes compostos são extremamente reativos e sujeitos a degradações, o que reduz ou anula os possíveis efeitos benéficos ao homem. Estas degradações são resultantes de complexos mecanismos de reação, nas quais a oxidação enzimática e não enzimática formam epoxicarotenóides e apocarotenóides como produtos iniciais e, eventualmente, compostos de baixa massa molecular. A isomerização *trans-cis* acompanha a oxidação e estes isômeros também são sujeitos à oxidação (RODRIGUEZ-AMAYA, 1997).

O uso de sistemas modelos nos estudos de cinética de degradação dos carotenóides permite um melhor controle das variáveis atuantes, podendo observar o efeito isolado ou em conjunto dos fatores de interesse. Deste modo, favorece a uma compreensão clara e direta das reações de degradação, elucidando mecanismos e diferenças no comportamento dos carotenóides aos tratamentos empregados. Contudo, RODRIGUEZ-AMAYA (1997) enfatiza que a extrapolação para os alimentos, sistemas multicomponentes, não ocorre sem dificuldades, uma vez que sistemas modelos simples podem não refletir a natureza da matriz e a complexidade de interações que ocorrem nos alimentos.

O objetivo desta pesquisa foi estudar a cinética de degradação de α -caroteno, β -caroteno, luteína e licopeno em sistemas modelos de baixa umidade e aquoso, na presença ou ausência de luz, mantidos a temperatura ambiente.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Os carotenóides estudados foram extraídos de fontes naturais: α -caroteno e β -caroteno de raízes de cenoura (variedade Brasília), luteína de folhas de salsa, e licopeno de frutos de tomate.

Os solventes (éter de petróleo, acetona e éter etílico) usados na extração e isolamento dos carotenóides foram de grau analítico e os utilizados na cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), tetrahidrofurano e metanol, de grau CLAE.

Nos sistemas modelos secos foram utilizados amido de milho e fécula de batata adquiridos em supermercados, A celulose microcristalina e o emulsificante TWEEN-20 (monolaurato polioxietileno sorbato) foram fornecidos pela Merck Ltda.

Um filme de polietileno transparente foi utilizado no acondicionamento dos sistemas modelos secos, cuja espessura foi determinada por meio de micrômetro de ponta plana da marca STARRET, modelo nº.732, com resolução de 0,01mm.

A taxa de permeabilidade ao oxigênio deste filme foi determinada em equipamento OXTRAN, modelo 2/20 de MOCON, pelo método Coulométrico, segundo procedimento descrito nas Normas da American Society for Testing and Materials (1997).

A percentagem de transmissão de luz especular no filme de polietileno foi determinada em espectrofotômetro UV-visível de duplo feixe, marca PERKIN ELMER, modelo LAMBDA, na faixa de 300 a 800nm.

Foram utilizadas quatro lâmpadas fluorescentes de 40watts como fontes de luz artificial, dispostas perpendicularmente e suspensas a 2,10m das amostras, na qual a quantidade de luz incidida foi determinada por análise fotométrica, num total de 36 aferições realizadas em dias sorteados, utilizando um luxímetro, modelo TESTO 545, mantido à temperatura de $25,0 \pm 2^\circ\text{C}$.

2.2. Preparação dos sistemas modelos

Os carotenóides (α -caroteno, β -caroteno, luteína e licopeno) foram extraídos e isolados em laboratório, utilizando-se cromatografia em coluna aberta segundo metodologia descrita por RODRIGUEZ-AMAYA (1999). Em seguida, foi analisada a pureza cromatográfica de cada carotenóide em cromatógrafo líquido de alta eficiência, obtendo-se pureza cromatográfica acima de 90%. As concentrações foram determinadas por espectrofotometria e os carotenóides foram utilizados logo após o isolamento.

Nos sistemas modelos de baixa umidade, os carotenóides dissolvidos em éter de petróleo foram impregnados nos suportes sólidos, sendo o

solvente removido por evaporação a vácuo em evaporador rotativo, seguida por agitação lenta e contínua, sob fluxo constante de nitrogênio.

Amostras em triplicatas contendo 4,00g da matriz com 50 μ g de carotenóides aproximadamente, foram acondicionadas nos sacos de polietileno transparentes e não rotulados, com área de 100cm².

As atividades de água (A_w) nos sistemas modelos de baixa umidade foram determinadas em higrômetro baseado em psicrometria de marca DECAGON-AQUALAB, com resolução de 0,001 A_w , acoplado a um banho termostatizado de marca BROOKFIELD, modelo TC-500, com resolução de 0,1°C. As determinações de A_w foram feitas a 25,0 \pm 0,3°C.

Na preparação do sistema modelo aquoso, dispersões aquosas foram obtidas com o auxílio de TWEEN-20 (10% v/v) em água destilada. Concentrações aproximadas de 50 μ g de cada carotenóide em 4,0ml de emulsão foram acondicionadas, individualmente, em frascos de vidro transparentes e recravados com tampas de borracha e teflon com selos de alumínio, mantidos em atmosfera de nitrogênio.

2.3. Montagem dos experimentos e monitoramento das reações

O delineamento experimental utilizado foi do tipo inteiramente casualizado, onde a distribuição das amostras expostas à luz obedeceu a um sorteio aleatório. As amostras foram mantidas em temperatura ambiente (28-32°C).

As análises em triplicatas das amostras de licopeno foram realizadas durante dez dias em intervalos constantes de dois dias, exceto quando mantido no

escuro disperso em água, onde o intervalo foi de três dias num período total de quinze dias. Os α -caroteno, β -caroteno e luteína foram analisados em intervalos constantes de cinco dias num período experimental de 20 dias.

Os carotenóides foram extraídos dos sistemas modelos com acetona gelada, seguida por partição para éter de petróleo. A solução foi concentrada em evaporador rotativo, colocada em balão volumétrico apropriado e a concentração conhecida por espectrofotometria segundo procedimento descrito por RODRIGUEZ-AMAYA (1999).

As análises espectrofotométricas foram realizadas em um espectrofotômetro BECKMAN, modelo DU[®]640. Para CLAE, foi utilizado um cromatógrafo líquido da marca VARIAN, modelo 9010, com coluna Vydac 218-TP54, fase reversa C₁₈ polimérica de 5 μ m (250 x 4,6mm), acoplado a um detector de arranjo de fotodiodos WATERS 994 e um integrador modelo 5200, mantidos a 20 \pm 2°C. A fase móvel foi metanol:tetrahidrofurano (95:5), em corrida isocrática.

2.4. Análise dos resultados

Os resultados percentuais das concentrações obtidas para cada carotenóide monitorado no período experimental foram analisados por regressão linear, a qual permitiu definir o modelo matemático mais adequado à cinética de reação destes pigmentos aos tratamentos empregados, segundo equação definida por LABUZA (1982) e ARABSHAHI e LUND (1985):

Com a definição da ordem de reação (n) foram calculados as constantes de velocidade de reação (k) e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) dos carotenóides, em cada tratamento experimental, segundo metodologia descrita por LABUZA (1982).

Os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey (5%) *referencia*

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De um total de 36 aferições realizadas em dias sorteados, a quantidade média de luz artificial incidida sobre as amostras de carotenóides dos sistemas modelos foi 388lux. Deste total, aproximadamente 328lux poderiam ter atingido os sistemas modelos secos, uma vez que a transmissão de luz foi 85% num filme plástico com espessura de 38 μ m (Tabela 1).

TABELA 1 – Permeabilidade ao oxigênio, transmissão de luz e espessura total do filme de polietileno transparente e não impresso.

AMOSTRA	TAXA DE PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO (cm ³ /m ² /dia)	TRANSMISSÃO DE LUZ (%) COMPRIMENTO DE ONDA (300-800nm)	ESPESSURA (μ m)
FILME DE POLIETILENO	5740 \pm 130	85 \pm 3	38 \pm 1

A alta taxa de permeabilidade ao oxigênio do filme de polietileno demonstra a grande disponibilidade do oxigênio para a degradação dos carotenóides nos sistemas modelos de baixa umidade (Tabela 1). No sistema modelo aquoso, apenas o oxigênio dissolvido no meio atuou nas reações de degradação, posto que as amostras foram mantidas em atmosfera de nitrogênio.

As Tabelas 2 e 3 mostram as concentrações dos carotenóides ao longo do período experimental e as percentagens de perdas no final do período. As Figuras 1-4 demonstram os gráficos das percentagens remanescentes ou seus logaritmos neperianos (ln) com os tempos de estocagem. As constantes de velocidade de reação e tempos de meia-vida se encontram na Tabela 4.

TABELA 2 – Concentrações e perdas de carotenóides durante estocagem em sistemas modelos de baixa umidade e aquoso.

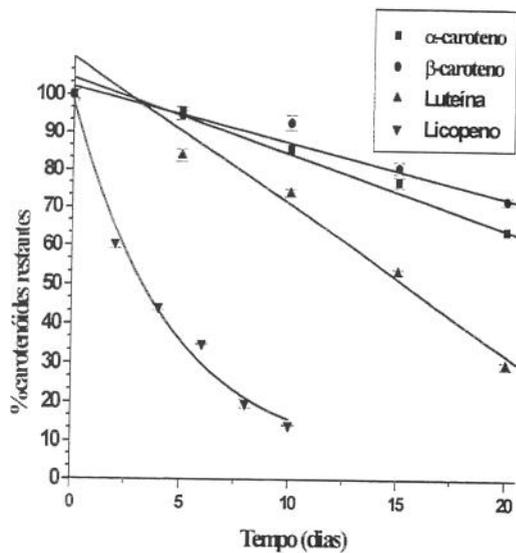
MATRIZ	TRATAMENTO	TEMPO (dias)	α -caroteno(μg) ^a	β -caroteno(μg) ^a	Luteína(μg) ^a	
AMIDO DE MILHO	ESCURO	0	48,5±0,9 a	48,0±1,2 a	42,7±1,4 a	
		5	46,5±0,6 a	45,4±1,5 ab	35,9±2,0 b	
		10	41,7±1,6 b	44,6±1,4 b	31,6±0,9 c	
		15	37,4±0,7 c	38,9±1,3 c	22,9±0,3 d	
		20	31,2±0,1 d	34,7±0,5 d	12,7±0,4 e	
		PERDAS(%)	20	36%	28%	70%
	LUZ	0	48,5±0,9 a	48,0±1,2 a	42,7±1,4 a	
		5	30,8±0,4 b	38,0±1,7 b	20,8±0,7 b	
		10	22,3±0,3 c	28,5±0,8 c	12,2±0,5 c	
		15	16,0±0,4 d	20,1±0,2 d	11,2±0,1 c	
		20	10,7±0,5 e	14,1±0,3 e	8,2±0,3 d	
		% PERDAS	20	78%	71%	81%
	FÉCULA DE BATATA	ESCURO	0	49,2±0,3 a	57,5±0,7 a	44,5±1,6 a
			5	48,2±0,8 a	53,1±0,7 b	43,5±1,2 ab
10			45,9±0,1 b	48,2±1,3 c	41,4±0,7 abc	
15			45,7±0,6 b	47,0±1,1 c	41,0±0,9 bc	
20			40,8±0,3 c	43,9±0,3 d	40,0±1,3 c	
PERDAS(%)			20	17%	24%	10%
LUZ		0	49,2±0,3 a	57,5±0,7 a	44,5±1,6 a	
		5	35,6±1,2 b	44,0±0,7 b	26,7±0,7 b	
		10	21,3±0,7 c	24,8±0,3 c	15,4±0,2 c	
		15	13,3±0,4 d	14,8±0,6 d	9,0±0,1 d	
		20	5,2±0,3 e	6,4±0,1 e	4,7±0,2 e	
		% PERDAS	20	89%	89%	89%
CELULOSE MICROCRISTALINA		ESCURO	0	42,3±0,7 a	46,9±1,1 a	40,9±1,2 a
			5	24,9±0,6 b	30,7±0,3 b	39,1±0,7 a
	10		15,9±0,6 c	19,4±0,7 c	34,2±0,3 b	
	15		13,9±0,4 d	14,6±0,3 d	26,3±0,8 c	
	20		12,2±0,3 e	12,1±0,2 e	13,4±0,4 d	
	PERDAS(%)		20	71%	74%	67%
	LUZ	0	42,3±0,7 a	46,9±1,1 a	40,9±1,2 a	
		5	12,9±0,2 b	15,5±0,7 b	20,3±0,5 b	
		10	7,1±0,1 c	7,3±0,3 c	8,6±0,5 c	
		15	3,7±0,2 d	5,1±0,1 d	8,4±0,5 c	
		20	3,6±0,2 d	3,6±0,2 d	4,4±0,2 d	
		% PERDAS	20	92%	92%	89%
	ÁGUA DESTILADA (tween 20)	ESCURO	0	36,1±0,2 a	32,3±0,4 a	31,0±0,4 a
			5	30,6±1,1 b	31,6±0,9 a	14,0±0,1 b
10			25,5±0,5 c	28,5±0,1 b	7,2±0,1 c	
15			21,7±0,4 d	25,3±0,6 c	4,2±0,3 d	
20			17,4±0,5 e	21,0±0,1 d	2,2±0,1 e	
PERDAS(%)			20	52%	35%	93%
LUZ		0	36,1±0,2 a	32,3±0,4 a	31,0±0,4 a	
		5	28,6±0,5 b	20,9±0,8 b	6,3±0,1 b	
		10	19,1±0,1 c	15,4±0,0 c	3,2±0,1 c	
		15	13,5±0,3 d	12,9±0,3 d	2,4±0,0 d	
		20	11,6±0,1 e	11,3±0,0 e	1,2±0,0 e	
		PERDAS(%)	20	68%	65%	96%

^aPara cada sistema modelo e tratamento, valores na mesma coluna com letras diferentes são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

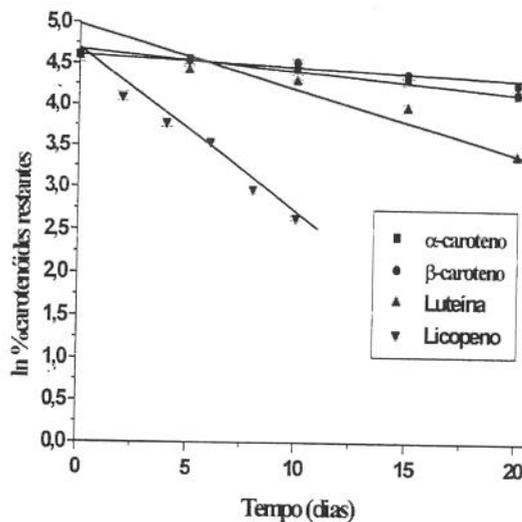
TABELA 3 – Concentrações e perdas de licopeno durante a estocagem em sistemas modelos de baixa umidade e aquoso.

MATRIZ	TRATAMENTO	TEMPO (dias)	LICOPENO (μg) ^a	
AMIDO DE MILHO	ESCURO	0	46,9±0,5a	
		2	28,4±1,1b	
		4	20,7±0,3c	
		6	16,4±0,1d	
		8	9,2±0,5e	
		10	6,6±0,1f	
		PERDAS(%)	10	86%
		LUZ	0	46,9±0,5a
			2	20,4±0,5b
			4	12,6±0,1c
	6		23,1±7,7d	
			8	3,7±0,2e
			10	1,0±0,0f
	PERDAS(%)	10	98%	
FÉCULA DE BATATA	ESCURO	0	36,3±1,0a	
		2	33,8±0,2b	
		4	27,8±0,4c	
		6	22,6±0,6d	
		8	19,5±0,6e	
		10	16,7±0,6f	
		PERDAS(%)	10	54%
		LUZ	0	36,3±1,0a
			2	22,5±0,2b
			4	7,6±0,0c
	6		5,1±0,2d	
			8	1,9±0,1e
			10	0,8±0,0e
	PERDAS(%)	10	98%	
CELULOSE MICROCRISTALINA	ESCURO	0	30,6±0,4a	
		2	20,8±0,9b	
		4	13,0±0,6c	
		6	10,8±0,5d	
		8	7,6±0,1e	
		10	7,1±0,3e	
		PERDAS(%)	10	77%
		LUZ	0	30,6±0,4a
			2	10,6±0,1b
			4	7,6±0,4c
	6		4,8±0,3d	
			8	3,0±0,3e
			10	1,6±0,1f
	PERDAS(%)	10	95%	
ÁGUA DESTILADA (Tween 20)	ESCURO	0	29,2±0,5a	
		3	26,0±0,1b	
		6	21,4±0,5c	
		9	11,2±0,1d	
		12	7,5±0,0e	
		15	5,6±0,0f	
		PERDAS(%)	15	81%
		LUZ	0	29,2±0,5a
			2	19,3±1,1b
			4	14,0±0,0c
	6		9,5±0,1d	
			8	4,1±0,0e
			10	3,3±0,0e
	PERDAS(%)	10	89%	

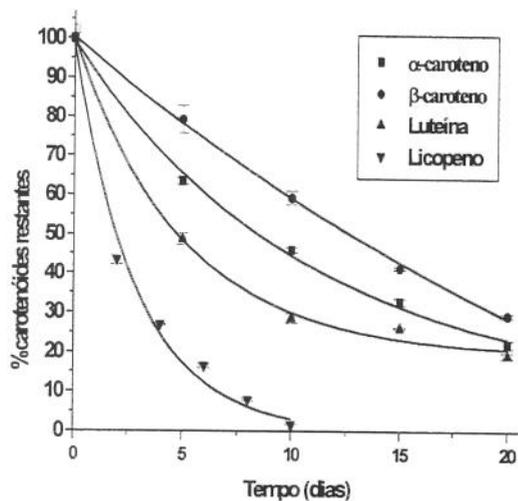
^aPara cada sistema modelo e tratamento, valores na mesma coluna com letras diferentes são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).



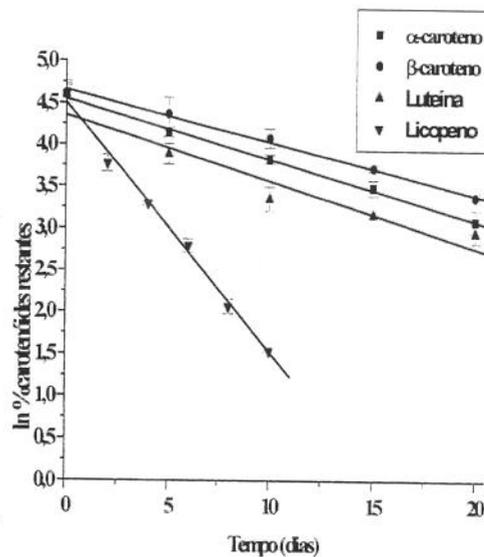
A



B

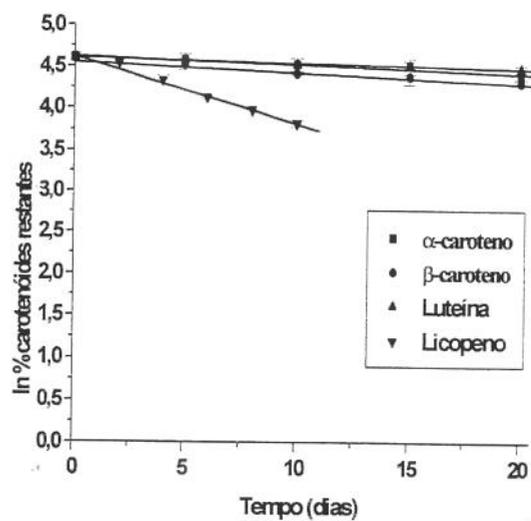
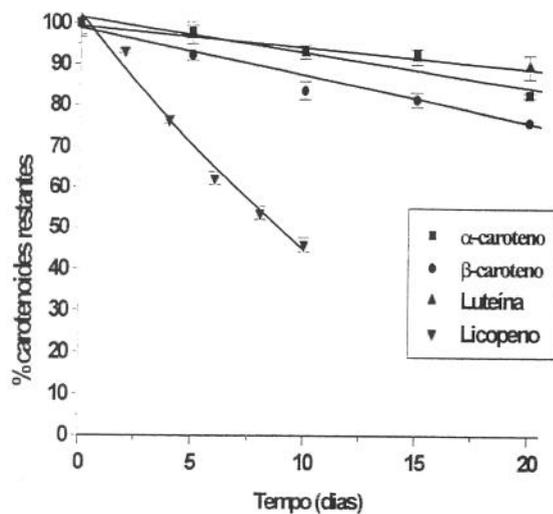


C



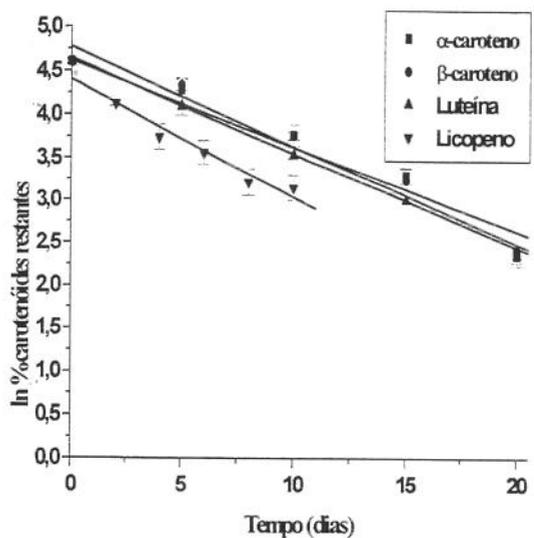
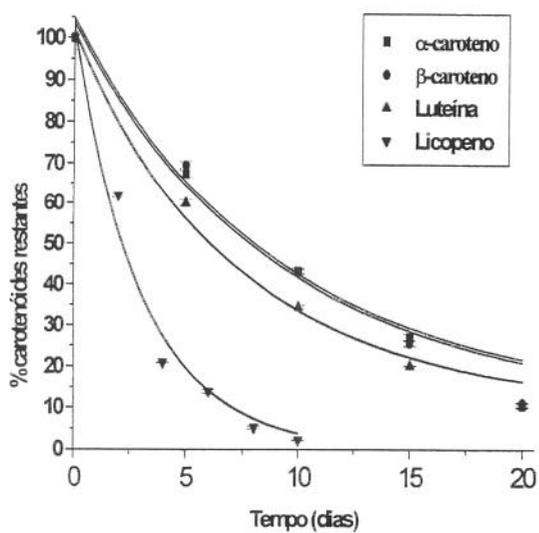
D

FIGURA 1 – Progressão da degradação de carotenóides em sistema modelo de amido de milho mantidos no escuro (A e B) e na luz (C e D).



A

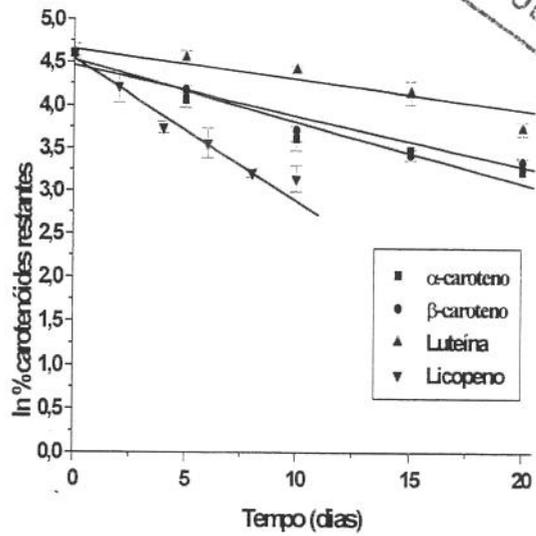
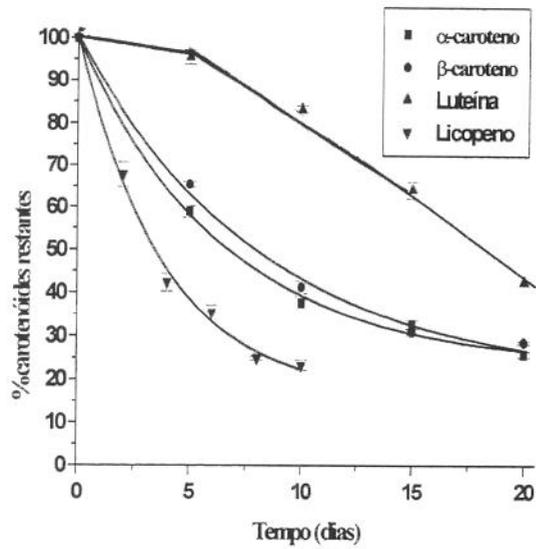
B



C

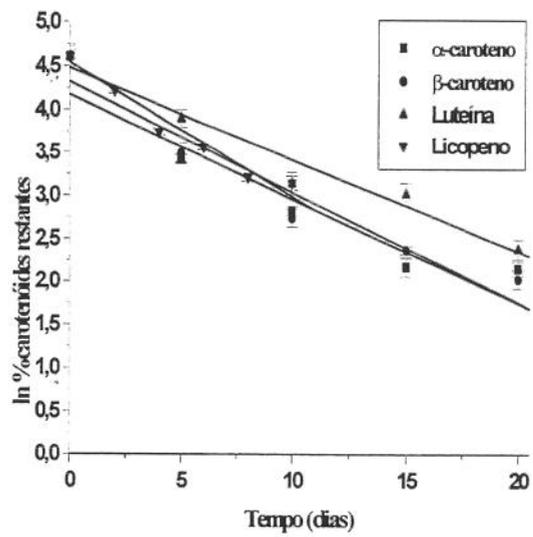
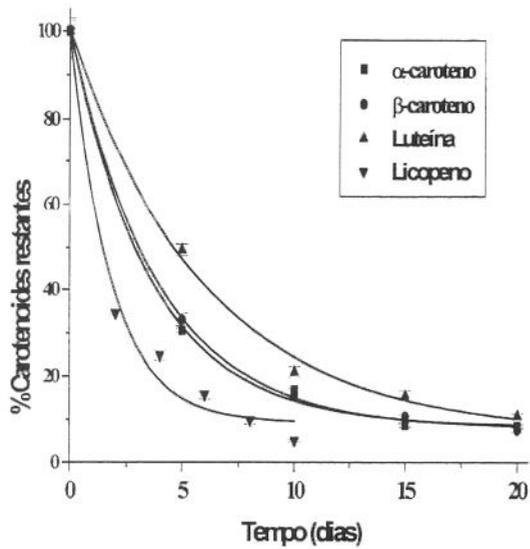
D

FIGURA 2 – Progressão da degradação de carotenóides em sistema modelo de fécula de batata mantidos no escuro (A e B) e na luz (C e D).



A

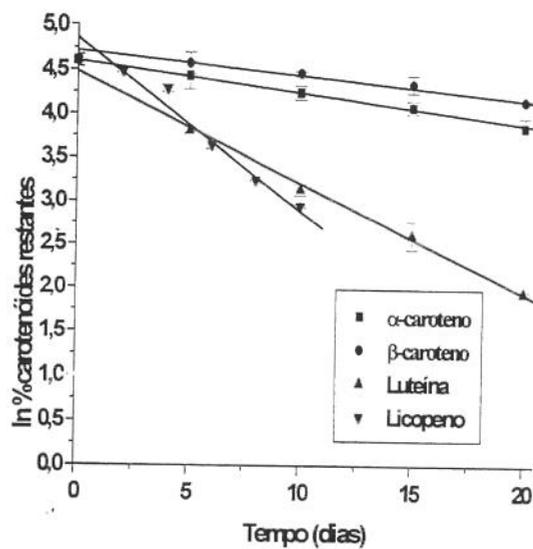
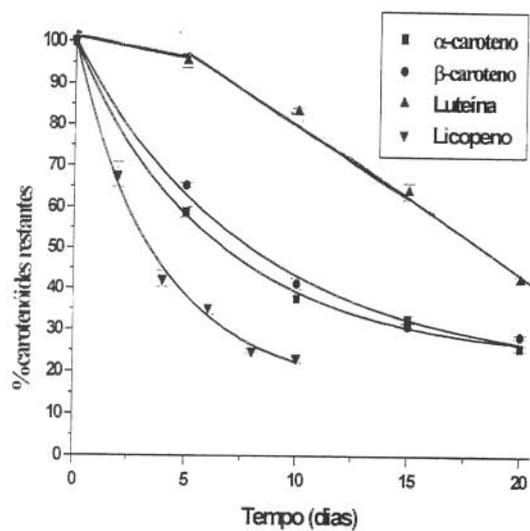
B



C

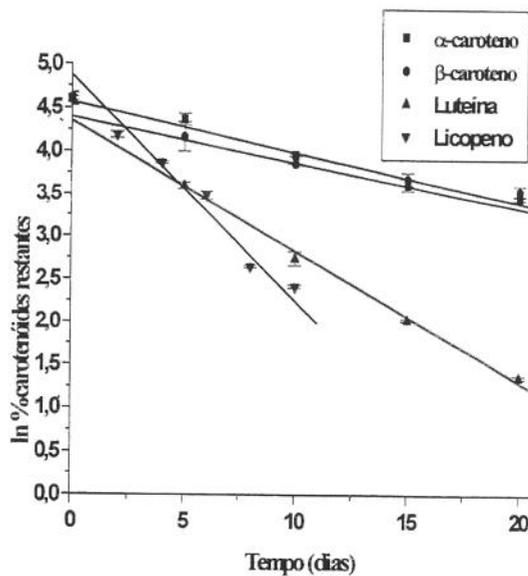
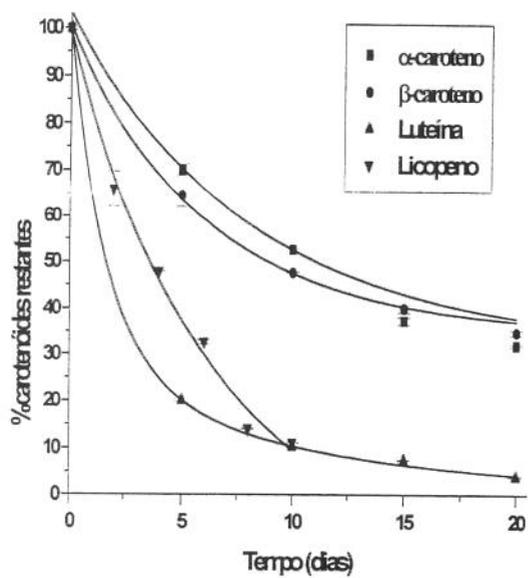
D

FIGURA 3 – Progressão da degradação de carotenóides em sistema modelo de celulose microcristalina mantidos no escuro (A e B) e na luz (C e D).



A

B



C

D

FIGURA 4 – Progressão da degradação de carotenóides em sistema modelo aquoso mantidos no escuro (A e B) e na luz (C e D).

TABELA 4- Parâmetros cinéticos da degradação de carotenóides em sistemas modelos de baixa umidade e aquoso, mantidos na luz e no escuro.

MATRIZ	CAROTENÓIDE	TRATAMENTO	CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO ($\mu\text{g}/\text{dia}$)	TEMPO DE MEIA-VIDA (dias)	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R^2)
AMIDO DE MILHO	α -caroteno	ESCURO	0,022	34,7	0,95
		LUZ	0,076	9,12	0,99
	β -caroteno	ESCURO	0,016	43,3	0,93
		LUZ	0,062	11,2	0,99
	luteína	ESCURO	0,045	15,4	0,91
		LUZ	0,140	4,95	0,92
	licopeno	ESCURO	0,200	3,40	0,99
		LUZ	0,380	1,82	0,95
FÉCULA DE BATATA	α -caroteno	ESCURO	0,009	77,0	0,86
		LUZ	0,110	6,30	0,98
	β -caroteno	ESCURO	0,013	53,3	0,93
		LUZ	0,110	6,30	0,97
	luteína	ESCURO	0,005	138,6	0,96
		LUZ	0,110	6,19	0,99
	licopeno	ESCURO	0,080	8,94	0,99
		LUZ	0,330	2,10	0,99
CELULOSE MICRO-CRISTALI-NA	α -caroteno	ESCURO	0,090	7,80	0,91
		LUZ	0,140	4,94	0,91
	β -caroteno	ESCURO	0,070	9,90	0,97
		LUZ	0,140	4,94	0,93
	luteína	ESCURO	0,041	16,9	0,89
		LUZ	0,150	4,62	0,94
	licopeno	ESCURO	0,250	2,88	0,96
		LUZ	0,370	1,90	0,97
ÁGUA DESTILADA (10% TWEEN 20)	α -caroteno	ESCURO	0,036	19,5	0,99
		LUZ	0,060	12,2	0,98
	β -caroteno	ESCURO	0,015	46,2	0,95
		LUZ	0,070	9,90	0,95
	luteína	ESCURO	0,140	4,90	0,99
		LUZ	0,350	1,90	0,92
	licopeno	ESCURO	0,110	6,30	0,95
		LUZ	0,220	3,20	0,98

Em todos os sistemas modelos de baixa umidade ou aquoso, os quatro carotenóides estudados seguiram cinética de primeira ordem na presença da luz (Figuras 1-4). No escuro, α -caroteno, β -caroteno e luteína nos sistemas modelos de amido de milho (Figura 1) e fécula de batata (Figura 2), e luteína no sistema modelo de celulose microcristalina (Figura 3) e no sistema modelo aquoso (Figura 4) poderiam se adequar tanto à cinética de ordem zero como de primeira ordem. α -Caroteno, β -caroteno e luteína no sistema modelo de amido de milho (Figura 1), α -caroteno e β -caroteno no sistema modelo de fécula de batata (Figura 2) e β -caroteno no sistema modelo aquoso (Figura 4) não alcançaram o tempo de meia vida durante o período experimental. Segundo LABUZA (1982), não é possível definir claramente entre as duas ordens cinéticas quando a extensão da degradação é inferior a 50%. De qualquer forma, para ser coerente com os outros resultados e também com a ordem assumida na maioria dos trabalhos publicados, a primeira ordem foi escolhida para todos os carotenóides investigados em todos os sistemas modelos, na presença ou ausência da luz.

Nos sistemas modelos de celulose microcristalina (Figura 3A) e aquoso (Figura 4A) mantidos no escuro, observou-se um período de indução de cinco dias para luteína e β -caroteno, respectivamente. A existência de um período de indução foi também notada por CHOU e BREENE (1972) e PADULA e RODRIGUEZ-AMAYA (1999) na degradação do β -caroteno em sistema modelo de celulose microcristalina.

Pelas taxas de perdas (Tabela 3), constantes de velocidade de reação e tempos de meia vida (Tabela 4), o licopeno foi o carotenóide que mais degradou nos três sistemas modelos de baixa umidade, na presença ou ausência da luz, tanto que o período experimental para este carotenóide foi encurtado. No sistema modelo aquoso, apesar de ter degradação considerável, o licopeno teve taxas de degradação ligeiramente menores que as da luteína, tanto na presença da luz como no escuro.

A grande instabilidade do licopeno foi também constatada por HENRY *et. al.*(1998) em sistema modelo oleoso, tendo uma constante de velocidade de, aproximadamente, o dobro das obtidas para a luteína, o *trans*- β -caroteno e o 9-*cis*- β -caroteno.

A luteína teve um comportamento cinético irregular. Depois do licopeno, foi o carotenóide mais instável no sistema modelo de amido de milho e foi o mais instável dos quatro carotenóides no sistema modelo aquoso, na presença ou não da luz (Tabela 2-4). Por outro lado, no sistema modelo de fécula de batata, foi o mais estável no escuro, embora tenha apresentado estabilidade menor que α -caroteno e β -caroteno na presença da luz. Em sistema modelo de celulose microcristalina, exposto ou não à luz, a luteína mostrou também perdas ligeiramente menores que α -caroteno e β -caroteno.

TANG e CHEN (2000) também observaram maior estabilidade da luteína em comparação com α -caroteno e β -caroteno isolados de cenoura, em sistema modelo de gelatina e sacarose na presença da luz (1500lux a 25°C) e no escuro (4, 25 e 45°C). Os autores atribuíram tal comportamento cinético da luteína à formação de complexo luteína-gelatina.

Como poderia ser esperado pelas estruturas parecidas, α -caroteno e β -caroteno tiveram constantes de velocidade de degradação semelhantes, o α -caroteno apresentando perdas percentuais ligeiramente maiores em alguns casos e o β -caroteno degradando um pouco mais em outros casos.

Tanto na presença da luz como no escuro, α -caroteno e β -caroteno tiveram maiores perdas no sistema modelo de celulose microcristalina. No escuro os quatro carotenóides apresentaram menores perdas na fécula de batata e depois no amido de milho. Esta tendência, no entanto, não se verificou na presença da luz, com as perdas na fécula de batata sendo ligeiramente maiores que no amido de milho.

RAMAKR HNAN e FRANC (1979) também constataram maior estabilidade dos carotenóides β -caroteno, apo-8'-carotenal e cantaxantina em fécula de batata, do que em celulose microcristalina.

Para todos os carotenóides e sistemas modelos estudados, as perdas foram substancialmente maiores na presença da luz. A luz, portanto, foi o fator que demonstrou o efeito mais consistente e forte.

A Tabela 5 apresenta a atividade de água (A_w) nos sistemas modelos secos. Os resultados demonstram que mesmo com diferenças significativas entre as matrizes, os valores de A_w variaram numa faixa de A_w 0,38-0,55. Neste intervalo de A_w , KANNER *et al.* (1978) obtiveram a melhor estabilidade para os carotenóides estudados em sistema modelo de oleoresina e celulose microcristalina. Portanto, as A_w não pareceu ser um fator influente nas condições utilizadas neste estudo.

TABELA 5 – Atividade de água (A_w) nos sistemas modelos de baixa umidade.

MATR Z	AT V DADE DE ÁGUA (A_w corrigido)			
	α -CAROTENO	β -CAROTENO	LUTEÍNA	LICOPENO
FÉCULA DE BATATA	0,53a ⁽¹⁾	0,46ab	0,54a	0,55a
AMIDO DE MIHO	0,47b	0,50a	0,52a	0,51b
CELULOSE MICROCRISTALINA	0,47b	0,44b	0,38b	0,38c

(1) Valores na mesma coluna com letras diferentes são significativamente diferentes em $p < 0,05$.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM - **Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometer sensor** – ASTM D3985-95. Philadelphia: ASTM, 1997. Section 15, v.1509, p. 532-537.
2. ARABSHAHI, A.; LUND, D. B. Considerations in calculating kinetic parameters from experimental data. **Journal of Food Process Engineering**, Westport, v.7, n.4, p.239-251, dec., 1985.
3. CHOU, H. -E.; BREENE, W. M. Oxidative discoloration of β -carotene in low-moisture model systems. **Journal of Food Science**, Chicago, v.37, n.1, p.66-68, jan./feb., 1972.
4. GROSS, J. **Pigments in Fruits**. London:Academic Press Inc. LTD/Orlando:U.S. Edition published, 1987. 303p.
5. HENRY, L. K.; CATIGNANI, G. L.; SCHWARTZ, S. J. Oxidate degradation kinetics of lycopene, lutein, and 9-cis and all-trans β -carotene. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.75, n.7, p.823-829, 1998.
6. KANNER, J.; MENDEL, H.; BUDOWSKI, P. Carotene oxidizing factors in red pepper fruits (*Capsicum annum* L.): oleoresin-cellulose solid model. **Journal of Food Science**, Chicago, v.43, n.3, p.709-712, may-june, 1978.
7. LABUZA, T. P. **Shelf life dating of foods**. Westport: Food & Nutrition Press Inc., 1982. 500 p.

8. PADULA, M.; RODRIGUES-AMAYA, D. B. **Degradação de β -caroteno e cantaxantina em sistema-modelo de baixa umidade à temperatura ambiente. Formação de produtos não voláteis e voláteis.** Campinas, 1999. 126p. Tese (Doutor em Ciência de Alimentos)- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
9. RAMAKRISHNAN, T. V.; FRANCIS, F. J. Stability of carotenoids in model aqueous systems. **Journal of Food Quality**, Westport, v.2, n.3, p.177-189, sept., 1979.
10. RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **Carotenoids and food preparation: the retention of provitamin A carotenoids in prepared, processed, and stored foods.** Washington, D. C.:JSI/OMNI, 1997. 88p.
11. _____ **A guide to carotenoids analysis in foods.** Washington, D. C.: International Life Science Institute Press, 1999. 64p.
12. TANG, Y. C.; CHEN, B. H. Pigment change of freezes dried carotenoid powder during storage. **Food chemistry**, Barking, v.69, n.1, p.11-17, april, 2000.

AGRADECIMENTO: Os autores agradecem ao MCT-CNPq-FINEP pelo suporte financeiro dado através do projeto PRONEX N°4196091500/CNPq N°662307/1996-8.

CAPÍTULO 3

DEGRADAÇÃO DE LICOPENO ORIUNDO DE TRÊS FONTES NATURAIS EM SISTEMA MODELO DE BAIXA UMIDADE

DEGRADAÇÃO DE LICOPENO ORIUNDO DE TRÊS FONTES NATURAIS EM SISTEMA MODELO DE BAIXA UMIDADE

José Emilson Macêdo Ferreira, Delia B. Rodriguez-Amaya

Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de alimentos,
Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6121, CEP13083-970, Campinas, SP,
Brasil.

Resumo

A degradação do licopeno de goiaba vermelha, melancia e tomate foi investigada em sistema modelo de baixa umidade ($0,534-0,542A_w$) de fécula de batata à temperatura ambiente e na presença ou ausência da luz. O licopeno oriundo das três fontes naturais seguiu uma cinética de primeira ordem quando exposto à luz. No escuro, a degradação do licopeno de melancia e de tomate também se adequou a este modelo cinético. Entretanto, o licopeno de goiaba não atingiu 50% de degradação e não foi possível definir claramente o modelo cinético de degradação. As maiores perdas percentuais foram observadas para o licopeno de tomate, tanto no escuro como na presença da luz. O licopeno da goiaba mostrou menor perda no escuro, mas sua degradação na presença da luz foi comparável com a de licopeno da melancia. A luz exerceu forte influência nas perdas de licopeno, independente da sua origem.

Palavras-chave: Licopeno, cinética, degradação, luz, sistema modelo.

DEGRADATION OF LYCOPENE FROM THREE NATURAL SOURCES IN A LOW-MOISTURE MODEL SISTEM

SUMMARY

The degradation of lycopene isolated from red-fleshed guava, watermelon and tomato was investigated in a low-moisture (a_w 0,534-0,542) model system of potato starch, at ambient temperature, in the presence or absence of light. Lycopene from the three sources followed first order kinetics when exposed to light. In the dark, lycopene from watermelon and tomato also followed kinetics of the first order. However, lycopene from guava did not reach 50% degradation and it was not possible to clearly define the kinetic model. Greater losses were observed with lycopene from tomato in the presence or absence of light. Lycopene from guava had the lowest percentage loss in the dark, but its degradation in the presence of light was comparable to that of lycopene from watermelon. Light had a strong influence on the degradation of lycopene, regardless of the origin.

Key words: Lycopene, kinetics, degradation, light, model system.

1. INTRODUÇÃO

Por muitos anos, a atividade pró-vitamínica A de alguns carotenóides como o α -caroteno e o β -caroteno foi a função biológica mais amplamente difundida. Nos anos mais recentes, contudo, novas ações biológicas benéficas à saúde humana vêm sendo atribuídas aos carotenóides, independente de sua função pró-vitamínica, como o fortalecimento do sistema imunológico e a prevenção de doenças degenerativas.

Neste contexto, o licopeno, um carotenóide não pró-vitamínico, vem ganhando destaque, principalmente por mostrar maior eficiência que o β -caroteno no seqüestro de oxigênio singlete (DI MASCIO *et. al.*, 1989) e de radicais livres (WODALL *et. al.*, 1997), podendo atuar como um efetivo antioxidante “in vivo”.

Por se tratar de uma molécula altamente insaturada e susceptível a isomerização e oxidação, a estabilidade do licopeno pode variar em diferentes fontes alimentares e na escolha da melhor fonte natural se deve levar em conta a quantidade relativa deste e a existência de moléculas pró-oxidantes ou antioxidantes que possam coeluirem com o licopeno e influir na sua degradação.

A presente pesquisa teve como objetivo estudar a cinética de degradação do licopeno, oriundo de tomate, goiaba vermelha e melancia em sistema modelo de baixa umidade, na presença e ausência de luz.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

O licopeno foi extraído de três fontes naturais: goiaba vermelha, melancia e tomate.

Para a extração e o isolamento do licopeno foram utilizados solventes (éter de petróleo, acetona e éter etílico) de grau analítico. Para a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) os solventes (tetrahidrofurano e metanol) utilizados foram de grau HPLC. No sistema modelo a matriz foi fécula de batata adquirida em supermercado.

No acondicionamento do sistema modelo de fécula de batata foi utilizado um filme de polietileno transparente e não rotulado, cuja espessura foi de $38 \pm 1 \mu\text{m}$, determinada por meio de micrômetro de ponta plana da marca STARRET, modelo nº.732, com resolução de 0,01mm.

A taxa de permeabilidade ao oxigênio deste filme foi de $5740 \pm 130 \text{cm}^3/\text{m}^2/\text{dia}$, determinada em equipamento OXTRAN, modelo 2/20 de MOCON, pelo método Coulométrico, segundo procedimento descrito nas normas da American Society for Testing and Materials (1997).

A percentagem de transmissão de luz especular no filme de polietileno foi $85 \pm 3\%$, determinada em espectrofotômetro UV-visível de duplo feixe, marca PERKIN ELMER, modelo LAMBDA, na faixa de 300 a 800nm.

Como fonte de luz foram utilizadas quatro lâmpadas fluorescentes de 40watts, dispostas perpendicularmente e suspensas a 2,10m das amostras, nas quais a quantidade de luz incidida foi 328lux, determinada por análise fotométrica,

utilizando um luxímetro, modelo TESTO 545, mantido à temperatura de $25,0 \pm 2^\circ\text{C}$, considerando 85% de transmissão de luz através do filme de polietileno.

2.2. Preparação dos sistemas modelos

O licopeno foi extraído e isolado, utilizando-se cromatografia em coluna aberta, segundo metodologia descrita por RODRIGUEZ-AMAYA (1999). Em seguida, foi avaliada a pureza por cromatografia líquida de alta eficiência, obtendo-se pureza cromatográfica acima de 90%. A concentração foi determinada por espectrofotometria e o licopeno foi utilizado logo após o isolamento.

Para o sistema modelo, o licopeno dissolvido em éter de petróleo foi impregnado no suporte sólido, sendo o solvente removido por evaporação a vácuo em evaporador rotativo, seguida por agitação lenta e contínua, sob fluxo constante de nitrogênio.

Amostras em triplicatas contendo 4,00g da matriz com $50\mu\text{g}$ de licopeno, aproximadamente, foram acondicionadas em sacos de polietileno transparentes e não rotulados, com área de 100cm^2 .

A atividade de água (A_w) no sistema modelo de fécula de batata foi determinada em um higrômetro baseado em psicrometria de marca DECAGON-AQUALAB, com resolução de $0,001A_w$, acoplado a um banho termostatizado de marca BROOKFIELD, modelo TC-500, com resolução de $0,1^\circ\text{C}$. As determinações de A_w foram feitas a $25,0 \pm 0,3^\circ\text{C}$. Não houve diferença significativa nos valores obtidos, com média de 0,542 para a goiaba, 0,534 para a melancia e 0,538 para o tomate.

2.3. Montagem dos experimentos e monitoramento das reações

O delineamento experimental utilizado foi do tipo inteiramente casualizado, onde a distribuição das amostras expostas à luz obedeceu a um sorteio aleatório. As amostras foram mantidas na temperatura ambiente (28-32°C).

As análises em triplicatas das amostras foram realizadas em intervalos constantes de 2 dias, num período experimental de 10 dias. O licopeno foi extraído do sistema modelo com acetona gelada seguida por partição para éter de petróleo. A solução foi concentrada em evaporador rotativo, colocada em balão volumétrico apropriado e a concentração conhecida por espectrofotometria, segundo procedimento descrito por RODRIGUEZ-AMAYA (1999).

As análises espectrofotométricas foram realizadas em um espectrofotômetro BECKMAN, modelo DU[®]640. Para CLAE, foi utilizado um cromatógrafo líquido da marca VARIAN, modelo 9010, com coluna Vydac 218-TP54, fase reversa C₁₈ polimérica de 5µm (250x4,6mm), um detector de arranjo de fotodiodos WATERS 994 e um integrador 5200, mantidos a 20±2°C. Como fase móvel foi utilizado metanol e tetrahidrofurano (95:5), em corrida isocrática.

2.4. Análises dos resultados

Os resultados percentuais das concentrações de licopeno monitorado no período experimental foram analisados por regressão linear, a qual permitiu definir o modelo matemático mais adequado à cinética de reação deste pigmento aos tratamentos empregados, segundo equação definida por LABUZA (1982) e ARABSHAHI e LUND (1985):

Com a definição da ordem de reação (n) foram calculados as constantes de velocidade de reação (k) e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), em cada tratamento experimental, segundo metodologia descrita por LABUZA (1982).

Os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey (5%).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta as concentrações de licopeno isolado de goiaba vermelha, melancia e tomate ao longo do período experimental e as perdas percentuais ao término deste período. A Figura 1 mostra os gráficos da progressão da degradação de licopeno em concentração ou em logaritmo neperiano (\ln) com o tempo de estocagem. Os parâmetros cinéticos da degradação se encontram na Tabela 2.

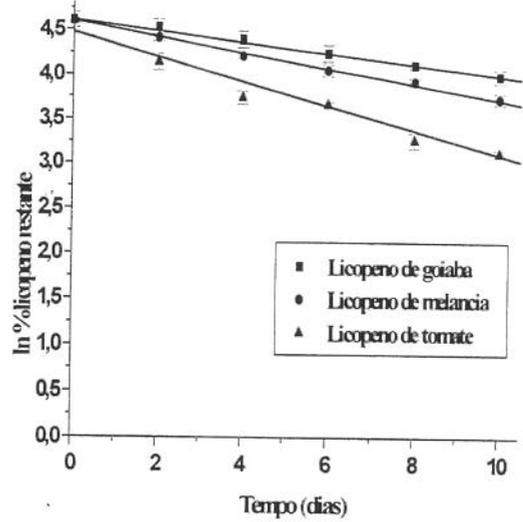
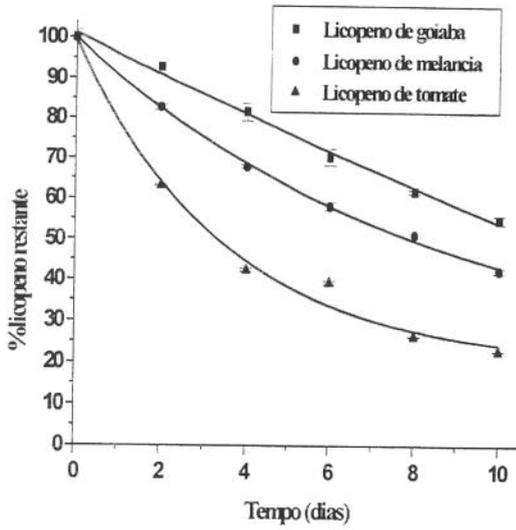
A degradação do licopeno oriundo das três fontes naturais em sistema modelo de fécula de batata, na presença da luz e de oxigênio atmosférico, se adequaram ao modelo cinético de primeira ordem. No escuro, a degradação do licopeno de melancia e tomate também seguiu, claramente, o modelo cinético de primeira ordem. No entanto, a degradação do licopeno de goiaba vermelha poderia se adequar tanto à cinética de ordem zero como de primeira ordem.

SHARMA e MANGUER (1996) também tiveram dificuldade na definição da ordem cinética de degradação térmica do licopeno de polpa de tomate e questionaram o modelo cinético de ordem zero, uma vez que as perdas de licopeno dependeram da sua concentração inicial. Segundo os autores, os dados cinéticos se adequaram melhor a um modelo de reação de pseudoprimeira ordem. Na verdade, na ausência de luz, as perdas de licopeno de goiaba vermelha no presente trabalho (45%, Tabela 1) e do licopeno de polpa de tomate (SHARMA e MANGUER, 1996) foram menores que 50% da concentração inicial, situação que segundo LABUZA (1982) não permite definir com clareza a ordem cinética da reação de degradação. Para ser coerente com os demais resultados, a cinética de primeira ordem foi escolhida no presente trabalho.

TABELA 1 – Concentração e perdas de licopeno durante estocagem em sistema modelo de baixa umidade de fécula de batata.

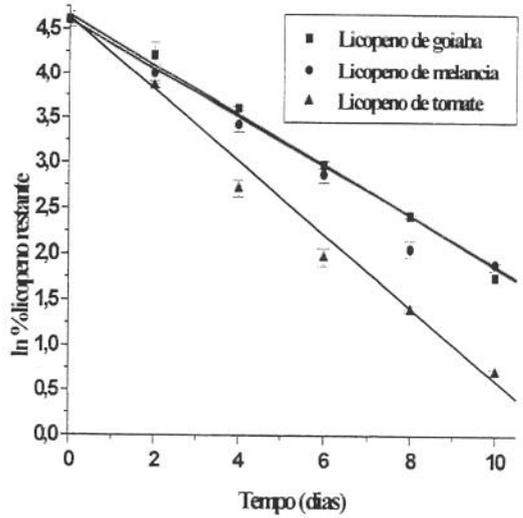
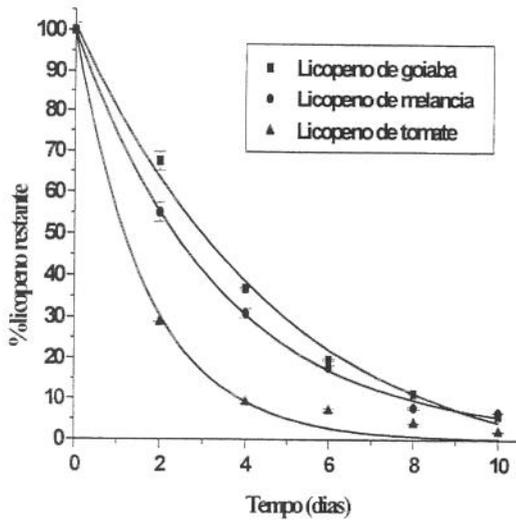
FONTE NATURAL	TRATAMENTO	TEMPO (dias)	LICOPENO (μg) ^a
GOIABA VERMELHA	ESCURO	0	49,7±0,3 a
		2	46,1±0,9 b
		4	40,5±1,1 c
		6	34,9±1,1 d
		8	30,8±0,2 e
		10	27,3±0,5 f
		Perdas (%)	10
	LUZ	0	49,7±0,3 a
		2	33,5±1,1 b
		4	18,3±0,1 c
		6	9,8±0,1 d
		8	5,6±0,04 e
		10	2,9±0,1 f
		Perdas (%)	10
MELANCIA	ESCURO	0	56,7±0,2 a
		2	46,9±0,4 b
		4	38,5±0,3 c
		6	33,0±0,5 d
		8	29,1±0,3 e
		10	24,1±0,4 f
		Perdas (%)	10
	LUZ	0	56,7±0,2 a
		2	31,2±1,3 b
		4	17,5±0,6 c
		6	10,1±0,3 d
		8	4,5±0,2 e
		10	3,8±0,03 e
		Perdas (%)	10
TOMATE	ESCURO	0	47,8±0,9 a
		2	30,2±0,9 b
		4	20,3±0,4 c
		6	18,8±0,1 d
		8	12,6±0,3 e
		10	10,9±0,1 e
		Perdas (%)	10
	LUZ	0	47,8±0,9 a
		2	13,8±0,1 b
		4	4,4±0,2 c
		6	3,4±0,1 c
		8	1,9±0,03 d
		10	1,0±0,04 d
		Perdas (%)	10

^aPara cada fonte e tratamento, valores na mesma coluna com letras diferentes são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).



A

B



C

D

FIGURA 1 – Progressão da degradação do licopeno de goiaba vermelha, melancia e tomate, em sistema modelo de baixa umidade de fécula de batata, mantido no escuro (A e B) e na luz (C e D).

TABELA 2-Parâmetros cinéticos da degradação de licopeno oriundo de fontes naturais, em sistema modelo de fécula de batata; na presença ou ausência da luz.

FONTE NATURAL	TRATAMENTO	CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO ($\mu\text{g}/\text{dia}$)	TEMPO DE MEIAVIDA (dias)	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R^2)
GOIABA	ESCURO	0,062	11,2	0,99
VERMELHA	LUZ	0,285	2,4	0,99
MELANCIA	ESCURO	0,085	8,2	0,99
	LUZ	0,284	2,4	0,98
TOMATE	ESCURO	0,144	4,8	0,96
	LUZ	0,366	1,9	0,95

Não foi observada a presença de período de indução em nenhum dos experimentos devido, provavelmente, a elevada permeabilidade ao oxigênio do filme de polietileno e a grande área superficial da matriz, que expôs este carotenóide ao ataque do oxigênio já a partir dos primeiros momentos de estocagem, aliado a alta instabilidade do licopeno (Figura 1).

A percentagem de perdas depois de 10 dias de estocagem, a constante de velocidade de degradação e o tempo de meia vida (Tabelas 1 e 2) mostraram que o licopeno de tomate foi o mais instável, tanto na presença como na ausência da luz. No escuro, o licopeno de goiaba foi o mais estável, embora tenha tido uma degradação comparável com o licopeno da melancia na presença da luz. Uma vez que a estrutura do licopeno é a mesma nas três fontes e o sistema modelo é idêntico nos três casos, estes resultados indicam que outros compostos oriundos da goiaba e da melancia foram extraídos juntos com o licopeno e estes exerceram papel protetor na oxidação do licopeno.

As perdas foram consideráveis, variando de 45 a 77% no escuro e de 93 a 98% na presença da luz. A luz demonstrou ser um fator decisivo na degradação do licopeno das três fontes naturais.

Em trabalho de revisão, SHI e MANGUER (2000) afirmaram que a isomerização e/ou oxidação do licopeno em amostras de tomate desidratados era favorecida pela permeabilidade ao oxigênio e a exposição à luz na presença de alguns metais

Em condições extremas de exposição à luz (38.550lux) e por 6 semanas na temperatura ambiente, ANGUELOVA e WÄRTHESSEN (2000) constataram que em duas marcas de tomate em pó, de 60 a 70% do total de licopeno não degradou.

Em estudos de degradação térmica do licopeno em 12 produtos industrializados do tomate, NGUYEN e SCHWRTZ (1998) observaram que o processamento industrial não resultou em significativa formação de *cis*-licopeno. O mesmo não ocorrendo quando o licopeno estava em sistema de solventes, levando os autores a afirmarem que o licopeno nos alimentos é estável, mas uma vez extraído torna-se altamente susceptível à degradação.

A atividade de água (A_w) não apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) e estava dentro da faixa de maior estabilidade para os carotenóides, segundo KANNER *et. al.* (1978) e ARYA *et. al.* (1979).

4. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM -
Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometer sensor – ASTM D3985-95. Philadelphia: ASTM, 1997. Section 15, v.1509, p. 532-537.
2. ANGUELOVA, T.; WARTHESEN, J. Lycopene stability in tomato powders. **Journal of Food Science**, v.65, n.1, p.67-70, 2000.
3. ARABSHAHI, A.; LUND, D. B. Considerations in calculating kinetic parameters from experimental data. **Journal of Food Process Engineering**, Westport, v.7, n.4, p.239-251, dec., 1985.
4. ARYA, S. S.; NATESAN, V.; PARIHAR, D. B.; VIJAYARAGHAVAN, P. K. Stability of carotenoids in dehydrated carrots. **Journal of Food Technology**, London, v.14, n.6, p.579-586, dec., 1979.
5. DI MASCIO, P.; KAISER, S.; SIES, H. Lycopene as the most efficient biological carotenoid singlet oxygen quencher. **Archives of Biochemistry and Biophysies**, v.274, n.2., p.532-538, 1989.
6. KANNER, J.; MENDEL, H.; BUDOWSKI, P. Carotene oxidizing factors in red pepper fruits (*Capsicum annum* L.): oleoresin-cellulose solid model. **Journal of Food Science**, Chicago, v.43, n.3, p.709-712, may-june, 1978.
7. LABUZA, T. P. **Shelf-life dating of foods**. Westport: Food & Nutrition Press Inc., 1982. 500 p.

8. NGUYEN, M. L.; SCHWARTZ, S. Lycopene stability during food processing. **Proceeding of the Society for Experimental Biology and Medicine**, v.218, n.2, p.101-105, 1998.
9. RODRIGUEZ-AMAYA, B. D. **A guide to carotenoids analysis in foods**. Washington, D. C.: International Life Science Institute Press, 1999. 64p.
10. SHARMA, S. K.; MAGUER, M. L. Kinetics of lycopene degradation in tomato pulp solid under different processing and storage conditions. **Food Research International**, v.29, n.3-4, p.309-315, 1996.
11. SHI, J.; MAGUER, M. L. Lycopene in tomatoes: chemical and physical properties affected by food processing. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.40, n.1, p.1-42, 2000.
12. WOODALL, A. A.; LEE, S. W-H; WEESIE, R. J.; JACKSON, M. J.; BRITTON, G. Oxidation of carotenoids by free radicals: relationship between structure and reactivity. **Biochimica et Biophysica Acta**, Amsterdam, v.1336, n.1, p.33-42, July, 1997.

AGRADECIMENTO: Os autores agradecem ao MCT-CNPq-FINEP pelo suporte financeiro dado através do projeto PRONEX N°4196091500/CNPq N°662307/1996-8.

CAPÍTULO 4

DEGRADAÇÃO DE CAROTENÓIDES EM ALIMENTOS LIOFILIZADOS

DEGRADAÇÃO DE CAROTENÓIDES EM ALIMENTOS LIOFILIZADOS

José Emilson Macêdo Ferreira, Delia B. Rodriguez-Amaya

Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de alimentos.
Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6121, CEP13083-970, Campinas, SP,
Brasil.

Resumo

Foi investigada a degradação de carotenóides em alimentos desidratados (α -caroteno e β -caroteno em cenoura, β -caroteno e luteína em salsa, β -caroteno e licopeno em goiaba) estocados à temperatura ambiente, na presença e ausência da luz. O β -caroteno foi em geral o carotenóide mais estável, sendo que esta estabilidade foi maior na salsa e menor na goiaba no escuro. Na presença da luz as degradações do β -caroteno foram compatíveis nos três alimentos liofilizados. A luteína teve um comportamento irregular. A grande susceptibilidade do licopeno a degradação, observada previamente, não se confirmou nos alimentos liofilizados, mostrando a influência marcante da matriz. Este efeito protetor das matrizes alimentares foi também manifestada em relação a luteína, mas não tanto em termos de β -caroteno e α -caroteno. O efeito preponderante da luz também foi demonstrado nos alimentos liofilizados, embora em grau menor que nos sistemas modelos.

Palavras-chave: carotenóides, cinética de degradação, alimentos liofilizados, fatores influentes.

DEGRADATION OF CAROTENOID IN LYOPHILIZED FOODS

SUMMARY

The degradation of carotenoids in lyophilized foods (α -carotene and β -carotene in carrot, β -carotene and lutein in parsley, β -carotene and lycopene in guava) stored at ambient temperature in the presence and absence of light was investigated. In general, β -carotene appeared to be the most stable carotenoid, this stability being greater in parsley and lower in guava in the dark. In the presence of light, β -carotene degradation was compared in three lyophilized foods. The considerable susceptibility of lycopene to degradation, previously observed in model systems, was not confirmed in the lyophilized foods, showing the substantial influence of the matrix. This protective effect of the food matrices was also manifested in relation to lutein, but not in terms of β -carotene and α -carotene. The preponderant effect of light was also seen in the lyophilized foods. Although not the same degree as in the model systems.

Key words: carotenoids, kinetic degradation, lyophilized food, influencing factors.

1. INTRODUÇÃO

Os carotenóides exercem um importante e atrativo papel nas cores de diversos alimentos de origem vegetal e animal. Portanto, a preservação destes pigmentos naturais durante o processamento e a estocagem dos alimentos se torna um atributo de qualidade importante na aceitabilidade destes produtos pelos consumidores. Além disso, os carotenóides são substâncias bioativas que promovem a saúde humana pela sua atividade pró-vitáminica A e sua ação contra doenças degenerativas.

O estudo do mecanismo e da cinética de degradação dos carotenóides representa um grande e estimulante desafio diante da diversidade e complexidade das matrizes alimentares; a ocorrência de diferentes carotenóides em alimentos que, com as variações estruturais, apresentam suscetibilidades diferentes a degradação; e dos vários processos tecnológicos utilizados na conservação dos alimentos.

Nos alimentos de baixa umidade, a perda dos carotenóides tem sido estudada por vários pesquisadores (ARYA *et. al.*, 1979; MÍNGUEZ-MOSQUERA *et. al.*, 1994; SHI *et. al.*, 1999; ANGUELOVA e WARTHESEN, 2000). No entanto, os mecanismos de degradação estão longe de ser elucidados. Estas moléculas apresentam cadeia poliênica, que as tornam susceptíveis à isomerização e à oxidação. Aliada a isto, em alimentos desidratados há uma grande área superficial que favorece a ação de fatores ambientais como a temperatura, a luz e o oxigênio.

Esta pesquisa tem por objetivo estudar a degradação de α -caroteno, β -caroteno, luteína e licopeno em matrizes alimentares liofilizadas e estocadas em temperatura ambiente, na presença e ausência da luz.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Amostras frescas de cenoura (variedade Brasília) e de salsa foram adquiridas em supermercado de Campinas-SP, e frutas maduras de goiaba (variedade Paluma) foram doadas pela Associação Brasileira dos Produtores de Goiaba – GOIABRAS.

Os vegetais foram triturados, homogeneizados e imediatamente congeladas a -18°C por 12 horas. Em seguida, os alimentos foram liofilizados à -10°C por 24 horas em liofilizador FREEZE DRY / SHELL FREEZE SYSTEM, modelo LYPH-LOCK 18.

Amostras em triplicatas contendo 4,0g de matriz liofilizada foram acondicionadas em embalagens de polietileno transparente e não rotuladas, com área de 100cm^2 .

As atividades de água (A_w) dos vegetais liofilizadas foram determinadas em higrômetro, baseado em psicrometria de marca DECAGON-AQUALAB, com resolução de $0,001^{A_w}$, acoplado a um banho termostaticado de marca BROOKFIELD, modelo TC-500, com resolução de $0,1^{\circ}\text{C}$. As determinações de A_w foram feitas a $25,0 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$.

Foi determinada a espessura do filme de polietileno, utilizando-se um micrômetro de ponta plana da marca STARRET, modelo n^o732, com resolução de 0,01mm. A taxa de permeabilidade ao oxigênio deste filme plástico foi determinada em equipamento OXTRAN, modelo 2/20 de MOCON, pelo método Coulométrico, segundo procedimento descrito no American Society for Testing and Materials (1997). A percentagem de transmissão de luz especular no filme de polietileno foi determinada em espectrofotômetro UV-visível de duplo feixe, marca PERKIN ELMER, modelo LAMBDA, na faixa de 300 a 800nm.

Como fonte de luz foram utilizadas quatro lâmpadas fluorescentes de 40watts, dispostas perpendicularmente e suspensas a 2,10m das amostras, nas quais a quantidade de luz incidida foi determinada por análises fotométricas realizadas em dias sorteados, perfazendo um total de 36 aferições e utilizando um luxímetro, modelo TESTO 545, mantido à temperatura de $25,0\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Os carotenóides foram extraídos com acetona gelada, transferidos para éter de petróleo, concentrados em evaporador rotativo e colocados em balões volumétricos apropriados, segundo RODRIGUEZ-AMAYA (1999). Alíquotas foram secas em fluxo contínuo de nitrogênio, sendo o resíduo dissolvido em 1,0ml de acetona grau CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência), filtrada através de filtro PTFE $0,22\mu\text{m}$ (Millipore JBR 610291), e alíquotas de $10\mu\text{L}$ foram injetadas em cromatógrafo líquido, marca VARIAN, modelo 9010, mantido a $20\pm 2^{\circ}\text{C}$. A separação cromatográfica se deu através de uma coluna Vydac 218-TP54, fase reversa C_{18} polimérica de $5\mu\text{m}$ ($250\times 4,6\text{mm}$), com fase móvel de metanol:tetrahidrofurano:água (81:15:4) em corrida isocrática para amostras de cenoura e goiaba, com fluxo $0,5\text{ml}/\text{min}$. Para a salsa foi utilizado um gradiente linear de 90:10:0 a 90:0:10 em 20 minutos de metanol:tetrahidrofurano:água, com fluxo $0,8\text{ml}/\text{min}$. Foram empregados um detector de arranjo de fotodiodos WATERS 994 e um integrador modelo 5200.

Na quantificação dos carotenóides por CLAE foram construídas curvas padrões abrangendo-se as concentrações esperadas das amostras para verificar a linearidade das curvas e passagem pela origem. A cada dia de análise foi injetado um ponto de recalibração para cada carotenóide, as concentrações dos padrões de carotenóides sendo previamente conhecidas (KIMURA e RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

Nas amostras de cenoura e polpa de goiaba liofilizada foi possível obter uma estimativa do conteúdo de carotenóides totais, utilizando um

espectrofotômetro BECKMAN, modelo DU[®]640, pela absorção máxima, de acordo com DAVIES (1976). Pela presença de clorofilas, este procedimento não foi possível com a salsa.

O delineamento experimental utilizado foi do tipo inteiramente casualizado, onde a distribuição das amostras expostas à luz obedeceu a um sorteio aleatório. As amostras foram mantidas em temperatura ambiente (28-32°C).

As análises dos carotenóides se realizaram durante 20 dias em intervalos constantes de 5 dias, exceto para as amostras de polpa de goiaba liofilizada com intervalos de 4 dias e para a cenoura liofilizada estocada no escuro, onde o período foi de 40 dias.

Os resultados percentuais das concentrações dos carotenóides monitorados no período experimental foram analisados por regressão linear, a qual permitiu definir o modelo matemático mais adequado à cinética de reação deste pigmento aos tratamentos empregados, segundo equação definida por LABUZA (1982) e ARABSHAHI e LUND (1985):

Com a definição da ordem de reação (n) foram calculados as constantes de velocidade de reação (k) e o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), em cada tratamento experimental, segundo metodologia descrita por LABUZA (1982).

Os resultados experimentais obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey (5%)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A atividade de água (A_w) foi de $0,542 \pm 0,001 A_w$ para a cenoura liofilizada, $0,51 \pm 0,007 A_w$ para a salsa liofilizada e de $0,543 \pm 0,005 A_w$ para a polpa de goiaba liofilizada. Estes resultados se encontram no intervalo de $0,32-0,57 A_w$, no qual ARYA *et. al.* (1979) obteve a melhor estabilidade para os carotenóides em cenouras desidratadas.

A quantidade de luz incidida sobre os alimentos liofilizados acondicionados em embalagens flexíveis de polietileno foi de 388lux, sendo que 328lux podem ter atingidos os alimentos, uma vez que a transmissão de luz foi de 85%, num filme com espessura de $38 \mu\text{m}$.

A taxa de permeabilidade ao oxigênio na embalagem de polietileno ($5740 \text{cm}^3/\text{m}^2/\text{dia}$) disponibilizou grande quantidade de oxigênio para a degradação dos carotenóides nos alimentos liofilizados.

A Tabela 1 apresenta as estimativas do conteúdo total de carotenóides e as concentrações de α -caroteno, β -caroteno, luteína e licopeno nos alimentos liofilizados, durante o período de estocagem à temperatura ambiente, na presença e na ausência da luz e as perdas percentuais no final do período. As Figuras 1,2 e 3 mostram a progressão da degradação dos carotenóides em percentagens de carotenóides restantes e em logaritmo neperiano destes percentuais. A Tabela 3 apresenta os parâmetros cinéticos da degradação dos carotenóides nos tratamentos e condições acima citados.

O modelo cinético de primeira ordem foi seguido pela degradação de α -caroteno e β -caroteno em cenoura liofilizada e de β -caroteno e licopeno em polpa de goiaba liofilizada, tanto na luz como no escuro. Na salsa liofilizada exposta à luz se observou também uma cinética de primeira ordem na degradação do

TABELA 1 – Concentração e perdas de carotenóides em alimentos liofilizados, durante a estocagem e na presença ou ausência da luz.

ALIMENTO LIOFILIZADO	TRATAMENTO	TEMPO (dias)	CAROTENÓIDES ($\mu\text{g/g}$) ^a					
			TOTAIS	β -CAROTENO	α -CAROTENO	LUTEÍNA	LICOPENO	
Cenoura (variedade Brasília)	ESCURO	0	356,3 \pm 8,3a	223,1 \pm 10a	99,3 \pm 2,9a	---	---	
		10	202,0 \pm 1,3b	126,8 \pm 1,3b	55,9 \pm 1,8b	---	---	
		20	167,8 \pm 0,1c	106,4 \pm 2,0c	43,2 \pm 0,8c	---	---	
		30	130,1 \pm 5,5d	87,7 \pm 0,4d	25,5 \pm 0,6d	---	---	
		40	95,1 \pm 1,4e	61,8 \pm 2,1e	19,6 \pm 0,6e	---	---	
	Perdas(%)	40		72%	80%			
	LUZ	0	356,3 \pm 8a	223,1 \pm 10a	99,3 \pm 2,9a	---	---	
		5	196,9 \pm 11b	117,4 \pm 5,9b	52,7 \pm 2,4b	---	---	
		10	164,9 \pm 7,8c	103,9 \pm 4,3c	38,3 \pm 1,8c	---	---	
		15	119,0 \pm 2,8d	79,2 \pm 2,3d	28,1 \pm 0,5d	---	---	
		20	103,1 \pm 4,3e	72,1 \pm 2,5e	26,6 \pm 0,1d	---	---	
		Perdas(%)	20		68%	73%		
		<hr/>						
	Salsa	ESCURO	0	---	103,7 \pm 1,0a	---	156,5 \pm 4,9a	---
5			---	100,4 \pm 0,9a	---	152,9 \pm 2,9a	---	
10			---	86,3 \pm 1,1b	---	130,1 \pm 1,5b	---	
15			---	76,4 \pm 1,7c	---	109,9 \pm 2,4c	---	
20			---	58,2 \pm 1,5d	---	84,4 \pm 0,5d	---	
Perdas(%)		20		44%		46%		
LUZ		0	---	103,7 \pm 1,0a	---	156,5 \pm 4,9a	---	
		5	---	83,8 \pm 2,4b	---	127,8 \pm 1,4b	---	
		10	---	56,1 \pm 0,9c	---	85,4 \pm 2,9c	---	
		15	---	35,8 \pm 1,6d	---	77,1 \pm 1,1d	---	
		20	---	28,7 \pm 1,0e	---	60,5 \pm 0,8e	---	
		Perdas(%)	20		72%		61%	
		<hr/>						
Polpa de goiaba (variedade Paluma)		ESCURO	0	424,5 \pm 3,5a	21,5 \pm 1,0a	---	---	389,1 \pm 5,5a
	4		308,3 \pm 13b	14,2 \pm 0,2b	---	---	282,2 \pm 10b	
	8		233,9 \pm 6,5c	10,5 \pm 0,5c	---	---	217,1 \pm 8,8c	
	12		162,9 \pm 2,5d	8,4 \pm 0,3d	---	---	150,9 \pm 2,6d	
	16		148,4 \pm 3,4e	8,2 \pm 0,2d	---	---	136,6 \pm 3,0e	
	20	142,8 \pm 1,8e	8,0 \pm 0,1d	---	---	134,1 \pm 2,5e		
	Perdas(%)	20		63%			65%	
	LUZ	0	424,5 \pm 3,5a	21,5 \pm 1,0a	---	---	389,1 \pm 5,5a	
		4	250,1 \pm 9,5b	11,5 \pm 0,4b	---	---	229,5 \pm 9,0b	
		8	184,2 \pm 5,8c	7,9 \pm 0,2c	---	---	172,3 \pm 6,3c	
		12	120,9 \pm 1,7d	6,5 \pm 0,3cd	---	---	112,0 \pm 1,6d	
		16	99,05 \pm 0,4e	6,4 \pm 0,2cd	---	---	91,6 \pm 0,3e	
		20	96,8 \pm 3,9e	6,2 \pm 0,1d	---	---	89,3 \pm 4,8e	
		Perdas(%)	20		71%			77%

^aPara cada sistema modelo e tratamento, valores na mesma coluna com letras diferentes são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

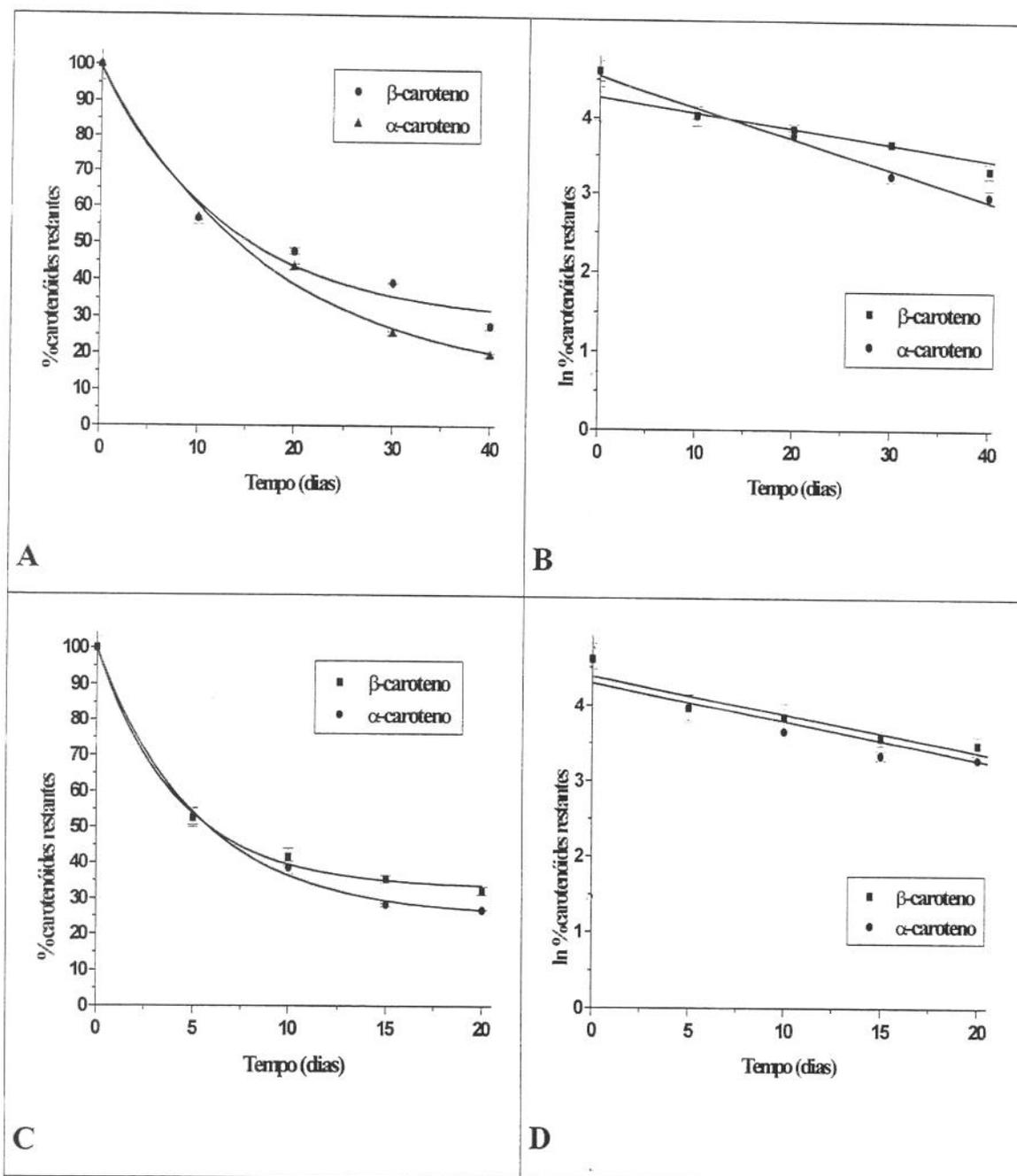


FIGURA 1 – Progressão da degradação de β -caroteno e α -caroteno em cenoura liofilizada, estocada em temperatura ambiente e mantida na presença (A e B) e ausência da luz (C e D).

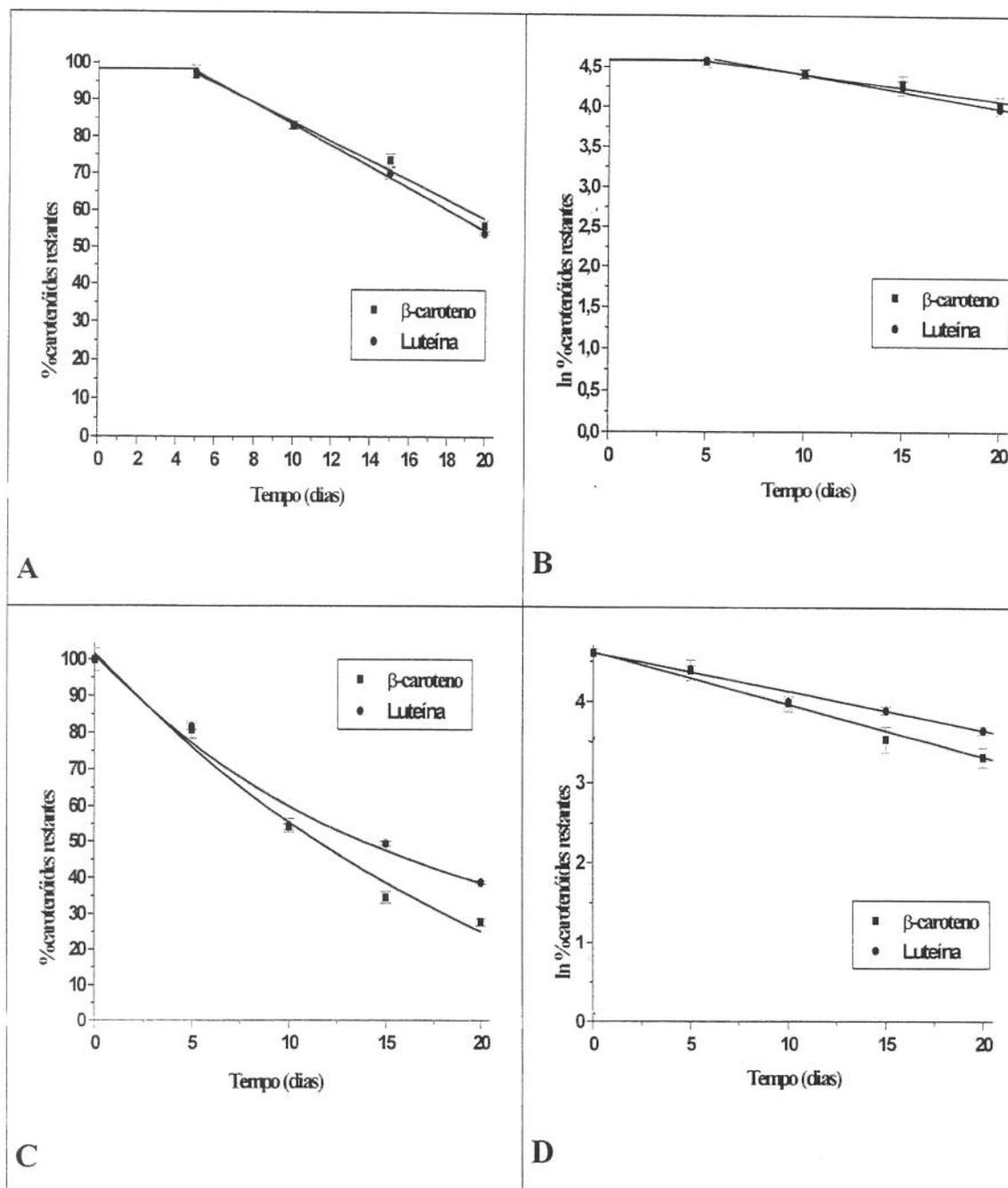


FIGURA 2 – Progressão da degradação de β -caroteno e luteína em salsa liofilizada, estocada em temperatura ambiente e mantida na presença (A e B) e ausência da luz (C e D).

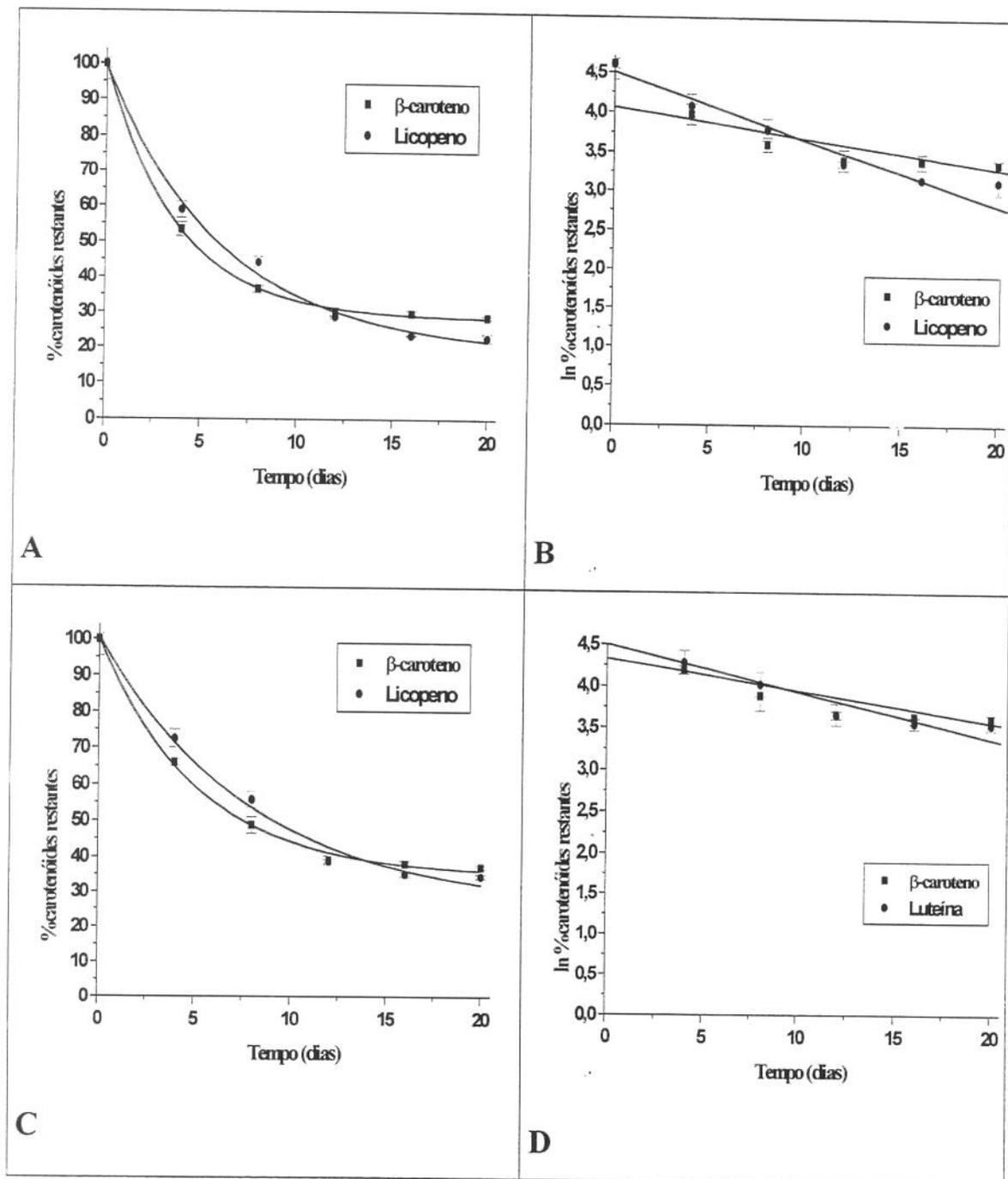


FIGURA 3 – Progressão da degradação de β -caroteno e licopeno em polpa de goiaba liofilizada, estocada em temperatura ambiente e mantida na presença (A e B) e ausência da luz (C e D).

TABELA 2- Parâmetros cinéticos da degradação de carotenóides em alimentos liofilizados, na presença ou ausência da luz.

ALIMENTO LIOFILIZADO	CAROTENÓIDE (µg/g)	TRATAMENTO	CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO (µg/dia)	TEMPO DE MEIA VIDA (dias)	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R ²)
CENOURA (var. Brasília)	β-caroteno	ESCURO	0,037	18,7	0,95
		LUZ	0,070	9,9	0,89
	α-caroteno	ESCURO	0,040	17,3	0,98
		LUZ	0,090	7,7	0,91
SALSA	β-caroteno	ESCURO	0,030	23,1	0,97
		LUZ	0,060	11,6	0,98
	Luteína	ESCURO	0,030	23,1	0,98
		LUZ	0,048	14,4	0,97
POLPA DE GOIABA (var. Pamula)	β-caroteno	ESCURO	0,087	8,1	0,92
		LUZ	0,140	4,9	0,90
	Licopeno	ESCURO	0,086	7,9	0,93
		LUZ	0,150	4,6	0,94

β-caroteno e da luteína. Como no escuro, as perdas não atingiram 50% das concentrações iniciais não foi possível definir claramente o modelo cinético que melhor se adequou às perdas de β-caroteno e da luteína, um resultado esperado segundo LABUZA (1982). Uma vez que nos demais tratamentos e alimentos liofilizados, os carotenóides seguiram uma cinética de primeira ordem, optou-se pela cinética de primeira ordem para a degradação do β-caroteno e da luteína em salsa liofilizada, mantida no escuro. Neste tratamento observou-se ainda um período de indução de, aproximadamente, 5 dias para o β-caroteno e a luteína

O β-caroteno foi mais estável que os demais carotenóides nos alimentos liofilizados, embora os valores ficaram próximos aos obtidos pelo α-caroteno em cenoura liofilizada na presença da luz, pela luteína da salsa e pelo licopeno da polpa de goiaba, no escuro. Na presença da luz, a luteína da salsa liofilizada apresentou perda menor que o β-caroteno (Tabela 1).

MÍNGUEZ-MOSQUERA *et. al.*(1994) também obteve boa estabilidade para o β -caroteno durante a secagem de pimentões (variedade Agridulce) picados em pedaços de 2mm^2 , mantidos no escuro e na presença da luz (1000lux) para a fabricação de páprica. Segundo os autores, este resultado sugere que no tecido vegetal pode ter ocorrido reorganizações e interconversões nas rotas metabólicas dos carotenóides durante a secagem lenta a 35°C . No entanto, isso não poderia ter ocorrido no presente trabalho uma vez que o processamento foi rápido e em condições que inativariam as enzimas envolvidas com a biossíntese ou o metabolismo de carotenóides.

Avaliando as perdas do β -caroteno que esteve presente nos três alimentos liofilizados, na ausência da luz a estabilidade aos 20 dias foi maior na salsa e menor na polpa de goiaba. Na presença da luz e no mesmo período, as degradações do β -caroteno são comparáveis nas três matrizes alimentares. Demonstrando a importância da luz na degradação destes carotenóides nos alimentos liofilizados, as perdas variaram de 61% para a luteína em salsa a 77% para o licopeno da goiaba.

Em relação ao sistema modelo de fécula de batata, o licopeno extraído e isolado de goiaba vermelha (Capítulo 3) apresentou perdas de 45% e de 97% aos 10 dias, mantido no escuro e na luz, respectivamente. Em polpa de goiaba vermelha liofilizada e estocada por 20 dias, estas perdas foram de 66% no escuro e de 77% em condições experimentais semelhantes.

Em duas marcas de tomate em pó (0,206 e 0,215 A_w) exposto a uma quantidade de luz excessiva (38.550lux), ANGUELOVA e WARTHESEN (2000) obtiveram perdas de 30 a 40% do total de licopeno em 6 semanas à 6°C . A 45°C a perda foi de 60%

Do mesmo modo como se comportou nos sistemas modelos de baixa umidade (amido de milho, fécula de batata e celulose microcristalina), a

degradação da luteína foi variável, com perda percentual praticamente igual a do β -caroteno quando a salsa liofilizada foi estocada no escuro, sendo que na luz sua perda foi menor. No escuro, as perdas de luteína (67-93%) foram maiores nos sistemas modelos (Capítulo 2), com exceção da perda em fécula de batata, que foi aproximadamente de 10%. Na presença da Luz, as perdas foram bem maiores (81-96%) nos sistemas modelos.

As degradações do β -caroteno e do α -caroteno foram muito similares em cenoura liofilizada, na presença e na ausência da luz. Este fato também foi observado nos sistemas modelos de baixa umidade.

Comparando as perdas na cenoura e nos sistemas modelos, constata-se que estes carotenóides tiveram reduções menores em sistema modelo de amido de milho (36% de α -caroteno e 28% de β -caroteno) e fécula de batata (17% de α -caroteno e 24% de β -caroteno), e maiores em sistema modelo de celulose microcristalina.

Os resultados demonstram a complexidade do estudo da degradação de carotenóides, considerando os vários fatores influentes, inclusive as combinações destes fatores.

4. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM - **Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometer sensor** – ASTM D3985-95. Philadelphia: ASTM, 1997. Section 15, v:1509, p. 532-537.
2. ANGUELOVA, T.; WARTHESEN, J. Lycopene stability in tomato powders. **Journal of Food Science**, v.65, n.1, p.67-70, 2000.
3. ARABSHAHI, A.; LUND, D. B. Considerations in calculating kinetic parameters from experimental data. **Journal of Food Process Engineering**, Westport, v.7, n.4, p.239-251, dec., 1985.
4. ARYA, S. S.; NATESAN, V.; PARIHAR, D. B.; VIJAYARAGHAVAN, P. K. Stability of carotenoids in dehydrated carrots. **Journal of Food Technology**, London, v.14, n.6, p.579-586, dec., 1979.
5. DAVIES, B. H. Carotenoids. In: GOODWIN, T. W (Ed.) **Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments**, 2nd ed., vol. 2, Academic Press, London, 1976, 38-165.
6. LABUZA, T. P. **Shelf-life dating of foods**. Westport: Food & Nutrition Press Inc., 1982. 500 p.
7. KIMURA, M.; RODRIGUEZ-AMAYA, B. D. A scheme for obtaining standards and HPLC quantification of leafy vegetable carotenoids. **Food chemistry** (enviado).

8. MÍGUEZ-MOSQUERA, M. I; JARÉN-GALÁN; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J.
Carotenoids metabolism during the slow drying of pepper fruits of the
agridulce variety. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.42, n.3,
p.2260-2264, 1994.
9. RODRIGUEZ-AMAYA, B. D. **A guide to carotenoids analysis in foods**.
Washington, D. C.: International Life Science Institute Prece, 1999. 64p.
10. SHI, J.; MAGUER, M. L; KAKUDA, Y.; LIPTAY, A.; NIEKAMP, F.
Lycopene degradation and isomerization in tomato dehydration. **Food
Research International**, v.32, n.1, p.15-21, 1999.

AGRADECIMENTO: Os autores agradecem ao MCT-CNPq-FINEP pelo suporte financeiro dado através do projeto PRONEX N°4196091500/CNPq N°662307/1996-8.