

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Processo

Este exemplar corresponde a redação
final da tese defendida por Roberto João
Forster e aprovada pela Comissão Julgadora
em 11.04.88.
Campinas, 11 de julho de 1988.

Outras

Presidente da Banca

PARAMETROS QUIMICOS E SENSORIAIS PARA
IDENTIFICAÇÃO DA ESPECIE BIOLÓGICA
UTILIZADA NA ELABORAÇÃO DE ENLATADOS DE
ATUM E BONITO

ROBERTO JOAO FORSTER

Engenheiro de Alimentos

Mestre em Tecnologia de Alimentos

13/88

Prof. Dr. Emilio S. Contreras Guzmán

Orientador

Campinas, São Paulo

1988

A

MARILUCY, LUIZ EDUARDO e ANNA BEATRIZ,

com carinho!

"Que os nossos esforços desafiem as impossibilidades. As maiores proezas foram sempre conquistadas do que parecia impossível".

C. CHAPLIN

AGRADECIMENTOS

Expressamos nossos agradecimentos:

- Ao Prof. Dr. Emilio S. Contreras Guzmán, orientador e amigo, pelo apoio na execução deste trabalho.
- A Profa. Elizabeth Borges Gonçalves, pelo altruísmo, dedicação e amizade demonstrados durante todo o trabalho estatístico e computacional.
- Ao Laboratório de Estatística do Departamento de Estatística do IMECC/Unicamp, na pessoa do Prof. Dr. Belmer G. Negrillo, pelo acesso computacional.
- Aos Profs. Drs. Belmer G. Negrillo, Edison J. Geromel, Maria Amélia C. Moraes, Nelson J. Beraquet, Olavo Rusig e Sérgio A. Antunes, pelas sugestões na redação final deste trabalho.
- A Sra. Vera Lúcia B. Kimura, do Laboratório de Colorimetria do Centro de Tecnologia da Unicamp, pela colaboração na execução dos testes de colorimetria espectrofotométrica.
- A Sra. Judite A. L. Guimarães, pela colaboração nos ensaios laboratoriais.
- Ao Sr. Celso Roberto D. Bueno, pela dedicação na digitação deste trabalho.

- A Faculdade de Engenharia de Alimentos/Unicamp, pelas facilidades oferecidas.
- A QUAKER - Coqueiro Alimentos Ltda., pela cooperação na viabilização técnica deste trabalho.
- A Associação Brasileira da Indústria de Alimentos (ABIA), pela colaboração pecuniária na impressão deste trabalho.
- A todos que, de alguma forma, possibilitaram e incentivaram a concretização desta pesquisa, a minha sincera gratidão.

INDICE

	Página
RESUMO.....	1
SUMMARY.....	4
LISTA DE QUADROS.....	xiv
LISTA DE FIGURAS.....	xxi
1 - INTRODUÇÃO.....	7
2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	11
2.1 - Indústria enlatadora de pescado no Brasil.....	11
2.1.1 - Aspectos gerais.....	11
2.1.2 - A indústria enlatadora de sardinhas...	12
2.1.3 - A necessidade de diversificação.....	16

2.1.3.1	- Conservas enlatadas de atuns e bonitos.....	17
2.2	- Espécies utilizadas no enlatamento de atuns e bonitos.....	20
2.2.1	- Aspectos gerais.....	20
2.2.2	- Classificação e particularidades de escombrideos.....	23
2.2.3	- Nomenclatura brasileira para escombrideos.....	33
2.2.4	- Industrialização e comercialização brasileira de atuns e bonitos.....	35
2.2.4.1	- Disponibilidade de atuns e bonitos no litoral brasileiro.....	35
2.2.4.2	- Comercialização de atuns e bonitos enlatados importados.....	39
2.3	- Critérios de identificação de conservas enlatadas de atuns e bonitos.....	40

2.3.1	- Diagramas eletroforéticos das proteínas de peixes como elementos para identificação de espécies "in natura" e processadas.....	40
2.3.2	- Substâncias nitrogenadas não- protéicas (NNP).....	43
2.3.3	- Classificação de conservas enlatadas de atuns e bonitos pela cor do produto.....	58
3	- MATERIAIS E METODOS.....	65
3.1	- Material.....	65
3.1.1	- Matéria-prima.....	65
3.1.2	- Reagentes.....	68
3.1.3	- Equipamentos e aparelhos.....	68
3.2	- Métodos analíticos.....	69
3.2.1	- Preparo das amostras.....	69

3.2.2	- Umidade.....	70
3.2.3	- Lipídeos totais.....	70
3.2.4	- Proteína aparente.....	70
3.2.5	- Proteína real (Preal).....	71
3.2.6	- Compostos nitrogenados não-proteicos (NMP).....	71
3.2.7	- Bases nitrogenadas totais (BT).....	72
3.2.8	- Bases nitrogenadas voláteis (BV).....	73
3.2.9	- Trimetilamina (TMA).....	73
3.2.10	- Óxido de trimetilamina (TMA-O).....	74
3.3	- Análise sensorial.....	74
3.3.1	- Preparo das amostras.....	74
3.3.2	- Teste sensorial.....	75
3.3.2.1	- Cartelas cromáticas.....	75

3.4	- Análise estatística.....	81
3.4.1	- Parâmetros químicos.....	81
3.4.1.1	- Análise de variância.....	81
3.4.1.2	- Variáveis adicionais (Q1 a Q7).....	84
3.4.1.2.1	- Análise discriminante.....	87
3.4.2	- Parâmetros sensoriais.....	88
3.4.2.1	- Possibilidade de identificação das amostras.....	88
3.4.2.2	- Avaliação do comportamento das cartelas cromáticas.....	88
4	- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	89
4.1	- Caracterização das amostras.....	89
4.1.1	- Composição química.....	89
4.1.2	- Compostos nitrogenados não-proteicos (NNP).....	89

4.1.2.1	- Oxido de trimetilamina (TMA-O).....	89
4.1.2.2	- Outros compostos.....	94
4.2	- Discussão dos resultados estatísticos.	95
4.2.1	- Estatísticas básicas.....	95
4.2.2	- Análise de variância.....	97
4.2.3	- Procedimento de classificação.....	105
4.2.3.1	- Estatísticas básicas.....	105
4.2.3.2	- Classificação através da função discriminante.....	115
4.2.4	- Procedimento de classificação para atuns e bonitos.....	120
4.2.4.1	- Utilização das variáveis principais...	120
4.2.4.2	- Utilização de outros modelos.....	125
4.2.4.2.1	- Exclusão de variáveis.....	125
4.2.4.2.2	- Inclusão de variáveis.....	128

4.2.4.3	- Utilização das variáveis adicionais (Q1 a Q7).....	130
4.2.4.4	- Seleção do melhor modelo.....	134
4.2.4.5	- Possibilidade de generalização.....	135
4.3	- Análise sensorial.....	138
4.3.1	- Avaliação inicial.....	138
4.3.2	- Avaliação do comportamento das cartelas cromáticas.....	143
5	- CONCLUSOES.....	147
5.1	- Variáveis químicas.....	147
5.2	- Análise sensorial.....	148
6	- SUGESTOES.....	149
7	- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	150

LISTA DE QUADROS

Página

QUADRO 1	Capacidade instalada e produção de pescado enlatado no Brasil, por regiões e estados: total, por espécie e tipo de produto.....	13
QUADRO 2	Importação de atuns e bonitos em 1979 e 1985.....	19
QUADRO 3	Espécies que podem ser enlatadas com o nome de atum nos E.U.A., segundo promulgado pelo "Federal Food, Drug and Cosmetic Act" e publicado na Parte 37 do Título 21 do "Code of Federal Regulations".....	22
QUADRO 4	Espécies que podem ser enlatadas com o nome de atum e bonito, segundo padrões internacionais recomendados pela "Codex Alimentarius Commission": FAO/WHO, 1975.....	24
QUADRO 5	Nomenclaturas utilizadas para identificação de atuns e bonitos em diferentes idiomas e instituições.....	28

QUADRO 6	Atuns, segundo definição do "U. S. Food and Drug Administration", 1962, 1967.....	30
QUADRO 7	Atuns, segundo COLLETTE, 1978, com nomenclatura utilizada pela Comissão do "Codex Alimentarius" (FAO/WHO, 1977), KLAWE (1977) e NIYAKE & HAYASI (1978).....	31
QUADRO 8	Variação dos desembarques de atuns e afins no Rio de Janeiro, entre 1976 e 1985.....	37
QUADRO 9	Exportação de atuns realizada pela Companhia Nacional de Frigoríficos (CONFRIO) em 1980.....	38
QUADRO 10	Teores de nitrogênio não-protéico (NMP), creatina + creatinina (Crt + Crn), histidina livre (H), anserina (A) e carnosina (C) em escombrídeos e espécies afins.....	47
QUADRO 11	Teores de óxido de trimetilamina (TMA-O) relatados na literatura para escombrídeos e espécies afins.....	54
QUADRO 12	Padrões de identidade das conservas de atum, com base na determinação da cor proposta pela FDA (1967) e LITTLE (1969b).....	60

QUADRO 13 Número de amostras em função da época de industrialização, preparação e procedência de conservas de atum (A), bonito (B), cavala (C), sardinha (R) e serra (S).....	66
QUADRO 14 Valores de refletância (Y) do conjunto de cartelas cromáticas (A-J) preparadas para avaliação de amostras de atuns e bonitos enlatados.....	79
QUADRO 15 Composição química centesimal de peixes enlatados empregados no presente trabalho...	90
QUADRO 16 Teores das substâncias nitrogenadas de amostras de peixes enlatados empregados no presente trabalho.....	92
QUADRO 17 Estatísticas básicas para amostras de peixes enlatados.....	96
QUADRO 18 Análise de variância para compostos nitrogenados não-protéicos (NNP) em amostras de peixes enlatados.....	98
QUADRO 19 Análise de variância para compostos nitrogenados básicos (BT) em amostras de peixes enlatados.....	100

QUADRO 20	Análise de variância para compostos nitrogenados básicos voláteis (BV) em amostras de peixes enlatados.....	101
QUADRO 21	Análise de variância para trimetilamina (TMA) em amostras de peixes enlatados.....	102
QUADRO 22	Análise de variância para proteína real (Preal) em amostras de peixes enlatados.....	104
QUADRO 23	Análise de discriminantes: estatísticas básicas em amostras de peixes enlatados.....	106
QUADRO 24	Análise de discriminantes: matrizes de variâncias e covariâncias estimadas em amostras de peixes enlatados.....	108
QUADRO 25	Análise de discriminantes: matriz geral de variâncias e covariâncias estimadas em amostras de peixes enlatados.....	109
QUADRO 26	Análise de discriminantes: coeficientes de correlação estimados e n.s.a. em amostras de peixes enlatados.....	110

QUADRO 27	Análise de discriminantes: coeficientes de correlação estimados e n.s.a. gerais em amostras de peixes enlatados.....	113
QUADRO 28	Classificação amostral e percentual classificado de amostras de peixes enlatados utilizando-se as variáveis NNP, BT, BV, TMA e Preal.....	116
QUADRO 29	Probabilidade de classificação de amostras de peixes enlatados utilizando-se as variáveis NNP, BT, BV, TMA e Preal.....	117
QUADRO 30	Classificação amostral e percentual classificado de amostras de atuns e bonitos enlatados utilizando-se as variáveis NNP, BT, BV, TMA e Preal (M1).....	121
QUADRO 31	Distâncias quadráticas (D2) para amostras de atuns e bonitos enlatados utilizando-se as variáveis NNP, BT, BV, TMA e Preal (M1)...	122
QUADRO 32	Probabilidade de classificação de amostras de atuns e bonitos enlatados utilizando-se as variáveis NNP, BT, BV, TMA e Preal (M1)...	123

QUADRO 33	Classificação amostral e percentual classificado de amostras de atuns e bonitos enlatados, excluindo-se a variável BV (bases voláteis), (M2).....	126
QUADRO 34	Classificação amostral e percentual classificado de amostras de atuns e bonitos enlatados, excluindo-se a variável TMA (trimetilamina), (M3).....	127
QUADRO 35	Inclusão, passo a passo, de variáveis classificatórias para amostras de atuns e bonitos enlatados.....	129
QUADRO 36	Inclusão, passo a passo, de variáveis classificatórias e seus quocientes, para amostras de atuns e bonitos enlatados.....	131
QUADRO 37	Classificação amostral e percentual classificado de amostras de atuns e bonitos, considerando-se os quocientes Q3 e Q7 (M4).....	132
QUADRO 38	Classificação amostral e percentual classificado de amostras de atuns e bonitos, considerando-se o conjunto de variáveis NNP, BT, BV, TMA e Freal e seus quocientes Q1 a Q7 (M5).....	133

QUADRO 39 Classificação "errônea" de amostras de atuns e bonitos enlatados, segundo diferentes modelos classificatórios (M1 a M4).....	136
QUADRO 40 Postos obtidos através de classificação "errônea" de amostras de atuns e bonitos, segundo diferentes modelos classificatórios (M1 a M4).....	137
QUADRO 41 Inclusão, passo a passo, de variáveis classificatórias para amostras de peixes enlatados.....	139
QUADRO 42 Identificação da cor de amostras de atuns e bonitos enlatados através de cartelas cromáticas.....	140
QUADRO 43 Número de ocorrências de identificação da cor de amostras de atuns e bonitos enlatados.....	144
QUADRO 44 Número médio de ocorrências de identificação da cor de amostras de atuns e bonitos enlatados.....	145
QUADRO 45 Análise de variância da avaliação da cor de amostras de atuns e bonitos enlatados através de cartelas cromáticas.....	146

LISTA DE FIGURAS

	PAGINA
FIGURA 1 Subfamílias, tribos, gêneros e número de espécies na família <u>Scombridae</u>	25
FIGURA 2 Subgêneros, espécies e subespécies no gênero <u>Thunnus</u>	26
FIGURA 3 Formação de TMA e DHA em pescados.....	55
FIGURA 4 Diagrama de cromaticidade, pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE).....	62
FIGURA 5 Amostras de atuns e bonitos enlatados submetidos a teste de cor, utilizando-se cartelas cromáticas especialmente preparadas.....	76
FIGURA 6 Cartelas cromáticas (A a J), especialmente preparadas para avaliação de cor de amostras de atuns e bonitos enlatados.....	77
FIGURA 7 Ficha utilizada para registro de avaliação de cor por cartelas cromáticas de amostras de atuns e bonitos enlatados.....	80

RESUMO

Preliminarmente, procurou-se confirmar a redução completa do óxido de trimetilamina (TMA-O) a trimetilamina em peixes de carne vermelha submetidos a altas temperaturas, como no caso de atuns e bonitos enlatados.

Procurou-se identificar a espécie biológica utilizada na elaboração de conservas enlatadas de atuns e bonitos através de determinações químicas: nitrogênio não-protéico (NNP), bases nitrogenadas totais (BT), bases nitrogenadas voláteis (BV), trimetilamina (TMA) e proteína real (Preal), esta última obtida através da diferença entre o teor de nitrogênio total da amostra e seu teor de NNP.

Analisou-se amostras comerciais de atuns e bonitos de procedência nacional e importada, bem como a influência de sua forma e época de industrialização, respectivamente sólido ou ralado, e inverno ou verão no hemisfério sul.

Amostras de albacora-de-laje (Thunnus albacares) foram preparadas e utilizadas como amostragem de referência. Amostras identificadas como cavalas (Acanthocybium solandri e Scomberomorus cavalla), serra (Scomberomorus maculatus) e sardinhas (Sardinella brasiliensis) serviram como grupo complementar na verificação do comportamento das variáveis químicas estudadas conjuntamente e na forma de variáveis resultantes de funções das anteriores, conforme:

Q1 = 100 BT/NNP

Q5 = 100 THA/BT

Q2 = 100 BV/NNP

Q6 = 100 THA/BV

Q3 = 100 THA/NNP

Q7 = 100 NNP/ (160 X Preal)

Q4 = 100 BV/BT

O modelo empregado foi uma função distância quadrática, utilizando-se a técnica passo a passo de montagem das mesmas.

Concomitantemente, elaborou-se cartelas cromáticas para verificar se a cor das amostras enlatadas apresentava utilidade na identificação sensorial das espécies em estudo, utilizando amostras naturais ou adicionadas de agente redutor, solução de dissulfito de sódio a 5%.

Não foi detectado nenhum teor de TMA-O não reduzido nas amostras.

O conjunto dos teores de TMA, NNP e Preal resultou no melhor modelo discriminante para atuns e bonitos enlatados. Neste caso, as amostras de atum-referência foram integralmente confirmadas como atum-referência, sendo que 93,62% de amostras de atuns e 79,17% de amostras de bonitos obtiveram confirmação classificatória.

A determinação dos teores de bases nitrogenadas totais e de bases nitrogenadas voláteis não contribuiu significativamente ao modelo para diferenciar-se amostras enlatadas de atuns e bonitos.

Ao incluir-se ao grupo de atuns e bonitos o grupo complementar de outras espécies de peixes enlatados, a determinação do teor das bases totais foi significativo para a discriminação geral entre as espécies.

As variáveis Q3 e Q7 foram significativas, mas foram consideradas dispensáveis pois apenas confirmaram os resultados de TMA, NNP e Preal como o melhor conjunto discriminante para identificação de atuns e bonitos enlatados.

Em nenhum caso, a avaliação da cor das amostras enlatadas de atuns e bonitos através de cartelas cromáticas especialmente elaboradas apresentou valor como elemento de diferenciação entre as espécies.

SUMMARY

In the first instance an attempt was made to confirm that the trimethylamine oxide (TMA-O) of red meat fish is completely reduced to trimethylamine when these fish were submitted to high temperatures, as in the case of canned tunas and bonitos.

An attempt was made to use the following chemical determination to identify the biological species employed in the preparation of cans of tunas and bonitos: non-protein nitrogen (NPN), total nitrogenated bases (TB), volatile nitrogenated bases (VB), trimethylamine (TMA) and true protein (Preal), the latter being obtained through the difference between the total nitrogen content of the sample and its NPN content.

Commercial samples of tunas and bonitos of both national and imported origins were analyzed. The influences of form (solid or grated) and season (winter or summer in the southern hemisphere) at the time of manufacture were also evaluated.

Samples of yellowfin tuna (Thunnus albacares) were prepared and used as the reference sample. Samples identified as mackerels (Acanthocybium solandri, Scomberomorus cavalla) "serras" (Scomberomorus maculatus)

and sardines (Sardinella brasiliensis) provided a complementary group to determine the behaviour of the chemical variables studied, both in conjunction and in the form of variables resulting from functions of the previous variables, as follows:

$$Q1 = 100 \text{ TB/NPN}$$

$$Q5 = 100 \text{ TMA/TB}$$

$$Q2 = 100 \text{ VB/NPN}$$

$$Q6 = 100 \text{ TMA/VB}$$

$$Q3 = 100 \text{ TMA/NPN}$$

$$Q7 = 100 \text{ NPN}/(160 \times \text{Preal})$$

$$Q4 = 100 \text{ VB/TB}$$

The model used was a quadratic distance function using a stepwise including technique.

Concurrently chromatic cards were prepared to determine if the colours of the canned samples were of any use in the sensory evaluation of the species under study, using both natural samples and those with added 5% sodium bisulphite solution as reducing agent.

Non-reduced TMA-O was not detected at any level in the samples.

The values for TMA, NPN and Preal, used jointly, presented the most discriminating model for canned tunas and bonitos. In this case the samples of reference tuna were all

confirmed as reference tuna, whilst 93.62% of the tuna samples and 79.17% of the bonito samples were confirmed as such.

The determination of the levels of total and volatile nitrogenated bases offered no significant contribution to the model in differentiating the canned tuna samples from the canned bonito samples.

On analyzing the tuna and bonito group together with the complementary group containing other species of canned fish, the determination of the level of total bases was significant in the general differentiation between the species.

The variables Q3 and Q7 were significant, but were considered discardable on account of being functions of TMA, NPN and Preal, and as such only confirmed the results of these variables as being the most discriminating group for the identification of canned tunas and bonitos.

The use of specially designed chromatic cards to evaluate the colour of canned samples of tunas and bonitos, was shown to be of no value as an element in the differentiation between the species.

1 - INTRODUÇÃO

Em 1985, a produção brasileira de escombrídeos enlatados (basicamente atuns e bonitos), atingiu cerca de 85.000 latas de 200 g/dia, além de, neste mesmo período, o país ter importado mais de 2.0 milhões de latas de atum e outros 18,0 milhões de latas de bonito, em especial de países sul-americanos (ANTUNES, 1984; SANTOS, 1986). Estas importações representaram, para atuns, cerca de dois milhões de dólares, o triplo deste valor sendo atingido pelas importações de conservas de bonitos.

A industrialização de atuns e bonitos no Brasil encontra-se em expansão a fim de superar a capacidade ociosa das instalações industriais pesqueiras e melhorar o aproveitamento de espécies sub-exploradas existentes em águas brasileiras, através do desenvolvimento de modernas técnicas de captura e conservação a bordo.

A expansão do mercado tem trazido problemas para a qualidade do produto, e problemas de ordem comercial e social, pois falta segurança ao consumidor nacional, ao adquirir um enlatado rotulado como atum ou bonito, de que este produto contenha de fato, a espécie nele mencionada. O consumidor pode estar sendo levado a adquirir um produto elaborado com outra espécie de valor intrínseco inferior. Eventualmente, o produto rotulado como atum ou bonito, pode

ser uma mistura de espécies próximas, porém de diferentes valores comerciais.

O problema apresenta-se amplo e controverso e procura-se neste trabalho preservar o nome de atum somente para as espécies biológicas dos oceanos Pacífico e Atlântico setentrionais que foram assim classificadas (ANTUNES, 1981). É grande a controvérsia internacional sobre o que, popularmente, difere um atum de um bonito (FAO/WHO, 1975; FAO, 1978).

A comercialização destes produtos enlatados é geralmente feita no Brasil na forma de postas (rotulados como "sólido") ou ralado (também com denominação de "desmenuzado" ou "grated"). Surgem, então, os problemas maiores, pois a separação ou desintegração do músculo dificulta a identificação da espécie pela inspeção direta da macroestrutura muscular. No produto ralado são portanto, facilitadas as combinações com espécies menos nobres que poderão, eventualmente, serem rotuladas como "bonito ralado" (grated), um nome aceito amplamente pelo consumidor.

Não se tem conhecimento, até a presente data, de técnicas objetivas e simples de diferenciação entre enlatados de atuns e bonitos. A cor das conservas tem sido utilizada como fator auxiliar para esta diferenciação (LITTLE, 1969a,b,c), porém, a técnica sugerida é de alto

custo operacional e de manutenção, e portanto, inacessível mesmo às indústrias de enlatado de grande porte, especialmente no Brasil. Mister-se faz, que métodos mais simples, rápidos e menos onerosos levem à obtenção dos mesmos resultados obtidos por espectrofotometria de refletância.

A aceitação das conservas de atum e bonito encontra explicações não só na cor do produto, mas também no aroma e sabor resultantes da composição de solutos musculares, específicos destas espécies. Dentre estes compostos, encontram-se as substâncias nitrogenadas não-proteicas (NRP). Este grupo inclui aminoácidos livres, particularmente histidina, dipeptídeos típicos musculares como anserina e carnosina, creatina, amônia, nucleotídeos e diversas aminas, entre as quais a trimetilamina (TMA), utilizada para avaliação objetiva do frescor dos músculos de gadídeos (p. ex. bacalhau) destinados ao comércio internacional. A TMA é produto da redução do óxido de trimetilamina (TMA-O), composto presente em teores variáveis em todas as espécies marinhas de pescado (SHEWAN & JONES, 1957) e que, segundo TOKUNAGA (1975), parece sofrer redução completa quando os peixes são enlatados.

Com base nestes antecedentes, propusemo-nos a estudar a possibilidade de que alguns destes compostos químicos possam ser utilizados como fatores discriminantes da espécie de escombrídeo usada para enlatamento, bem como desenvolver um método de avaliação da cor de atuns e bonitos enlatados

simples, rápido e econômico e cujos resultados pudessem ser concordantes com os obtidos por espectrofotometria de reflectância.

Os objetivos do presente trabalho foram:

1 - Confirmar, preliminarmente, a hipótese da redução completa do TMA-O em peixes de carne vermelha submetidos a altas temperaturas, como é o caso de escombrideos enlatados;

2 - Verificar a validade dos resultados de determinações químicas (nitrogênio não-protéico, bases nitrogenadas totais, bases nitrogenadas voláteis, trimetilamina e proteína real), como elementos discriminantes da espécie usada no enlatamento de atuns, bonitos e alguns outros peixes comercializados no país;

3 - Determinar se a avaliação de cor por meio de cartelas cromáticas preparadas nas condições descritas pelo trabalho, permite identificar a espécie biológica utilizada na elaboração de conservas de atuns e bonitos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Indústria enlatadora de pescado no Brasil

2.1.1 - Aspectos gerais

A atividade pesqueira nacional, segundo estimativas da Superintendência do Desenvolvimento da Pesca (SUDEPE, 1974, 1979, 1983) e o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 1986), desembarcou, entre 1983 e 1985 quantidades da ordem de 970.000 toneladas anuais de pescados no País. Destas, os peixes do mar representaram cerca de 66% das capturas.

As regiões Sudeste e Sul destacam-se, dentro da produção pesqueira do Brasil, através das indústrias de enlatamento, concentradas somente, nestas duas regiões, com atividades mais significativas no Rio de Janeiro e São Paulo, complementadas por produções em Santa Catarina e Rio Grande do Sul (ANTUNES, 1984; IBGE, 1986).

A capacidade total instalada, está na ordem de 2.920.200 latas ponderadas de 200g/dia, equivalendo a, aproximadamente, 730.050.000 latas anuais (QUADRO 1). As instalações industriais localizam-se, principalmente, na região Sudeste, com 79% da capacidade instalada, possuindo o Rio de Janeiro sozinho 68% desta capacidade. O Estado do

Rio de Janeiro se sobressai por possuir as maiores empresas, consideradas, em função da capacidade de esterilização, duas empresas com capacidade maior de 200.000 latas/8 h, três com capacidade entre 150.000 e 200.000 e quatro com capacidade entre 100.000 e 150.000.

Os demais Estados têm empresas menores, sendo que São Paulo e Rio Grande do Sul apresentam, apenas, uma indústria com capacidade acima de 100.000 latas/8 h. (ANTUNES, 1984).

Observando-se a capacidade instalada e a produção obtida (QUADRO 1), nota-se a baixa utilização do parque industrial, próxima de 50%. Esta se acentua quando consideramos o regime de trabalho de 12 h/dia, evidenciando a necessidade de melhor aproveitamento das instalações já existentes.

2.1.2 - A indústria enlatadora de sardinhas

O enlatamento da sardinha-verdadeira, Sardinella brasiliensis (Steindachner, 1879), tem dominado praticamente, a produção do País, representando quase que a totalidade da produção obtida em Santa Catarina, Rio de Janeiro e São Paulo (QUADRO 1). O Rio Grande do Sul tem processado preponderantemente outras espécies, ficando a sardinha em segundo plano.

QUADRO 1 - Capacidade instalada e produção de pescado enlatado no Brasil, por regiões e estados: total, por espécie e tipo de produto*.

		CAPACIDADE INSTALADA				PRODUÇÃO			
		Por dia em 1 000 latas:	Em relação ao País (%)	Anual(250 dias) Em 1 000 latas*	ENLATADOS		SARDINHA-VERDADEIRA		
		Trabalho 8h.		Trabalho 8h.	Total anual (Em 1 000 latas*)	Em relação ao País (%)	Total anual (Em 1 000 latas*)	Relações em % País Total	Sardinha enlatado
Empresas									
REGIAO SUDESTE	27	2 312,2	79,18	578 050,0	341 325,0	91,33	338 728,0	90,64	95,51
Rio de Janeiro	16	1 935,7	68,00	496 425,0	278 472,0	74,51	276 661,0	74,03	78,01
São Paulo	8	376,5	11,18	81 625,8	62 853,0	16,82	62 067,0	16,61	17,50
REGIAO SUL	13	608,0	20,82	152 000,0	32 388,8	8,60	15 909,0	4,26	4,49
Sta Catarina	5	283,0	9,69	70 750,0	3 620,0	2,58	9 574,0	2,58	2,70
Rio Grande do Sul	8	325,0	11,13	81 250,0	22 768,8	6,02	6 335,0	1,70	1,79
PAIS	40	2 920,2	100,00	730 050,0	373 713,8	100,0	354 637,0	94,90	100,00

Continua..

* Em latas de 200 g

Segundo: MENCIA-MORALES (1976) e MENCIA-MORALES et alii (1976a,b,c,d)

QUADRO 1 - Continuação.

PRODUÇÃO									
SARDINHA-VERDADEIRA EM ÓLEO				OUTROS			ATUM		
Estado Sardinha	Produção anual (Em 1 000 latas#)	Relações em %		Produção (Em 1 000 latas#)	Relações em %		Produção (Em 1 000 latas#)	Relações em %	
		País	Estado		País	Estado		País	Estado
99,24	255 507,0	74,86	75,43	2 597,0	0,69	0,76	731,8	0,19	2,31
99,35	207 808,0	74,62	75,11	1 811,0	0,48	0,65	195,8	0,05	3,87
98,75	47 699,0	75,88	76,85	786,0	0,21	1,25	536,0	0,14	1,85
69,87	---	---	---	16 479,8	4,41	72,38	---	---	---
99,52	---	---	---	46,0	0,01	0,48	---	---	---
27,82	9 574,0	99,52	100,00	16 433,8	4,40	72,48	---	---	---
---	---	---	---	19 076,8	5,10	---	---	---	---

Esta realidade da indústria de enlatamento de pescado no Brasil decorre da disponibilidade da sardinha-verdadeira entre os Estados do Rio de Janeiro e Santa Catarina. A área de pesca vai desde o Cabo de São Tomé (RJ), até o Cabo de Santa Marta (SC), nas faixas de profundidades máximas de até 70 m (HATSUURA, 1977). A disponibilidade da sardinha nesta região decorre de condições que estão, ainda, fora do controle efetivo do homem, restando, a este, a localização e o dimensionamento do parque industrial como uma consequência da condição ambiental. Instalou-se assim, o parque conserveiro nacional nas regiões Sudeste e Sul, em busca de pescado de baixo preço e consumo de energia na pesca, armazenamento e transporte por mar, condições preenchidas pela sardinha-verdadeira (SUDEPE, 1979). Estas facilidades foram, no entanto, desenvolvidas sem levar em conta o problema da concentração de esforços sobre uma espécie de pescado. A disponibilidade de sardinha para a indústria de processamento do País, apresenta uma série de entraves decorrentes das limitações e particularidades inerentes à própria espécie e condições estruturais do setor pesqueiro.

Os estoques de sardinha-verdadeira existentes nas regiões Sudeste e Sul do Brasil não possuem grandes dimensões e o fornecimento de matéria-prima para a indústria de enlatamento é limitado. Avaliando-se em 360.000 t/ano, com auxílio de levantamentos acústicos (JOHANNESON, 1975), e entre 500.000 e 1.000.000 t, por coletas de ovos e larvas (HATSUURA, 1977), e considerando-

se a produção total de sardinha obtida em 1973, em 149.779 t (ANTUNES, 1984), conclui-se que 30% do estoque já está sendo capturado se confirmada a avaliação de 500.000 t e caso atinja a 1.000.000 t, poderá haver um aumento nesta disponibilidade. No entanto, se uma verificação de 360.000 t (ANTUNES, 1984), for confirmada, a pesca dessa espécie já terá atingido seu máximo sustentável, sendo o aumento de produção anti-econômico, com possíveis prejuízos à sua população. NEIVA e HOURA (1977), por sua vez, consideram as capturas de sardinha-verdadeira próximas ao nível sustentável, evidenciando a existência de estoques de outros peixes pelágicos na costa brasileira em condições de subexploração.

Dentro desta realidade, e com vistas à proteção dos estoques de sardinha-verdadeira, a SUDEPE vem estabelecendo desde 1980, um período anual de interrupção obrigatória de sua pesca, conhecido como "defeso" (SUDEPE, 1979), ficando, então, as indústrias sem matéria-prima e obrigadas a conceder férias coletivas a seus empregados, agravando, sobremaneira, seus problemas.

2.1.3 - A necessidade de diversificação

A dependência de uma só fonte de matéria-prima é bastante perigosa em qualquer área industrial e se agrava no setor pesqueiro, dado o número de variáveis envolvidas no mesmo, em especial no Brasil, pelo pouco conhecimento

biológico sobre esta espécie (ANTUNES, 1984). Toda restrição no suprimento de sardinha-verdadeira afeta diretamente a produção de enlatado de pescado do país. Existe uma verdadeira "indústria sardineira", como evidencia MENCIA-MORALES (1976), com a produção voltada quase que exclusivamente para a captura e processamento de um pescado de baixo preço, localizado nas proximidades das plantas de enlatamento. Esta posição tem sido, atualmente, alterada com a exploração de outras espécies, seguindo-se a uma utilização mais ampla da massa d'água, atuando em vários níveis da cadeia trófica. Sendo assim, a "indústria de enlatamento de pescado" poderá processar, simultaneamente, peixes planctófagos como a sardinha, e seus predadores, no caso atuns e bonitos, diversificando sua produção (ANTUNES, 1984).

2.1.3.1 - Conservas enlatadas de atuns e bonitos

A falta de matéria-prima tem levado o setor de enlatamento à procura de novas formas, inclusive o processamento do bonito-de-barriga-listrada, Katsuwonus pelamis, Linnaeus, 1758, uma nova opção para a indústria pesqueira local (ANTUNES et alii, 1981). Uma progressiva diversificação da matéria-prima na forma de conservas, tornou-se necessária, a fim de diminuir a dependência em relação à sardinha. Apenas no Rio Grande do Sul são enlatadas outras espécies, relegando a sardinha para uma posição secundária (QUADRO 1), provavelmente decorrente da

distância dos cardumes. A falta de diversificação tem sido considerada como um dos fatores responsáveis pelo baixo consumo de pescado enlatado no Brasil (420 g de produto/habitante/ano), tomando-se por base produção e consumo de 1974. Segundo MENCIA-MORALES (1976), outros fatores são: falta de promoção, hábito, baixa utilização em consumo institucional (Forças Armadas, Campanha Nacional de Alimentação Escolar e outras unidades dependentes do Governo), como também por falta de empresas que integrem todas as fases - captura, processamento, distribuição e vendas.

A produção de conservas de atum está em franco desenvolvimento (SANTOS, 1986). Há, no entanto, um mercado consumidor em potencial para as conservas de atuns e bonitos. Esta demanda vem sendo atendida até agora, com importações provenientes, principalmente, do Equador e Peru, alcançando já cerca de 18 milhões de latas (SANTOS, 1986). Entre as importações, a preferência, em peso, recaiu sobre as conservas de bonito, representando 54,8% do total. Em conjunto, as conservas de atuns e bonitos são responsáveis por 84% das importações de enlatados de pescado no Brasil (MENCIA MORALES e MACHADO, 1975, PALHARES et alii, 1977, ANTUNES, 1984 e SANTOS, 1986). Informações comparando os anos de 1979 e 1985 são encontradas no QUADRO 2.

QUADRO 2 - Importações de atuns e bonitos nos anos 1979 (ANTUNES, 1984) e 1985 (SANTOS, 1986).

PERÍODO	ATUM		BONITO	
	Peso (kg)	Valor (USD-Cif)	Peso (kg)	Valor (USD-Cif)
1979				
(JAN-DEZ)	395.000	1.200.000	3.300.000	5.600.000
1985				
(JAN-DEZ)	550.000	1.770.000	3.500.000	6.000.000

A indústria de enlatados de pescado no Brasil tem procurado utilizar sua capacidade instalada, ampliando sua produção e diversificando seus produtos, através de conservas de atuns e bonitos, aproveitando espécies sub-exploradas existentes em águas brasileiras. HENCIA-MORALES (1976d) observou, no entanto, que as capturas locais são ainda pequenas e sua qualidade não alcança níveis ideais. É necessário dar maior atenção à disponibilidade do pescado, e ao manuseio a bordo e na indústria, aos processos tecnológicos e ao estabelecimento e aplicação de normas legais locais visando o aprimoramento da qualidade (ANTUNES, 1984).

2.2 - Espécies utilizadas no enlatamento de atuns e bonitos

2.2.1 - Aspectos gerais

Alguns peixes pertencentes à família Scombridae, geralmente denominados atuns, apresentam grande especialização, destacando-se dos demais por possuírem uma temperatura corporal superior à da água. Distinguem-se ainda, por superá-los quanto ao metabolismo, digestão, concentração de hemoglobina no sangue, proporção de oxigênio que removem do meio aquático, assim como pela velocidade de deslocamento e contínua movimentação, nunca parando para descansar. Geralmente são peixes de alto

valor comercial. Em desembarques efetuados nos EUA, atingiram USD 750.000.000, em 1975 (HAGNUSON, 1978). Tanto a carne dos atuns, como a de bonitos, possuem propriedades organolépticas que as tornam particularmente apropriadas para o enlatamento, representando estes produtos, itens universais (KLAWE, 1977).

O elevado valor comercial e a difusão internacional destes produtos enlatados levaram ao estabelecimento de definições e padrões, tanto a nível de produtores e consumidores, como de organizações internacionais relacionadas com a produção, comercialização e controle da qualidade de alimentos. Nos EUA, a definição e a referência de identidade de enlatados de atum foram promulgados a 7 de fevereiro de 1957 (JUDGE, 1963), sob o "Federal Food, Drug, and Cosmetic Act". Sua publicação efetuou-se na Parte 37 do Título 21 do "Code of Federal Regulations", onde a "Food and Drug Administration" (FDA), um ramo do "U.S. Department of Health, Education and Welfare", define atum enlatado, estabelecendo, no parágrafo b da Seção 37.1., as espécies permitidas para inclusão na classe "tuna". Foram relacionadas, inicialmente, onze espécies, sendo, posteriormente, acrescentado o "blackfin tuna", Thunnus atlanticus, nas edições do "Federal Register" de 16 de Abril de 1964 e 10 de Junho de 1967, apresentadas no QUADRO 3. A FDA indicou que a carne do peixe Sarda chiliensis, comumente denominado bonito, não

QUADRO 3 - Espécies que podem ser enlatadas com o nome de atum nos EUA, segundo promulgado pelo "Federal Food,, Drug, and Cosmetic Act" e publicado na Parte 37 do Título 21 do "Code of Federal Regulations". (a)

Nomenclatura científica	Nomenclatura vulgar
<u>Thunnus thynnus</u>	Bluefin Tuna
<u>Thunnus maccoyii</u>	Southern Bluefin Tuna
<u>Thunnus orientalis</u>	Oriental Tuna
<u>Thunnus gerono</u>	Albacore
<u>Thunnus atlanticus</u> (b)	Blackfin Tuna
<u>Parathunnus webachi</u>	Rig-eye Tuna
<u>Neothunnus macropus</u>	Yellowfin Tuna
<u>Neothunnus rarus</u>	Northern Bluefin Tuna
<u>Katsuwonus pelamis</u>	Skipjack
<u>Euthynnus alletteratus</u>	Little Tunny
<u>Euthynnus lineatus</u>	Little Tunny
<u>Euthynnus yaiio</u>	Kawakawa

(a) FDA (1967)

(b) Não incluída no padrão de identidade publicado por JUDGE (1963).

pode ser enlatada como atum, por não ser um verdadeiro atum, devendo ser rotulada "bonito" ou "bonita".

Em contraste, comparando-se as espécies aceitas pela FDA (1967), e pela FAO/WHO (1975), (QUADRO 4), a segunda apresenta a inclusão de novos integrantes pertencentes ao gênero Sarda, além de diferenças quanto à nomenclatura utilizada. Esta complexidade aumenta quando são verificadas as possibilidades de emprego de outras espécies de peixes na elaboração destes enlatados, como foi sugerido pela comissão de especialistas designada pela FAO para revisar a biologia e situação de utilização dos estoques de atuns de pequeno tamanho (FAO, 1976). Estes recomendaram a inclusão, na lista do "Codex Alimentarius", de dois outros escombrídeos, pertencentes ao gênero Auxis, A. thazard e A. rochei.

2.2.2 - Classificação e particularidades de escombrídeos

A distribuição das subfamílias, tribos, gêneros e número de espécies pertencentes à família Scombridae estão relacionadas na FIGURA 1, enquanto a subdivisão do gênero Thunnus é apresentada na FIGURA 2, abrangendo as subfamílias e subespécies propostas por COLLETTE (1978) e COLLETTE & GIBBS Jr. (1963).

QUADRO 4 - Espécies que podem ser enlatadas com nome de atum e bonito, segundo padrões internacionais recomendados pela "Codex Alimentarius Commission": FAO/WHO (1975).

Nomeclatura científica

<u>Thunnus alalunga</u>	<u>Euthynnus affinis</u>
<u>Thunnus albacares</u>	<u>Euthynnus alletteratus</u>
<u>Thunnus atlanticus</u>	<u>Euthynnus lineatus</u>
<u>Thunnus obesus</u>	<u>Euthynnus pelamis</u> (sin.: <u>Katsuwonus pelamis</u>)
<u>Thunnus thynnus maccoyii</u>	<u>Sarda chiliensis</u>
<u>Thunnus thynnus orientalis</u>	<u>Sarda orientalis</u>
<u>Thunnus thynnus thynnus</u>	<u>Sarda sarda</u>
<u>Thunnus tonggol</u>	<u>Sarda velox</u>

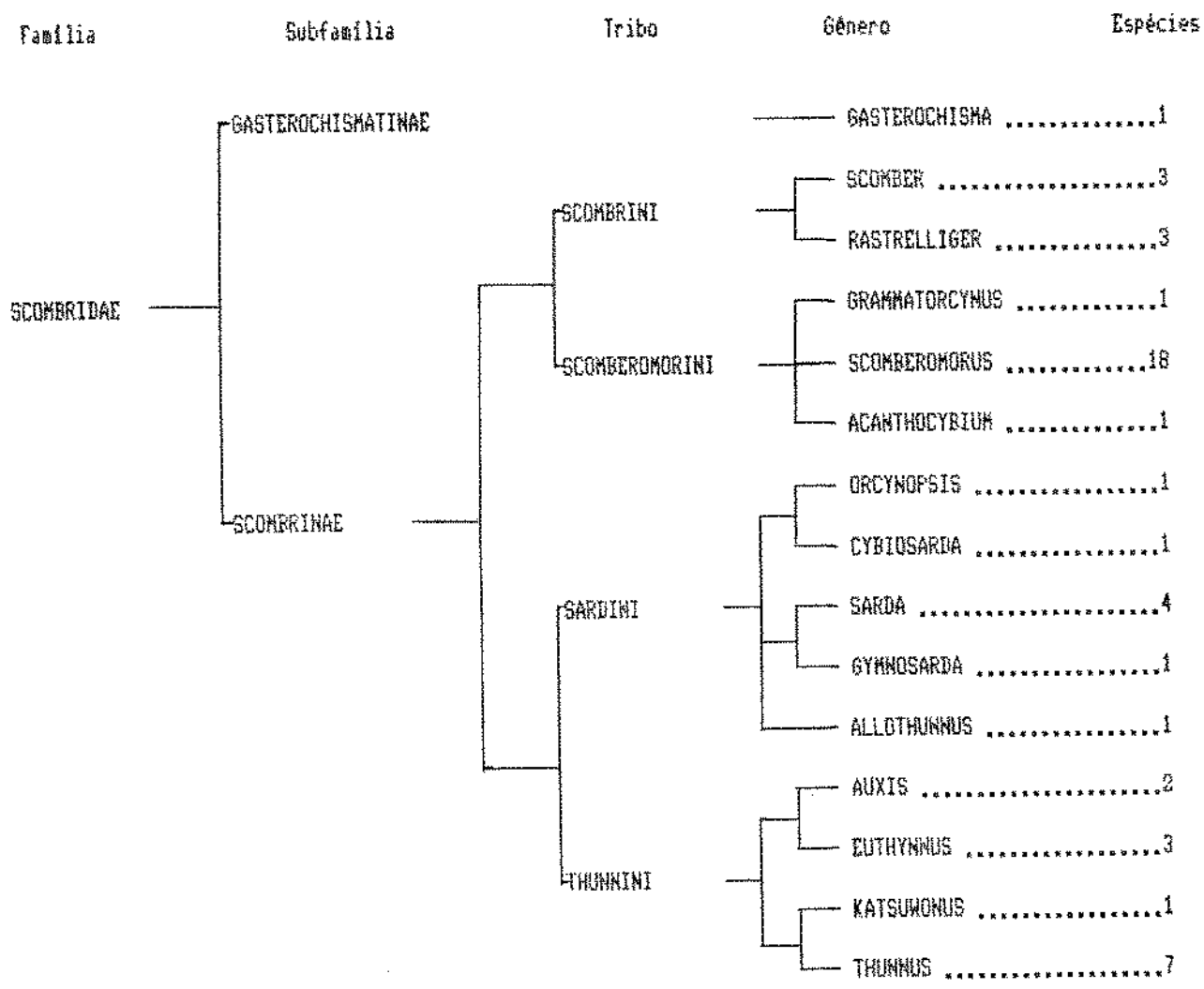


FIGURA 1 - Subfamílias, tribos, gêneros e número de espécies na família Scombridae, segundo COLLETTE (1978).

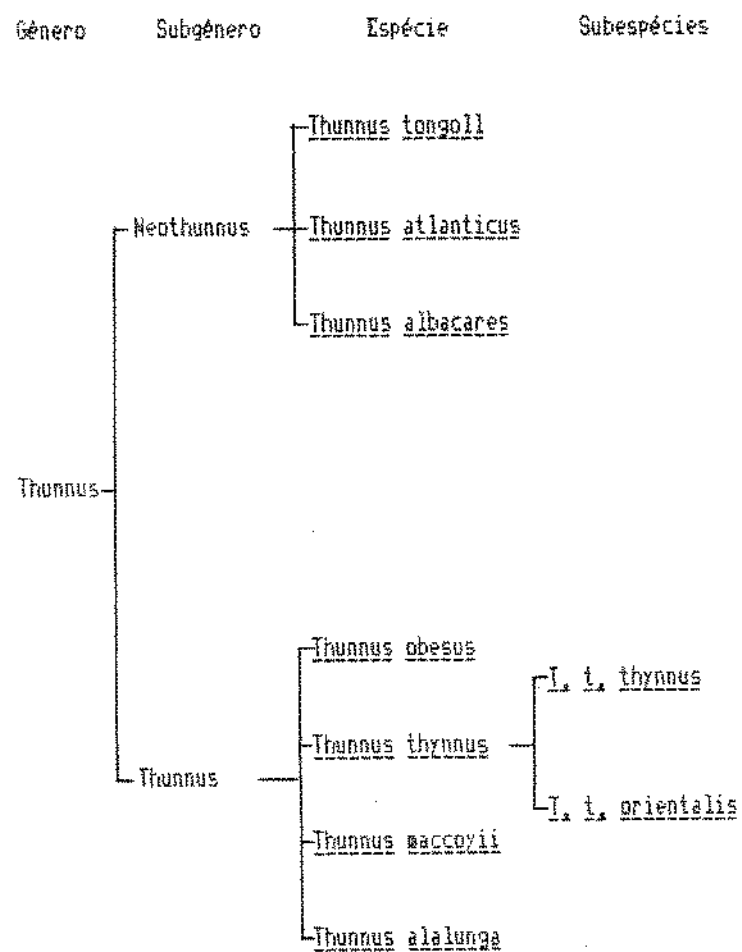


FIGURA 2 - Subgêneros, espécies e subespécies no gênero Thunnus, segundo COLLETTE (1978).

Os integrantes das tribos Sardini e Thunnini são denominados, pelos ictiologistas, respectivamente, bonitos e atuns (COLLETTE, 1978). KLAWE (1977), observou que, embora definidos pelos especialistas, existem problemas quanto ao estabelecimento de padrões de produtos enlatados elaborados com atuns e bonitos, assim como a respeito da terminologia utilizada para designar estes peixes, em diferentes idiomas e países. O autor verificou que a origem da palavra "tuna" é desconhecida dentro dos EUA, apresentando entrada relativamente recente no idioma inglês, ignorando a razão da substituição do termo mais antigo, "tunny". Considera-se que a falta de uma expressão correspondente no japonês deve ter concorrido para diferenciar as nomenclaturas utilizadas no Japão e EUA. Verificou ainda que, no japonês, o K. pelamis é considerado "bonito" (Katsuwonus), enquanto nos EUA é conhecido como "Skipjack tuna", e denominados atuns A. rochei - "bullet tuna", A. thazard - "frigate tuna", E. alletteratus - "little tuna", E. affinis - "Kawakawa" e E. lineatus - "black skipjack" (QUADRO 5). Observou que, entre a população do Japão, a palavra mais próxima a "tuna" é "maguro", porém designa os peixes do gênero Thunnus, como também os integrantes do chamado grupo de "peixes de bico", que incluem agulhões e peixes espadas, não pertencentes à família Scombridae. O mesmo autor evidenciou a dificuldade existente na nomenclatura empregada para designar estes peixes, com o uso de expressões como "tuna and tuna - like fishes" e "principal and secondary market species".

QUADRO 5 - Nomenclaturas utilizadas para identificação de atuns e bonitos em diferentes idiomas e instituições*.

Espécie	<u>Auxis thazard</u>	<u>Euthynnus alletteratus</u>	<u>Katsuwonus pelamis</u>	<u>Sarda sarda</u>
Idioma				
Inglês	Frigate Tuna (1, 2, 3, 4)	Atlantic Little Tuna (1, 2, 3) Little Tunny (4)	Skipjack (1) Skipjack Tuna (2, 4)	Atlantic Bonito (1, 2, 3, 4)
Francês	Auxide (5)	Thonine (1) Thonine de l'Atlantique (2) Thonine de l'Atlantique (3)	Bonite à ventre rayé (1, 2, 5)	Bonite à dos rayé (5)
Espanhol	Melva (6)	Bacoreta (1, 6) Bacoreta del Atlantic (2)	Listado (1, 2, 6)	Bonito (6)
Português	Judeu (7) Bonito cachorro (8)	Merma (7) Bonito Pintado (8)	Gaiado (7) Bonito-de-barriga- listrada (8)	Sarda (8) Serrinha (8)

* em ANTUNES (1984).

(1) MIYAKE e HAYASI (1978) ; (2) FAO (1978) ; (3) SHARP e BIZON (1978) ; (4) USA; (5) França; (6) Espanha ;
(7) Portugal ; (8) Brasil

A expressão "tuna and tuna-like fishes" inclui, segundo KLAWE (1977), "peixes de bico" e integrantes da família Scombridae, com exceção dos "mackerels", gêneros Rastrelliger e Scomber. Esta exclusão foi feita, tendo em vista a diferença no modo de vida dos seus integrantes, natureza da pesca praticada e comercialização efetuada, distintas dos "tuna and tuna - like fishes". Quanto à separação destes peixes em "principal and secondary market species", esta foi estabelecida para indicar as espécies que são mais empregadas na elaboração de enlatados, incluindo na primeira os pertencentes ao gênero Thunnus e o K. pelamis. Na posição secundária, foram agrupados os atuns do gênero Auxis e Euthynnus, bonitos, "butterfly kingfish" e "seerfishes" (QUADRO 6). Esta classificação é utilizada por outros autores, inclusive no Brasil. (ZAVALA-CAMIN, 1978 e 1979).

KLAWE (1977) atualizou, também, as nomenclaturas científica e vulgar, utilizadas pela FDA para designar os atuns (QUADRO 7), em razão da existência de inúmeros nomes científicos comuns, atualmente não mais em uso. Notou, como já o havia feito a Comissão designada pela FAO (1976), a exclusão das espécies pertencentes ao gênero Auxis: A. lazard e A. rochei, limitando sua utilização na elaboração de enlatados. Indicou que vários bonitos do gênero Sarda, quando enlatados, assemelham-se ao atum, tanto na aparência como no sabor, mas precisam ser vendidos nos EUA como bonitos, enquanto em outros países, como no Canadá, são comercializados como atuns e rotulados "tuna

QUADRO 6 - Atuns, segundo definição do "U.S. Food and Drug Administration" (1964 e 1967).

Nomenclatura científica		Nomenclatura vulgar	
Uso corrente (a)	Uso FDA	Uso corrente (a)	Uso FDA
	<u>Thunnus thynnus</u>		Bluefin Tuna
<u>Thunnus thynnus</u>		Northern Bluefin Tuna	
	<u>Thunnus orientalis</u>		Oriental Tuna
<u>Thunnus maccoyii</u>	<u>Thunnus maccoyii</u>	Southern Bluefin Tuna	Southern Bluefin Tuna
<u>Thunnus alalunga</u>	<u>Thunnus gerro</u>	Albacore	Albacore
<u>Thunnus atlanticus</u>	<u>Thunnus atlanticus</u>	Blackfin Tuna	Blackfin Tuna
<u>Thunnus obesus</u>	<u>Parathunnus mebachi</u>	Bigeye Tuna	Big-eyed Tuna
<u>Thunnus albacares</u>	<u>Neothunnus macropterus</u>	Yellowfin Tuna	Yellowfin Tuna
<u>Thunnus tongoil</u>	<u>Neothunnus rarus</u>	Longtail Tuna	Northern Bluefin Tuna
<u>Katsuwonus pelamis</u>	<u>Katsuwonus pelamis</u>	Skipjack Tuna	Skipjack
<u>Euthynnus affinis</u>	<u>Euthynnus yaito</u>	Kawakawa	Kawakawa
<u>Euthynnus alletteratus</u>	<u>Euthynnus alletteratus</u>	Little Tunny	Little Tunny
<u>Euthynnus lineatus</u>	<u>Euthynnus lineatus</u>	Black Skipjack	Little Tunny

(a) Atualização apresentada por KLANE (1977).

QUADRO 7 - Atuns, segundo COLLETTE (1978), com nomenclatura utilizada pela Comissão do "Codex Alimentarius" (FAO/WHO, 1977), KLAWE (1977), e MIYAKE & HAYASI (1978)*.

NOMENCLATURA CIENTÍFICA		
COLLETTE e MIYAKE e HAYASI	KLAWE	FAO/WHO
<u>Thunnus thynnus thynnus</u> LINNAEUS	<u>Thunnus thynnus</u>	<u>Thunnus thynnus thynnus</u> <u>Thunnus thynnus orientalis</u>
<u>Thunnus maccoyii</u> CASTELHAU	<u>Thunnus maccoyii</u>	<u>Thunnus thynnus maccoyii</u>
<u>Thunnus alalunga</u> BONNATERRA	<u>Thunnus alalunga</u>	<u>Thunnus alalunga</u>
<u>Thunnus atlanticus</u> LESSON	<u>Thunnus atlanticus</u>	<u>Thunnus atlanticus</u>
<u>Thunnus obesus</u> LOVE	<u>Thunnus obesus</u>	<u>Thunnus obesus</u>
<u>Thunnus albacares</u> BONNATERRA	<u>Thunnus albacares</u>	<u>Thunnus albacares</u>
<u>Thunnus tonggol</u> BECKER	<u>Thunnus tonggol</u>	<u>Thunnus tonggol</u>
<u>Katsuwonus pelamis</u> LINNAEUS	<u>Katsuwonus pelamis</u>	<u>Euthynnus pelamis</u> Sin. <u>Katsuwonus pelamis</u>
<u>Euthynnus affinis</u> CANTOR	<u>Euthynnus affinis</u>	<u>Euthynnus affinis</u>
<u>Euthynnus alletteratus</u> RAPINESQUE	<u>Euthynnus alletteratus</u>	<u>Euthynnus alletteratus</u>
<u>Euthynnus lineatus</u> KISHINOUGE	<u>Euthynnus lineatus</u>	<u>Euthynnus lineatus</u>

* = em ANTUNES (1981)

** ICCAT = Comissão Internacional para a Conservação do Atum no Atlântico.

continua...

QUADRO 7 - continuação.

NOMENCLATURA VULGAR					
COLLETTE	FAO	USA	ICCAT**	Proposta por KLAWE	Brasil
Atlantic Bluefin Tuna	Bluefin Tuna Northern Atlantic	Bluefin Tuna	Bluefin Tuna	Northern Bluefin Tuna	Atum
Southern Bluefin Tuna	Southern Bluefin Tuna	Southern Bluefin Tuna	Southern Bluefin Tuna	Southern Bluefin Tuna	
Albacore	Albacore	Albacore	Albacore	Albacore	Albacora Branca
Blackfin Tuna	Blackfin Tuna	Blackfin Tuna	Blackfin Tuna	Blackfin Tuna	Albacorinha
Bigeyed Tuna	Big-eyed Tuna	Bigeyed Tuna	Bigeyed Tuna	Bigeyed Tuna	Albacora Bandolim
Yellowfin Tuna		Yellowfin Tuna	Yellowfin Tuna	Yellowfin Tuna	Albacora-de-lage
Longtail Tuna				Longtail Tuna	
Skipjack	Skipjack Tuna	Skipjack Tuna	Skipjack	Skipjack Tuna	Bonito-de-barriga- listrada
		Little Tuna		Kawakawa	
	Atlantic Little Tuna	Little Tunny	Atlantic Little Tuna	Little Tunny	Bonito Pintado
		Black Skipjack		Black Skipjack	

(bonito)". Isto foi apresentado, não como crítica à FDA, mas, apenas, a realidade de um fato, havendo necessidade de que os termos e palavras sejam definidos com exatidão, para não acarretar em interpretação dúbio, atendendo à necessidade do controle da qualidade. A utilização de diferentes nomenclaturas vulgares para designar o mesmo peixe em diferentes idiomas, aparece no QUADRO 5. Se compararmos a atualização proposta por KLAWE (1977), para designar atuns (QUADRO 6), com a revisão efetuada por COLLETTE (1963), com a utilizada pela Comissão Internacional para a Conservação do Atum no Atlântico, ICCAT (1978), MIYAKE & HAYASI (1978), verificaremos a manutenção de subespécies para a espécie Thunnus thynnus.

2.2.3 - Nomenclatura brasileira para escombrídeos

Observa-se que a legislação atualmente empregada no Brasil pelo Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Animal (DIPOA), atual SIPA - Secretaria de Inspeção de Produto Animal do Ministério da Agricultura, é totalmente omissa na questão da nomenclatura para escombrídeos. Não existe especificação quanto às espécies que podem ser enlatadas como atum, tampouco às que devem receber rotulagem de bonito. A nomenclatura destes peixes precisa acompanhar os padrões de enlatados e a comercialização de congelados para o mercado externo. No último, o certificado de exportação incluirá a nomenclatura adotada

no país importador, ocorrendo ampla variação, dependendo do idioma, país e instituições.

Segundo ANTUNES (1984), a terminologia utilizada no Brasil para designar as espécies A. thazard, E. alletteratus e K. pelamis inclui a palavra bonito; respectivamente, bonito-cachorro, bonito-pintado e bonito-de-barriga-listrada. Por outro lado, S. sarda é denominada serrinha ou sarda (QUADRO 5). Nos três primeiros casos, a denominação utilizada parece ter sofrido influência japonesa, exercida na pesca do país, principalmente na captura dos atuns. Esta influência se iniciou em 1958 por barcos japoneses, que passaram a operar e descarregar na região Nordeste, sendo a atual frota de atuneiros nacionais integrada, principalmente, por japoneses e coreanos naturalizados ou seus descendentes (ANTUNES, 1984). MATSUURA et alii (1978) e ANTUNES et alii (1981), utilizam a terminologia comumente empregada no país, havendo necessidade do estabelecimento da mesma, com base na posição sistemática destes peixes, como proposto por COLLETTE (1978), visando à sua adequação a padrões a serem incluídos na legislação local (ANTUNES, 1984).

2.2.4 - Industrialização e comercialização brasileira de atuns e bonitos

2.2.4.1 - Disponibilidade de atuns e bonitos no litoral brasileiro

LAEVASTU & ROSA, (1963), observaram que os atuns Thunnus albacares (Bonnaterre), T. alalunga (Bonnaterre) e T. obesus (Lowe), geralmente ocorrem em águas abertas. Mostraram, também, em 1963, com base nas condições ambientais e informações de pesca, a existência esporádica de K. pelamis ao longo das costas do Brasil, e ainda, ocorrência e distribuição regulares de Sarda sarda, desde a Argentina até a parte norte da costa Atlântica.

Segundo ANTUNES (1984), o T. alalunga foi completamente explorado nos três oceanos e sua produção não deverá aumentar. As espécies T. albacares e T. obesus aparecem próximas da exploração máxima, enquanto o T. thynnus está em completa ou sobre-exploração nos Oceanos Pacífico e Atlântico. O T. maccoyii foi sobre-explorado e como consequência, houve um declínio nas capturas. Deste grupo, a única opção é K. pelamis, justamente o que é pescado em maior quantidade nos três oceanos.

K. pelamis não tem seu estoque estimado, embora ocupe o primeiro lugar no desembarque mundial de atuns, representando importante atividade pesqueira em todo mundo.

As estimativas existentes são, no máximo, preliminares (FAO, 1978).

No Brasil, este novo tipo de pesca foi responsável por seis vezes o aumento na produção de 1979, em relação à do ano anterior, concorrendo com ampliação de 300 vezes no primeiro trimestre de 1980, em se comparando com igual período de 1979 (FARIA & AMORIM, 1980). Esta tendência continuou, proporcionando 3.001.074 kg de K. pelamis no primeiro semestre de 1980 (QUADRO 8), contribuindo com 93,39% da produção de atuns e correlatos desembarcados no Rio de Janeiro (ARAGÃO & LIMA, 1980). A situação abriu nova perspectiva para a indústria pesqueira nacional, a nível de comercialização interna e principalmente, para exportação (QUADROS 8 e 9).

ANTUNES (1984) e AASEN & CASTELLO (1968), mencionaram a área de desova de S. sarda na plataforma continental, entre a costa sul do Uruguai e Rio Grande do Sul, Brasil. Por sua vez, CASTELLO & GAGLIARDI (1969), mostraram a presença de peixes desovados em águas argentinas, evidenciando que esta ocorre antes da entrada em águas brasileiras, provavelmente nos meses de novembro e janeiro. Nota-se, entretanto, que apesar das evidências, existe pouca pesca organizada no Brasil voltada a seu aproveitamento industrial, principalmente de enlatados (ANTUNES, 1984).

QUADRO 8 - Variação dos desembarques de atuns e afins no Rio de Janeiro, entre 1976 e 1985*.

Ano	Meses (número)	Quantidade (kg) total	K. pelamis (kg)
1976	12	224 578	...
1977	12	281 232	...
1978	12	384 678	...
1979	12	2 345 391	...
1980	6	3 213 550	3 001 074
1985	12	> 10 000 000	...

... = dados não disponíveis

* Segundo ANTUNES (1984); SANTOS (1986).

QUADRO 9 - Exportação de atuns realizada pela Companhia Nacional de Frigoríficos (CONFRIO) em 1980*.

Peixe exportado	Peso (t)	Valor (US\$/t)	Mercado
Skipjack 1 (<u>K. pelamis</u>) 2	126 196	970,00	USA, Argentina, Portugal e Porto Rico
Atum lage 1	72 175	1 290,00	França
Albacora branca 1 (<u>I. alalunga</u>) 2	9.402	1 500,00	Argentina
Yellowfin 1 (<u>I. albacares</u>) 2	10.653	1 400,00	Argentina

* Segundo ANTUNES (1984).

(1) denominação recebida

(2) nomenclatura científica estabelecida com base na informação recebida (1)

ZAVALA-CAHIN (1978 e 1979), considera E. alletteratus, bonito pintado, uma das espécies de "bonito" mais abundantes no Brasil, representando grande potencial, porém com captura ocasional. Esta se dá de novembro a fevereiro, junto à zona litorânea das regiões Sudeste e Sul do país. Nas regiões Nordeste e Norte sua pesca ocorre de julho a setembro.

E. alletteratus possui baixo valor comercial no estado de São Paulo, ocasionando grandes estragos quando capturados por traineiras empregadas na pesca da sardinha. Por esta razão, são amplamente evitados pelos pescadores (ANTUNES, 1984).

A produção desta espécie é relacionada em publicações oficiais, como as do Grupo Permanente de Estudos sobre Atuns e Afins (ARAGÃO & LIMA, 1980), com dados referentes às capturas no Ceará e Rio Grande do Norte durante o período de 1976/79.

2.2.4.2 - Comercialização de atuns e bonitos enlatados importados

O pescado enlatado consumido no Brasil provém principalmente de importações do Peru e Equador, elaborados principalmente com espécies pertencentes do gênero Sarda: S. chiliensis e S. velox (ANTUNES, 1984). S. chiliensis está distribuída ao longo da costa sul-americana do

Pacífico, enquanto S. velox vive, de preferência, nas águas quentes do Peru e Equador. Em menor proporção são importados produtos de T. albacares e K. pelamis que, segundo ANCIETA (1963), são também abundantes nessas águas. Provavelmente outras espécies são enlatadas na forma "desmenusada" e comercializadas no Brasil sob o nome de bonito ralado (CONTRERAS & PEZOA, 1985).

Os enlatados importados pelo Brasil representam o principal aproveitamento da produção pesqueira de países do Oceano Pacífico, que têm ampliado seus embarques, resultando num acréscimo de produto industrializado (YOSHIDA, 1980). Esta industrialização se dá na forma de "filetes (solid pack)", "trozos (chunk)", "piezas pequenas (flakes)", e "desmenusado (grated)". A forma "solido" é mais comumente comercializada para "atuns", sendo que "bonitos" são geralmente encontrados na forma "desmenusada".

2.3 - Critérios de identificação de conservas enlatadas de atuns e bonitos

2.3.1 - Diagramas eletroforéticos das proteínas de peixes como elementos para identificação de espécies "in natura" e processadas

Diversos procedimentos têm sido publicados nos últimos anos para identificar espécies de peixes mediante diagramas

das proteínas separadas por eletroforese. Inicialmente foi usado papel, gel de amido ou acetato de celulose como suporte para, finalmente, adotar-se, unanimemente, o suporte de gel de poliacrilamida (TSUYUKI et alii, 1966; COWIE, 1968 e MACKIE, 1969). As primeiras aplicações apenas analisavam as proteínas sarcoplasmáticas (solúveis em água) o que permitiu detectar fraudes na comercialização de espécies cruas resfriadas ou congeladas.

MACKIE (1972), desenvolveu um método para examinar carne de peixe cozida (100°C) conseguindo solubilizar os agregados de proteínas desnaturadas empregando uréia 6M. Em trabalhos posteriores, o próprio autor aperfeiçoou técnicas para estabelecer as diferenças entre os diagramas das proteínas do peixe cru e após cozimento, concluindo que, nos peixes cozidos, os esquemas eletroforéticos em gel de poliacrilamida mostravam três ou quatro zonas características, que migravam na frente da banda mais intensa da sub-unidade de tropomiosina a qual servia de referência, pois aparecia em todos os peixes com muita intensidade. Quando as espécies eram muito diferentes, não havia dificuldade na identificação, porém em peixes de relação genética próxima (bacalhau, "haddock" e "whiting") era difícil concluir de qual espécie se tratava, particularmente se o peixe tivesse sido fervido duas vezes ou por períodos acima de 30 minutos. O uso da focalização isoelétrica não facilitou a identificação pois a zona útil para diferenciação não apresentou bandas novas.

Num trabalho mais recente (HACKIE, 1980), o autor recomenda para situações como a mencionada, preparar fragmentos peptídicos da carne cozida através da reação com brometo de cianogênio em ácido fórmico a 80°C por 24 horas. Este tratamento causa a quebra das proteínas nos resíduos de metionina produzindo vários peptídeos solúveis em água. A extração e purificação destes peptídeos é feita por diálise contra água destilada por 24 horas, resultando num extrato que pode ser então analisado por eletroforese em gel de poliacrilamida ou por focalização isoeletrica. O autor comenta que o diagrama dos peptídeos do peixe cru é semelhante ao do peixe cozido, portanto, se no peixe cru existiam diferenças, estas persistiriam no material cozido.

Um dos primeiros trabalhos sobre o peixe enlatado é de HACKIE & TAYLOR (1972). Nele é mencionada a técnica de preparo de peptídeos com brometo de cianogênio que foi aperfeiçoada posteriormente pelo próprio HACKIE em 1980. Destes trabalhos pode-se concluir que, quando as proteínas estão severamente desnaturadas (caso de enlatados), a eletroforese convencional dos peptídeos não é um método efetivo, pois os diagramas mostram as bandas contra um fundo contínuo (típico de proteínas aquecidas) que não permite nenhuma conclusão. Já usando focalização isoeletrica é obtida uma melhora importante tanto no número de bandas quanto na sua discriminação. Existe porém, um número excessivo de componentes agrupados de forma maciça nas zonas anódica e catódica. Apenas a zona central contém bandas isoladas factíveis de uso como critério de

identificação.

O diagrama eletroforético do peixe enlatado se parece pouco com o diagrama do peixe cru ou com o do peixe cozido a 100°C. Pelo contrário, estes últimos apresentam semelhança entre si.

No Brasil, LEVY et alii (1987) tem desenvolvido pesquisas a fim de diferenciar atuns de bonitos através de separação das proteínas por focalização isoeletrica. Os autores tem conseguido com peixes crus e cozidos estabelecer certas diferenças nos esquemas densitométricos. Com peixes enlatados, as pesquisas estão ainda em andamento.

Desta breve revisão pode-se concluir que ainda existem dificuldades para que o método de eletroforese em gel de poliacrilamida ou por focalização isoeletrica aplicado em amostras de peixes enlatados, venha a ter o mesmo sucesso conseguido com peixe cru há duas décadas. A questão se torna mais interessante se considerarmos a necessidade, principalmente para os órgãos de controle e fiscalização de produtos industrializados, de métodos simples e baratos.

2.3.2 - Substâncias nitrogenadas não-protéicas (NMP)

Parece-nos importante salientar que as substâncias nitrogenadas não-protéicas não tem sido até o presente, utilizadas sistematicamente como critério de identificação

das espécies. No entanto, o conhecimento atual dos diversos compostos é bastante extenso, podendo ser dito que quase 90% do material nitrogenado não-protéico já está identificado na maioria das espécies de interesse comercial. As informações se referem aos produtos "in natura", sendo praticamente inexistentes para produtos enlatados. Porém, por se tratarem de compostos de baixo peso molecular, é de se esperar que elas sejam pouco afetadas pelo processamento térmico.

Os compostos nitrogenados não-protéicos (NNP) tem-se revelado tradicionalmente importantes na avaliação de qualidade dos pescados pois, o teor das diferentes substâncias que compõem este grupo, determina as características de sabor, odor e grau de vulnerabilidade à ação dos microrganismos (ZAITSEV et alii, 1969).

Face a que as experiências relatadas no presente trabalho utilizam extratos de material nitrogenado não-protéico, serão abordados com mais detalhes os componentes mais interessantes e melhor conhecidos.

Os compostos nitrogenados não-protéicos estão dissolvidos nas células e no fluido intercelular. São compostos de fácil extração com água (ZAITSEV et alii, 1969). A fração de NNP constitui-se em cerca de 9,2% a 18,3% do nitrogênio total dos teleosteos e de 33% a 36% dos elasmobrânquios. Os NNP constituem de um terço à metade do nitrogênio solúvel total dos teleosteos e cerca de três

quartos no caso dos elasmobrânquios (JACQUOT, 1961; HASHINOTO & OKAICHI, 1957).

Os componentes desta fração podem ser agrupados da seguinte maneira (SIHIDU, 1961; JACQUOT, 1961): a) bases voláteis: amônia e mono, di e trimetilamina, todos de pouco significado no músculo vivo, mas bastante importantes durante a conservação do pescado; b) bases de trimetilamônio: óxido de trimetilamina e betainas; c) derivados guanidínicos: creatina e arginina; d) derivados imidazólicos: histidina, carnosina e anserina; e) outros: uréia, aminoácidos e derivados purínicos.

O QUADRO 10 apresenta um conjunto de dados analíticos selecionados de informações coletadas por KONUSU & YAMAGUCHI (1982). O quadro foi preparado apenas com peixes escombrídeos e afins para se apreciar até onde algumas destas determinações poderiam ter utilidade para estudos de identificação de espécies através de compostos nitrogenados não-protéicos. As determinações do teor de NNP global mostram que, nos tunídeos típicos e no *K. pelamis*, os valores tendem a ser altos, excedendo 600 mg NNP/100 g. Já nos peixes não tunídeos, como cavalas, os valores ficam abaixo deste valor (cerca de 500 mg NNP/100 g). Certamente estes dados são insuficientes para se deduzir qualquer comportamento regular das espécies, mais ainda considerando-se que se tratam de dados de peixes "in natura". No entanto, estas pequenas diferenças associadas com diferenças mais profundas nos teores de histidina (H),

anserina (A) e carnosina (C), abrem uma porta para focalizar-se o problema de identificação de espécies através de um novo ângulo.

A determinação de histidina livre permitiria diferenciar-se K. pelamis de E. affinis, de T. japonicus e de outras cavalas comuns (QUADRO 10).

Os peixes de carne escura contêm muito mais histidina livre que os de carne branca. Com poucas exceções, estes últimos tem quantidades que vão desde 0,1 a 0,7% do NNP (SIMIDU, 1961; KIMATA, 1961). A histidina concentra-se nestes peixes na banda lateral escura, porém nos tunídeos, este aminoácido é mais concentrado no músculo claro. Na zona escura os peixes podem ter entre 200 e 400 mg de histidina por 100 g de carne (ITO, 1957; LUCKTON & OLCOTT, 1958; HIBIKI & SIMIDU, 1959). Este valor é bem menor que os dados para tunídeos relatados no QUADRO 10. Ainda de acordo com o mesmo quadro, a determinação de creatina + creatinina (Crt + Crn) não teria muito interesse como elemento de identificação de peixes taxonomicamente próximos (escombrídeos).

A creatina existe em taxas elevadas nas espécies de movimentação rápida (atuns, bonitos, arenques) e em taxas mais baixas nos peixes de carne branca e de hábitos sedentários (linguado, pescada, merluza). IKEDA (1980), relata que a creatina encontra-se em quantidades entre 160 e 720 mg/100 g, sendo mais concentrada nos músculos claros.

QUADRO 10 - Teores de nitrogênio não-protéico (NNP), creatina + creatinina (Crt + Crn), histidina livre (H), anserina (A) e carnosina (C) em escombrídeos e espécies afins. Valores em mg/100 g*.

Nomenclatura			NNP	Crt + Crn	H	A	C
Científica	Vulgar						
	Inglês	Português					
<u>Auxis thazard</u>	Frigate Mackerel	Bonito cachorro	---	213	1460	387	144,0
<u>Euthynnus affinis</u>	Little Tuna	Bonito	---	281	1090	72	-
<u>Thunnus albacares</u>	Yellowfin Tuna	Albacora-de-laje	614	372	1220	1090	9,5
<u>Katsuwonus pelamis</u>	Skipjack Tuna	Bonito de barriga-listrada	802	337	1340	559	252,0
<u>Thunnus obesus</u>	Bigeye Tuna	Albacora bandolim	652	435	745	1590	0,2
<u>Thunnus alalunga</u>	Albacore	Albacora	---	---	---	1570	-
<u>Thunnus maccoyii</u>	Southern Bluefin Tuna	Atum	---	312	667	735	-
<u>Scomber japonicus</u>	Chub Mackerel	Cavala	524	475**	676	---	---
<u>Xiphias gladius</u>	Swordfish	Peixe espada	564	369	831	370	13,0
<u>Makaira mazara</u>	Black Marlin	Marlin negro	---	243	763	867	52,3
<u>Trachurus japonicus</u>	Horse Mackerel	Cavala	423	488**	289	2,6	-

* segundo KONOSU & YAMAGUSHI (1982)

** valor sd de creatina

--- valor não disponível

- valor não detectado

SAKAGUCHI et alii (1982), relatou que o "yellowtail" (Seriola lalandi) tem 528 mg/100 g na carne clara e apenas 166 mg/100 g na carne escura. Segundo os mesmos autores, a creatina representa entre 21 a 29% do NNP. Nos crustáceos, não tem sido detectada creatina (JACQUOT, 1961).

Além da histidina, os peixes apresentam quantidades elevadas de taurina, beta-alanina e 1-metil-histidina. (SAINCLIVIER, 1983). A taurina existe livre. Entretanto, os outros dois aminoácidos fazem parte de um dipeptídeo típico muscular: a anserina. A beta-alanina com a histidina forma o dipeptídeo carnosina (KRZECZKOWSKY, 1974). A concentração de anserina é muito alta nos atuns típicos (Thunnus albacares, T. obesus, T. alalunga e T. maccoyii) ficando acima de 1 g/100 g. Entretanto, nos "atuns menos típicos" (K. pelamis e A. thazard), o teor de anserina chega apenas a um máximo de 0,5 g/100 g.

A carnosina existe em quantidades menores que a anserina e, aparentemente, em razão inversa. Assim, K. pelamis e A. thazard contêm quase cem vezes mais carnosina que os atuns típicos.

Segundo SHEWAN & JONES (1957), o músculo fresco de bacalhau contém entre 70 e 75 mg/100 g de aminoácidos livres. Este valor representa menos de 10% do NNP do músculo deste peixe. Em contraste, no "yellowtail" (um peixe de carne escura), os aminoácidos livres perfazem em torno de 60% de NNP (SAKAGUCHI et alii, 1982). A

histidina, segundo o mesmo autor, é o aminoácido livre mais importante neste último (1,160 mg/100 g), contribuindo sozinha com 53% do NNP.

Os outros aminoácidos participam dos compostos NNP em quantidades pequenas. JONES, citado por SHEWAN & JONES (1957), relata que o teor de lisina livre do bacalhau é sazonal, variando de 13 mg no inverno para 0 mg na primavera. A maior parte dos aminoácidos livres ocorre entre 0 mg e 30 mg/100 g e, devido à grande variabilidade, estes compostos teriam pouca utilidade como elementos de identidade biológica.

No grupo das bases nitrogenadas estão os componentes voláteis, que podem auxiliar na caracterização das mudanças químicas do pescado durante a deterioração. Ao longo da estocagem em gelo, o teor das bases nitrogenadas voláteis aumenta progressivamente em função de processos enzimáticos e microbianos, sendo este grupo de substâncias, portanto, considerado útil como indicador de estado de frescor do pescado (SHEWAN & JONES, 1957), e com aplicações para pescado salgado e conservas não enlatadas (LUPIN & TRUCCO, 1978).

O teor de bases nitrogenadas voláteis (BV) em músculos de pescado fresco, logo após a morte, em geral não excede ao valor de 15 a 20 mg de nitrogênio por 100 g de músculo. O principal componente deste grupo é a amônia (95%), principalmente no que se refere aos peixes de água-doce

(ZAITSEV et alii, 1969).

Os processos que envolvem aquecimento (coção, esterilização, etc.) causam um notável aumento das bases voláteis. Portanto, nas determinações de peixes enlatados, é comum encontrar-se valores de BV entre 40 e 60 mg/100 g. BERAQUET et alii (1985) relatam que os teores de bases voláteis de sardinhas esterilizadas em bolsas esterilizáveis ($F_0 = 6,0$) ficaram entre 40-47 mg/100 g, e que estes valores não tiveram correlação clara com o estado de frescor das sardinhas usadas no processamento, que apresentaram teores entre 21 e 30 mg/100 g. Neste caso, o aumento das BV não representa fenômenos deteriorativos, senão condições do processamento e/ou susceptibilidade da matéria-prima para liberar amônia (CONTRERAS, 1984).

O aparecimento de substâncias básicas diferentes da amônia pode ocorrer pela degradação dos aminoácidos, dos nucleotídeos ou de outras substâncias típicas do músculo.

Como visto, os dados mostram que, na maioria das espécies de peixes marinhos, as bases voláteis consistem, principalmente, de NH_3 e TMA. Em diversas espécies, tais como os gadídeos (bacalhau, "haddock") e espécies relacionadas (merluzas) é produzido também um certo teor de dimetilamina (DMA). Contudo, a monometilamina (MMA) nunca ocorre, a não ser em pequenas quantidades (IKEDA, 1980).

A contribuição das aminas de cadeia mais longa teria uma importância relativa na basicidade total, pois elas aparecem nos últimos estágios de decomposição, quando os peixes são rejeitados pelos critérios da avaliação sensorial (SAINCLIVIER, 1983; COBB et alii, 1976).

As aminas simples, trimetilamina (TMA) e dimetilamina (DMA), provêm da mesma fonte, o óxido de trimetilamina (TMA-O), um composto que contribui com 1 a 7% do NNP (MURATA et alii, 1980). SOUDAN (1983) relata que o atum contém apenas entre 0,1 e 2 mg de TMA-O/100 g. Entretanto, em peixes cartilaginosos (cações, arraias), o TMA-O pode atingir 1500 mg/100 g. Segundo IKEDA (1980), o TMA-O provavelmente se forma da colina e das betainas, que são bases de amônia quaternária abundantes nos fluidos celulares dos pescados. O mesmo autor menciona que o TMA-O, com raras exceções, não se encontra no fitoplâncton. SIHIDU (1961) postula, para o TMA-O, um papel de regulador da pressão osmótica semelhante ao papel que teria a uréia nos peixes cartilaginosos já que, tanto o TMA-O como a uréia existem em taxas muito mais elevadas nos peixes elasmobrânquios do que nos teleosteos.

Segundo YAMADA & AMANO (1965) e YAMADA & HARADA (1969), a distribuição muscular do TMA-O é homogênea pelas partes do corpo de atuns considerados industrialmente adequados (sem coloração esverdeada). A determinação do teor de TMA-O é apresentada por DYER (1945). BYSTEDT et alii (1959) modificaram o método de redução de TMA-O a TMA

utilizando cloreto de titânio.

O QUADRO 11 reúne uma série de dados sobre o teor de TMA-O em tunídeos e peixes relacionados, dados estes extraídos da coletânea apresentada por HEBARD et alii (1982). Deste quadro se deduz que a determinação de TMA-O oferece boas perspectivas para identificação de K. pelamis, T. thynnus e A. thazard, que apresentam valores extremamente baixos. Os peixes não tunídeos apresentam valores altos de TMA-O (QUADRO 11).

A formação de TMA ocorre por ação dos microrganismos redutase positiva e por enzimas dos próprios tecidos sobre o TMA-O. A primeira via é muito mais importante. A DMA se forma só em algumas famílias de peixes (gadídeos). A FIGURA 3 mostra as equações de formação da TMA e DMA, coletadas por CONTRERAS (1984).

No músculo de pescados frescos, os níveis TMA são geralmente muito menores que os de TMA-O. A TMA produzida a partir do TMA-O através de ação bacteriana, é maior que a TMA obtida pela ação dos enzimas celulares naturalmente presentes (IKEDA, 1980).

A redução não enzimática do TMA-O a TMA ocorre na presença de certos catalizadores ou devido ao aquecimento necessário para o processamento térmico de pescados enlatados (TOKUNAGA, 1975). BERAQUET et alii (1985) observaram também a inexistência de TMA-O após

QUADRO 11 - Teores de óxido de trimetilamina (TMA) (em $\mu\text{mol TMAO}/100 \text{ g}$ e $\text{mg N-TMAO}/100 \text{ g}$) relatados na literatura para escombrídeos e espécies afins*.

Científica	Vulgar		$\mu\text{mol TMAO}/100 \text{ g}$	$\text{mg N-TMAO}/100 \text{ g}$
	Ingles	Portugues		
<u>Auxis thazard</u>	Frigate Mackerel	Bonito cachorro	53,33 - 280,00	0,75 - 3,92
<u>Katsuwonus pelamis</u>	Skipjack Tuna	Bonito de barriga-listrada	35,71 - 214,29	1,90 - 3,00
<u>Scomber japonicus</u>	Chub Mackerel	Cavala (1)	133,33 - 3240,00	1,87 - 45,36
<u>Scomber scombrus</u>	Mackerel	Cavala (1)	2928,57 - 3857,14	41,00 - 54,00
<u>Thunnus alalunga</u>	Albacore	Albacora	64,29 - 440,00	0,90 - 6,16
<u>Thunnus albacares</u>	Yellowfin Tuna	Albacora-de-laje	142,86 - 1053,33	2,00 - 14,74
<u>Thunnus obesus</u>	Bigeye Tuna	Albacora bandolim	240,00 - 671,43	3,36 - 9,40
<u>Thunnus thynnus</u>	Bluefin Tuna	Atum	280,00 - 285,71	3,92 - 4,00
<u>Xiphias gladius</u>	Swordfish	Peixe espada	2214,19	30,99

* segundo HEBARD et alii (1982) (1) cavalinha, no Brasil

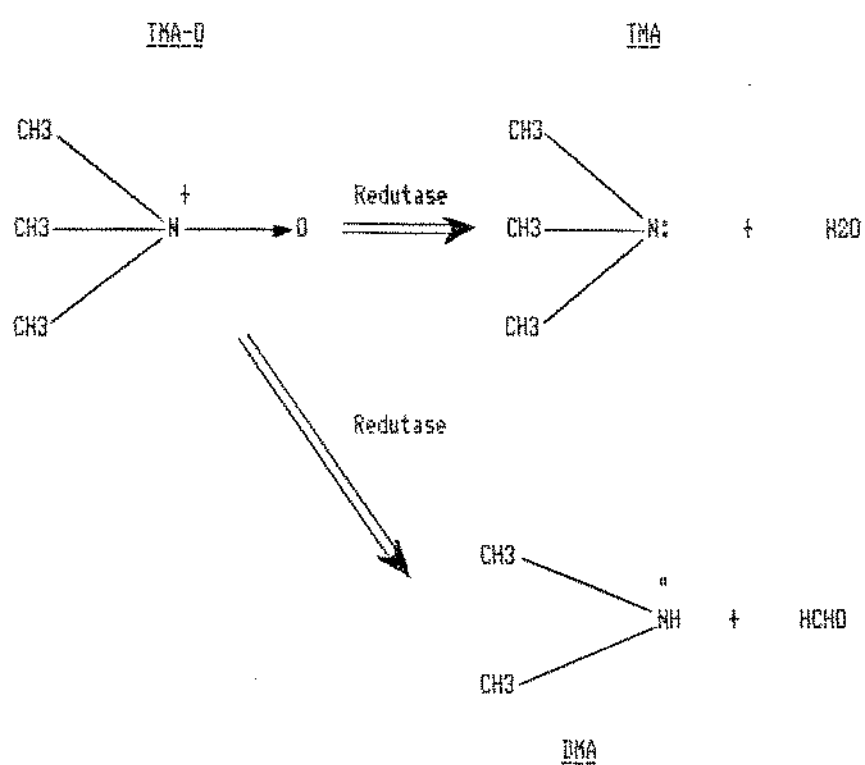


FIGURA 3 - Formação de TMA e DMA em pescados (coletado por CONTRERAS, 1984).

processamento térmico de sardinhas embaladas em óleo (116°C, $F_0 = 6,0$).

O método para estimar-se TMA no músculo de pescados torna-se, portanto, da maior importância, já que o Comitê do "Codex Alimentarius" recomenda a determinação de TMA como critério de avaliação objetiva de bacalhau destinado ao comércio internacional (SHEWAN & JONES, 1957).

Uma variedade de metodologias têm sido propostas para avaliar-se o teor de TMA em pescados. Em algumas, a TMA pode ser determinada mesmo na presença de NH_3 , DMA e MHA (IKEDA, 1980).

Há vários métodos rotineiros para determinação de TMA: destilação a vapor, micro-difusão, colorimétricos e cromatográficos e, inclusive, o método desenvolvido por MURRAY & BURT (1964), que exige, porém, equipamentos de alto custo, o que impede o seu uso rotineiro em laboratórios comerciais. O método de micro-difusão foi muito utilizado, porém suas desvantagens operacionais levaram a Torry Research Station, Aberdeen, Escócia, a introduzir em uso o método colorimétrico desenvolvido por RICHTER e modificado por DYER (1959). Muitas tentativas foram feitas para eliminar a fonte de interferência neste método (DYER, 1945; NONAKA et alii, 1967). Segundo o próprio DYER (1959), alguns compostos podem estar presentes em certas espécies de pescados e interferir na reação colorimétrica com picrato. Estes compostos seriam

principalmente as betainas e, em estágios mais avançados de decomposição, aminas de cadeias maiores tais como a histamina, tiramina e putrescina. Porém, segundo DYER & MOUNSEY (1945), DYER (1950) e MURRAY & GIBSON (1972), suas interferências seriam pequenas por serem aquo-solúveis e portanto insolúveis no tolueno usado como solvente ou, mesmo porque, seu aparecimento normalmente só se daria em estágios tão avançados da deterioração que sua importância prática seria desprezível (TOKAZAWA et alii, 1980). O método colorimétrico utiliza formaldeído em sua sequência, o que elimina a interferência das aminas de cadeias menores como a MHA principalmente. Alguma interferência nos resultados analíticos poderia advir da DMA, porém segundo DYER (1950), se detectada, tal interferência nunca ultrapassou, em concentrações equivalentes, 20% do valor obtido para TMA, e isso para as espécies em que a DMA poderia estar presente no extrato submetido à análise (gadídeos e espécies relacionadas).

Ainda segundo SHEWAN & JONES (1957) em concordância com HASHIMOTO & OKAICHI (1957), YAHADA & AHANO (1965) e YAHADA & HARADA (1969), o uso de solução aquosa de KOH a 45% torna insignificante a interferência do DMA nos valores obtidos colorimetricamente para TMA, principalmente para as espécies em que este teor é normalmente pequeno, mesmo que o pescado tenha sido estocado congelado.

Segundo TOKAZAWA et alii (1980), uma menor influência pelo uso de KOH na reação colorimétrica de determinações do teor de THA, se deve ao fato da formação do complexo bis-(alquilamino)-metano, na presença de grande excesso de Ions OH através de uma reação da DMA com o formaldeído e originando metilolamina, seguindo-se uma reação posterior desta metilolamina com DMA, evitando-se assim a reação com ácido picrico.

2.3.3 - Classificação de conservas enlatadas de atuns e bonitos pela cor do produto

Organizações internacionais como a "Food and Agriculture Organization" (FAO) e a "World Health Organization" (WHO), trabalhando na Comissão do "Codex Alimentarius", estudaram esta questão, publicando, em 1975, recomendações internacionais para enlatamento de atum e bonito, em salmoura e óleo. Esta ação conjunta procura, além de proteger a saúde do consumidor, assegurar práticas adequadas para o comércio de alimentos e coordenação de todos os padrões, submetendo-os à aceitação dos governos e eventual publicação regional ou internacional. A Comissão do "Codex Alimentarius", além de relacionar as espécies de peixes a serem enlatadas como atuns e bonitos (QUADRO 3), indicou que o nome do produto deverá ser "atum", "bonito" ou "bonito-atum", usados de acordo com as leis do País no qual o mesmo será vendido de maneira que não engane o consumidor. Observa, em concordância com a "Food and Drug

Administration" (FDA), que o nome da conserva poderá ser qualificada ou acompanhada por um termo descritivo da cor do produto, desde que o termo "white" seja usado para conservas elaboradas com peixes da espécie Thunnus alalunga e as designações "light", "dark" e "blended" sejam utilizadas de acordo com alguma regra do País, no qual o produto será vendido.

A "Food and Drug Administration" define a coloração dos enlatados de atum, comparando-os visualmente com padrões e expressando-os em unidades Munsell (QUADRO 12):

Branco (White) : Limitado a espécie T. alalunga, não mais escuro que o valor 6,3 Munsell;

Claro (Light) : Qualquer espécie de atum, porém não mais escuro que o valor 5,3 Munsell;

Escuro (Dark) : Todos os atuns mais escuros que o valor 5,3 Munsell;

Mistura (Blended) : Mistura de atuns em pedaços, dos quais pelo menos 20% em peso atingem os padrões de cor branco ou claro, com restante dentro da categoria de conserva com cor escura.

As determinações das cores são especificadas no parágrafo "g" destes padrões (FDA, 1964), com indicações padronizadas para o preparo das amostras e análises por

QUADRO 12 - Padrões de identidade das conservas de atum, com base na determinação da cor proposta pela FDA (1967) e LITTLE (1969b)

Grupo (Número)	FDA (Valores MUNSELL)	LITTLE (Valores Y, sistema CIE)
I	$\geq 4,3$	$\geq 33,7$
II	6,2 a 5,3	33,6 a 23,7
III	$\leq 5,2$	$\leq 23,6$

comparações visuais. Em 1965, foi desenvolvido por BARRET et alii um método objetivo para elas estabelecendo as cores com auxílio de espectrofotômetro. Utilizaram a metodologia da FDA anteriormente aplicada para as determinações visuais, obtendo dados que foram convertidos ao sistema da Comissão Internacional de Iluminação (CIE) e expressos em valores Y (brilho ou "luminous reflectance"). Como resultado inicial, constataram que a permanência de exemplares de T. albacares, durante duas horas no convés do barco de pesca, não ocasiona efeito adverso nos valores Y. Comparando esta espécie com Katsuwonus pelamis, por meio de observações sensoriais e bioquímicas, verificaram diferenças de qualidade dependendo de fatores inerentes à espécie, considerando piores as conservas preparadas com K. pelamis. Estes autores notaram que o tipo de pesca, manuseio e estocagem utilizados, podem influir na qualidade do produto final (BARRET et alii, 1965).

Em 1969, um dos autores deste trabalho pioneiro, A. C. LITTLE, publicou três trabalhos básicos, estabelecendo as características de reflectância dos enlatados de atum. Verificou a correlação entre a determinação visual da cor, expressa em valores Munsell, medidos com comparadores óticos e os valores Y do sistema CIE (LITTLE, 1969a), FIGURA 4. Trabalhou com 42 amostras, obtendo um coeficiente de correlação altamente significativo ($r = 0,962$). A cor destes enlatados se obteria com a análise dos valores Y, observando que a determinação com aparelho detecta menores diferenças que os métodos sensoriais,

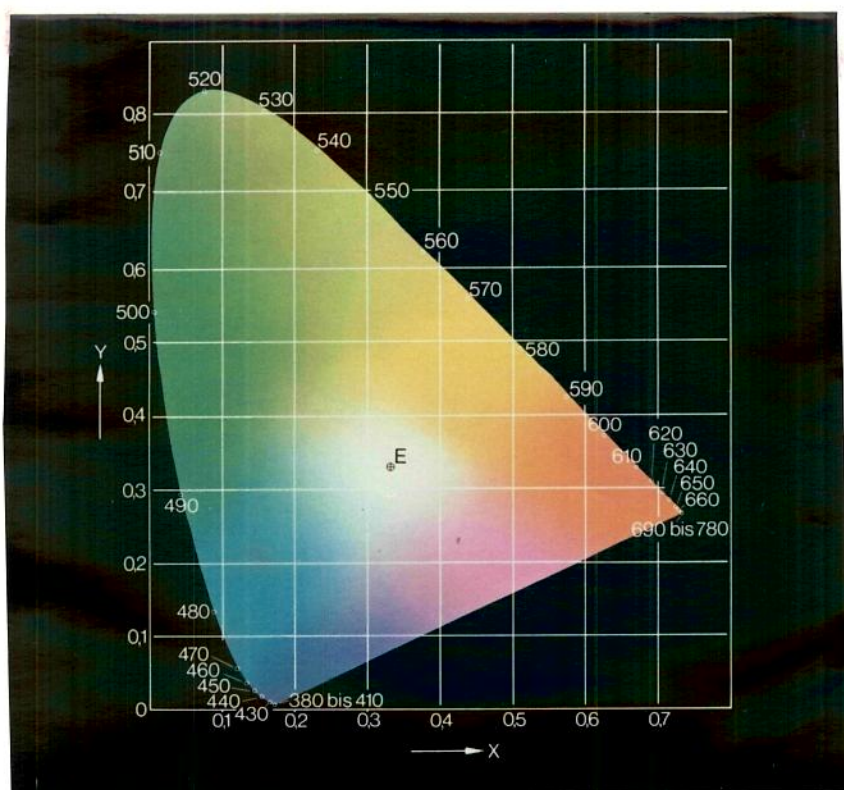


FIGURA 4 - Diagrama de cromaticidade, pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE), (LITTLE, 1969).

concorrendo para um aumento na velocidade de análise e favorecendo a aceitação fora dos EUA, pois o sistema CIE é reconhecido e aplicado internacionalmente, enquanto o Munsell é restrito a este país. Como desvantagem do novo método, temos as variações dos valores Y, quando determinados com diferentes aparelhos. O mesmo provou ser aplicável, porém pouco prático para as indústrias, podendo preparar, como alternativa, padrões com as variações de cor encontradas nos produtos comerciais.

LITTLE, no seu segundo trabalho (1969b), apresentou padrões de identidade das conservas de atum, com base nas determinações das cores pelo sistema Munsell e valores Y (QUADRO 12). Localizou as conservas de T. alalunga no grupo I; T. thynnus, T. albacares e K. pelamis no grupo II, enquanto as duas últimas espécies também deram origem a enlatados com carne escura, grupo III. Nesse trabalho, foi estudada a ação dos pigmentos existentes na carne enlatada, assim como a influência da sua redução por via química na cor destes produtos. ANTUNES (1984), localizou as conservas de K. pelamis e A. thazard como conservas de carne clara, e conservas de E. alletteratus como conservas de carne escura.

A sequência de conhecimentos foi ampliada no último trabalho da série de LITTLE (1969c), com a evidência de que estes pigmentos encontram-se em estágio intermediário de oxidação, contendo ferro-hemocrome a ferri-hemocrome, postulando:



Observou-se também, que os antioxidantes podem bloquear a sequência de oxidação do Fe^{++} (LITTLE, 1972).

KHAYAT (1973) e FRANCIS & CLYDESDALE (1971), observaram que o consumidor médio não discrimina entre os atributos bem definidos da qualidade dos enlatados de atum, como faz um especialista treinado, para integrar um painel de análise sensorial. Ele é influenciado por sua preferência, principalmente pela aparência, seguindo-se odor e sabor e, em terceira posição, pela textura do produto. Observaram que a cor é, provavelmente, o atributo mais importante na avaliação da aparência do atum enlatado. Infelizmente, a classificação destas conservas pela cor do produto final, ainda não foi incluída no Regulamento de Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal do Departamento Nacional de Inspeções de Produtos de Origem Animal (DIPOA), e Secretaria de Inspeção de Produto Animal (SIPA), do Ministério da Agricultura (ANTUNES, 1984).

3 - MATERIAIS E METODOS

3.1 - Material

3.1.1 - Matéria prima

A matéria prima utilizada neste trabalho constou de amostras comerciais de atum e bonito enlatados no Brasil (amostragens A e B, procedência Na), e amostras importadas do Chile, Equador e Peru (procedência Im). Como amostragem de referência (A*) foram utilizadas latas da espécie albacora-de-laje (Thunnus albacares) identificada e processada sob condições industriais de praxe (120°C / 70' para lata de 1/2 libra de peso bruto e dimensões 307 X 115) pela QUAKER - COQUEIRO ALIMENTOS LTDA., SÃO GONÇALO, RJ., a qual também forneceu conservas identificadas como cavala (Acanthocybium solandri e Scomberomorus cavalla) (amostragem C), serra (Scomberomorus maculatus) (amostragem R) e sardinha (Sardinella brasiliensis) (amostragem S), SUZUKI, 1983).

O número de amostras (n), a forma de preparação (sólido ou ralado), a época de industrialização (I ou V) e a procedência das mesmas (nacional ou importada) constam do QUADRO 13. Considerou-se como época de industrialização os períodos de abril a setembro (inverno no hemisfério sul) e outubro a março (verão no hemisfério sul), marcados

QUADRO 13 - Número de amostras em função da época de industrialização, preparação e procedência de conserva de atum (A), bonito (B), cavala (C), sardinha (R) e serra (S).

Amostras	Epoca de Industrialização (a)		Preparação (b)		Procedência (c)		Total
					Na	In	
A#(d)	I	0	s	0	0	0	5
			r	0	0	0	
	V	5	s	5	5	0	
			r	0	0	0	
A	I	20	s	17	10	7	47
			r	3	3	0	
	V	27	s	16	8	8	
			r	11	11	0	
B	I	4	s	1	0	1	24
			r	3	1	2	
	V	20	s	8	0	8	
			r	12	6	6	
C	I	0	s	0	0	0	7
			r	0	0	0	
	V	7	s	4	4	0	
			r	3	3	0	
R	I	0	s	0	0	0	1
			r	0	0	0	
	V	1	s	0	0	0	
			r	1	1	0	
S	I	4	s	0	0	0	4
			r	4	1	3	
	V	0	s	0	0	0	
			r	0	0	0	
Total	I	28	s	51	53	35	88
			r	37			
	V	60	r	37			
TOTAL GERAL							88

a) I = Inverno no hemisfério sul (abril a setembro); V = Verão no hemisfério sul (outubro a março) (SUDEPE, 1983)

b) s = "sólido" - forma de enlatamento em segmentos compactos de músculos cozidos de peixes, com adição de pouco ou nenhum fragmento muscular livre (FAO/WHO, 1975).

QUADRO 13 - continuação.

r = "ralado ou grated" - forma de enlatamento onde segmentos e fragmentos do peixe cozido foram reduzidos a um tamanho uniforme, sem formação de uma pasta.

c) Na = amostras industrializadas por diversas empresas em território brasileiro.

Im = amostras importadas do Chile, Equador ou Perú com disponibilidade significativa no mercado local.

d) A* = amostragem de referência (Thunnus albacares)

originalmente nas embalagens das amostras.

3.1.2 - Reagentes

Os reagentes usados em todas as análises requeridas pelo trabalho foram de grau de pureza exigido pelos métodos analíticos.

3.1.3 - Equipamentos e aparelhos

Foram utilizados no trabalho experimental os seguintes equipamentos e aparelhos:

- Misturador Braun, modelo Multipratic;
- Liquidificador Walita, provido de copo especial de 250 mL, que dispensa o uso de tampa;
- Banho-maria com controle de temperatura, marca Etica, modelo 5002, potência 0,6 kw;
- Potenciômetro marca Metrohm Herisau tipo E-512;
- Centrífuga, marca Fanen, modelo 204-NR, potência 0,65 kw;
- Micro-bureta automática para 5 mL totais, graduada em 0.01 mL;
- Bureta automática para 50 mL totais, graduada em 0,1 mL;

- Agitador magnético, marca Fisatom;
- Destilador para bases-voláteis;
- Digestor e destilador de nitrogênio, em nível semi-micro;
- Estufa secadora/esterilizadora, marca Fanen, modelo 330;
- Balança semi-analítica, marca Procyon
- Balança analítica, marca Ainsworth;
- Colorímetro Zeiss, RFC-3;
- Micro-computador Hawlett-Packard 2100 A;
- Tele-impressora Teleprint 390.

3.2 - Métodos analíticos

3.2.1 - Preparo das amostras

Cada amostra foi composta de duas latas de produto. As latas foram abertas e o conteúdo total (peixe e líquido de enchimento) foram homogeneizados em um aparelho Braun, modelo Multipratic, por no máximo 15 segundos, para evitar-se formação de emulsão. O conteúdo foi utilizado totalmente para evitar-se a perda de solúveis no líquido aquoso que é desprendido na fase de esterilização do enlatado e que, certamente, contém parte dos compostos nitrogenados de interesse ao estudo. Das amostras assim homogeneizadas, uma fração foi separada para a Análise

Sensorial imediata. A parte restante foi reservada para as determinações analíticas.

3.2.2 - Umidade

Na determinação da umidade das amostras homogeneizadas, 20 g da massa foram secas em estufa a 105°C até peso constante (A.O.A.C., 1975). Os resultados foram expressos em g de água por 100 g de massa homogeneizada.

3.2.3 - Lipídeos totais

Foi usado o método de extração de lipídeos totais, de acordo com BLIGH & DYER, 1959, aplicado numa alíquota da massa homogeneizada, e ocasionalmente, no resíduo seco resultante da determinação de umidade. Os resultados foram expressos em g de lipídeos por 100 g de massa homogeneizada.

3.2.4 - Proteína aparente

O teor de proteína aparente foi calculado através da determinação do nitrogênio total pelo método KJELDAHL semi-micro, descrito por PEARSON (1973), usando-se o fator de 6,25 para a conversão. Os cálculos foram expressos na base de g de proteína por 100 g de massa homogeneizada.

3.2.5 - Proteína real (Preal)

Definiu-se proteína real como:

$(\% \text{ nitrogênio total} - \% \text{ nitrogênio não-protéico (NNP)})$
 $\times 6,25$, e expressa em g Preal/100 g de massa
homogeneizada sem óleo (mso).

3.2.6 - Compostos nitrogenados não-protéicos (NNP)

A extração destes compostos foi feita pela precipitação da fração protéica com solução aquosa de ácido tricloroacético a 5% (TCA). Num copo de liquidificador de 250 mL de capacidade, de ajuste em posição invertida, foram pesados 50 g da massa homogeneizada. A seguir, adicionou-se 150 g de solução fria (5°C a 10°C) de TCA 5%. A etapa de extração e precipitação foi realizada por agitação com velocidade máxima por 1.0 minuto, e logo deixada em repouso por 10 minutos. O extrato de NNP livre de proteínas foi obtido por filtração em papel Whatman # 2 ou similar recuperando-se o máximo possível (aprox. 130 a 150 mL), porém sem aplicar lavagens, pois todas as determinações seguintes foram feitas em aliquotas.

Segundo AMANAJAS (1985), considerou-se o volume resultante de 150 g da solução de TCA 5%, tendo sido determinada previamente a densidade relativa desta solução aquosa de TCA, como 1,026 g/mL. A este volume de solução

somou-se o valor do volume de água proveniente da amostra respectiva, obtendo-se o volume final filtrado hipotético do extrato. Este volume final permitiu o cálculo de teores por 100 g de massa homogeneizada nas análises de NNP, de bases nitrogenadas totais (BT), bases nitrogenadas voláteis (BV), trimetilamina (TMA) e óxido de trimetilamina (TMA-O).

Para determinação da porcentagem de NNP foram medidos 2 mL do filtrado e submetidos a digestão e destilação pelo método Kjeldahl semi-micro (PEARSON, 1973). Os resultados foram expressos em mgN/100 g de massa homogeneizada sem óleo (mso).

3.2.7 - Bases nitrogenadas totais (BT)

O teor de bases nitrogenadas totais foi determinado pelo método descrito por AMANAJAS (1985), e CONTRERAS & AMANAJAS (1985). O filtrado preparado para NNP foi também usado para a avaliação das BT. Para tanto, 5 mL do extrato foram adicionados de 30 mL de etanol absoluto e 1 g de Ca(OH)_2 . A preparação foi filtrada e posteriormente titulada com solução de HCl 0.02N. As BT foram também expressas em mgN/100 g de massa homogeneizada sem óleo (mso).

3.2.8 - Bases nitrogenadas voláteis (BV)

O teor de bases nitrogenadas voláteis foi determinado pelo método usado no Instituto de Fomento Pesqueiro do Chile, detalhado por MORGA (1975). Aliquotas do extrato elaborado para NNP foram utilizadas para avaliação das BV. Dez mL do extrato foram destilados com vapor vivo na presença de HgO. O condensado foi recebido em uma solução de ácido bórico a 4%, com indicador misto de vermelho de metila e verde de bromocresol, e posteriormente titulado com solução de HCl 0,02 N. As bases voláteis foram expressas em mgN/100 g de massa homogeneizada sem óleo (mso).

3.2.9 - Trimetilamina (TMA)

A determinação do teor de trimetilamina foi feita pelo método de DYER (1945) com modificações (AMANAJAS, 1985). O método consistiu em utilizar-se diretamente 2 mL do extrato elaborado para NNP, prosseguindo-se igualmente a metodologia citada, e igualmente expressando-se os resultados em mgN/100 g de massa homogeneizada sem óleo (mso).

3.2.10 - Óxido de trimetilamina (TMA-O)

A avaliação do teor de óxido de trimetilamina foi feita pelo método de BYSTEDT (1959), utilizando-se como redutor, 1 mL de solução aquosa de $TiCl_3$ a 1,5% para 2 mL do extrato elaborado para NNP, seguindo-se o aquecimento a 80°C por 1 min. a 1,5 min. até o desaparecimento total da cor violeta avermelhada, resfriamento e prosseguindo-se como para avaliação de TMA. O teor de TMA-O é calculado por diferença com o teor de TMA total após redução e o respectivo de TMA de amostra não reduzida.

3.3. - Análise sensorial

3.3.1 - Preparo das amostras

Utilizou-se uma parte da massa homogeneizada descrita em B.1. Para tanto, a amostra homogeneizada foi dividida em duas frações de aproximadamente 10 g cada, sendo a uma delas adicionado 1,0 mL de solução aquosa de dissulfito de sódio a 5%, misturada rapidamente, e codificada como amostra com redutor. Ambas as frações foram então colocadas em placas de Petri de 4,5 cm de diâmetro, 2 cm de altura, com tampa, aplicando-se uma leve pressão ou fazendo-se uso de uma espátula a fim de eliminar bolsões de ar e conseguir uma superfície lisa (KHAYAT, 1973).

3.3.2 - Teste sensorial

As amostras codificadas foram apresentadas de forma totalmente aleatória aos membros da equipe para avaliação da cor pelo fundo da placa de Petri (FIGURA 5), e utilizando-se de um conjunto de dez cartelas cromáticas especialmente elaboradas.

As amostras foram preparadas e testadas nos laboratórios de análise sensorial da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, baseados em parâmetros apresentados pela FDA (1964), KHAYAT (1973), LITTLE (1969a,b,), MORAES (1979), FERREIRA (1981) e RASEKH et alii (1970).

3.3.2.1 - Cartelas cromáticas

Os membros da equipe utilizaram-se de dez cartelas especialmente elaboradas, providas de fundo preto codificadas de A a J, representando diferentes tonalidades de cor.

Cada cartela apresentava sete círculos coloridos, codificados de 1 a 7 em escala decrescente de intensidade cromática (FIGURA 6).

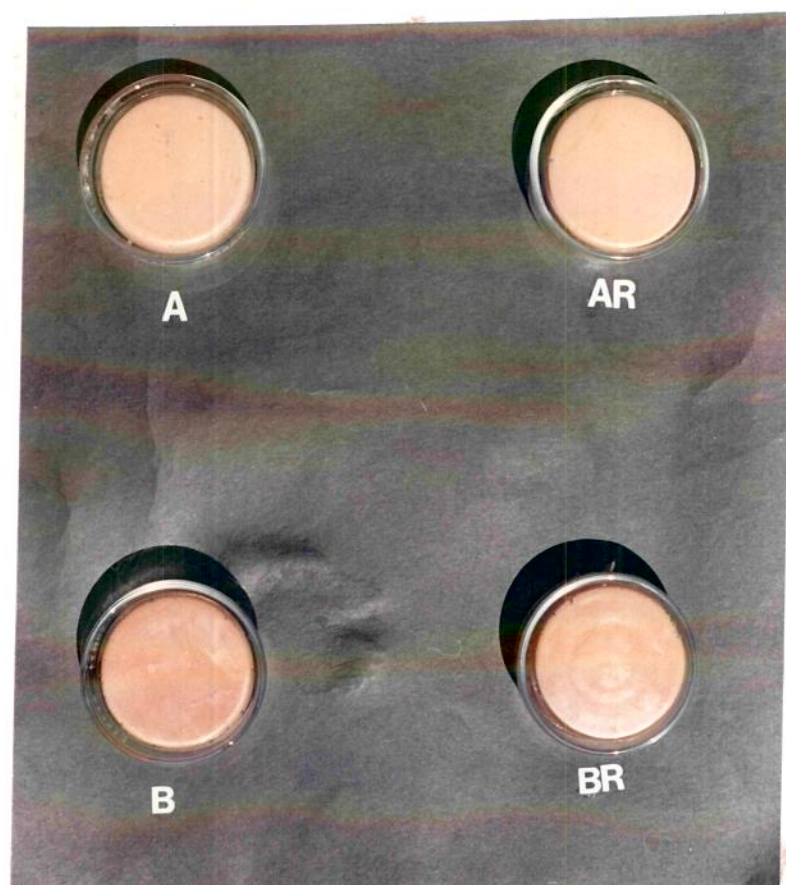


FIGURA 5 - Amostras de atuns e bonitos enlatados submetidos a teste de cor, utilizando-se cartelas cromáticas especialmente preparadas.

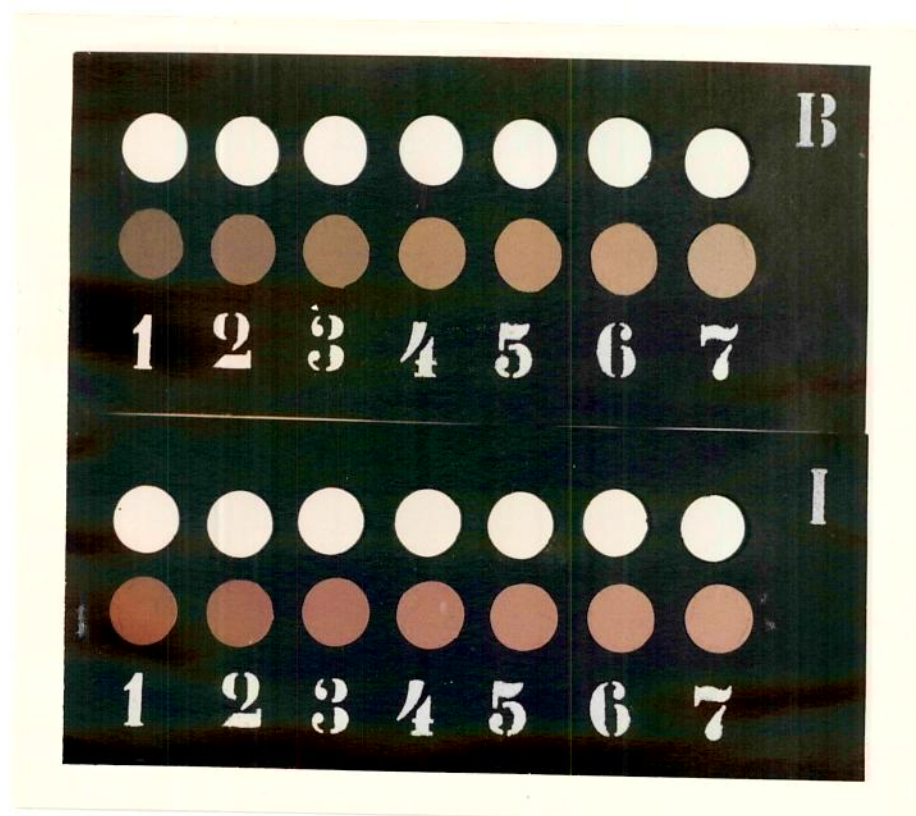


FIGURA 6 - Cartelas cromáticas (A a J), especialmente preparadas para avaliação de cor de amostras de atuns e bonitos enlatados.

As tonalidades das cartelas cromáticas utilizadas no teste sensorial foram escolhidas após inúmeros exames visuais de amostras de peixes enlatados, tentando-se selecionar qualquer amostra de atum e bonito e ainda preparando-se tonalidades de cor mais pálidas ou mais intensas que os valores encontrados em produtos similares. Seus valores de Y foram então avaliados em espectrofotômetro Zeiss do laboratório de colorimetria do Centro de Tecnologia da UNICAMP, segundo LITTLE (1969b), (QUADRO 12). Este aparelho foi calibrado com sulfeto de bário (BaSO_4) (RASEKH et alii, 1970) e acoplado a um micro computador com tele-impressora. Cada círculo cromático das cartelas representava, então, um valor de refletância luminosa do sistema CIE, (QUADRO 14).

As amostras foram apreciadas individualmente, sob luz natural e temperatura ambiente. As provas foram realizadas no período da manhã e à tarde sendo que os oito membros da equipe (oito provadores) foram solicitados a identificar a cartela e respectivo círculo cromático que melhor se aproximasse da cor da amostra, utilizando-se para tal dos círculos vazios recortados nas cartelas respectivas. O registro da opinião foi feito em ficha especialmente preparada, (FIGURA 7). Nesta ficha, a opção N1 correspondeu aos casos em que a amostra não pode ser identificada pelo uso das cartelas cromáticas. Desta forma foram então avaliados matizes e suas intensidades nas amostras, sendo estas relacionadas a seus valores de absorbância, já que as cores dos círculos cromáticos haviam

QUADRO 14 - Valores de refletância luminosa (Y) do conjunto de cartelas
cartelas cromáticas (A-J) preparadas para avaliação de
amostras de atuns e bonitos enlatados*.

Casela	Y	Casela	Y
A1	19,14	F1	24,23
A2	23,80	F2	26,06
A3	27,09	F3	28,52
A4	29,69	F4	31,38
A5	34,61	F5	35,16
A6	36,20	F6	37,64
A7	38,55	F7	43,04
B1	19,03	G1	25,42
B2	21,72	G2	27,55
B3	25,44	G3	30,68
B4	29,98	G4	32,17
B5	32,68	G5	35,40
B6	35,41	G6	38,76
B7	39,66	G7	43,18
C1	19,53	H1	18,26
C2	24,13	H2	22,14
C3	26,86	H3	24,89
C4	30,18	H4	27,91
C5	33,24	H5	30,31
C6	40,60	H6	35,57
C7	42,11	H7	42,81
D1	23,52	I1	21,08
D2	26,46	I2	22,95
D3	31,63	I3	26,13
D4	34,33	I4	29,12
D5	36,30	I5	32,82
D6	38,23	I6	36,52
D7	43,09	I7	38,98
E1	21,12	J1	20,65
E2	25,21	J2	23,77
E3	26,36	J3	26,64
E4	31,09	J4	30,35
E5	36,82	J5	35,70
E6	40,78	J6	40,98
E7	42,08	J7	42,27

* valores de Y obtidos em espectrofotômetro Zeiss mod. RFC-3

TESTE DE COR

NOME:

DATA:

Observe as cores dos produtos apresentados e indique, em relação às cartelas, o círculo cuja cor mais se assemelha à do produto.

N AMOSTRA	OPÇÃO (CARTELA # CIRCULO VAZIO)	N AMOSTRA	OPÇÃO (CARTELA # CIRCULO VAZIO)
-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----
-----	-----	-----	-----

FIGURA 7 - Ficha utilizada para registro de avaliação de cor por cartelas cromáticas de amostras de atuns e bonitos enlatados.

sido previamente avaliadas por espectrofotometria de refletância.

O sistema de cartelas foi considerado mais prático, pois nem sempre um aparelho de espectrometria estaria disponível para as pequenas indústrias pesqueiras nacionais. O sistema de cartelas elaborado poderia ser imediatamente adotado pelas indústrias caso se viesse a comprovar que as determinações de cor tivessem utilidade para identificação das espécies.

3.4. - Análise estatística

3.4.1 - Parâmetros químicos

No estudo de parâmetros químicos de valor potencial para identificação da espécie biológica utilizada na elaboração de enlatado de atum e bonito contamos com as seguintes etapas:

3.4.1.1 - Análise de variância

Elaborou-se uma análise de variância onde foram utilizadas as seguintes causas de variação ou fatores:

"Peixe": espécie de peixe;

Prep: preparação (sólido ou ralado);

Procd: procedência (nacional ou importado);

Ei: época de industrialização (inverno ou verão).

Foi considerado o modelo linear, segundo COCHRAN & COX (1965):

$$Y = X\beta + E$$

onde Y denota as observações, X é a matriz de incidência, beta representa os coeficientes relacionados aos fatores considerados e E, os erros. As variáveis estudadas foram:

NNP: teor de nitrogênio não-protéico, em mgN/100 g massa sem óleo (mso);

BT: teor de nitrogênio de bases nitrogenadas totais, em mgN/100 g (mso);

BV: teor de nitrogênio de bases nitrogenadas voláteis, em mgN/100 g (mso);

TMA: teor de nitrogênio de trimetilamina, em mgN/100 g (mso);

Preal: ((% nitrogênio total - % nitrogênio não-protéico) X 6.25), em g/100 g (mso).

As hipóteses (H) a serem consideradas foram do tipo:

H_0 : $\beta = 0$

H_1 : $\beta \neq 0$, para, pelo menos, um dos fatores.

Diremos que um determinado efeito é significativo, a um nível determinado de significância, sempre que rejeitarmos H_0 em favor de H_1 (MORETTIN & BUSSAB, 1981; GACULA Jr. & SINGH, 1984).

O Departamento de Estatística do Instituto de Matemática, Estatística e Ciência da Computação (IMECC) da Unicamp, dispõe de três tipos de medidas estatísticas dentro do programa computacional SAS (Statistical Analysis System). O tipo I leva em consideração a contribuição de cada causa de variação em relação ao modelo adotado. O tipo III considera a contribuição de cada causa de variação de uma forma isolada, sem envolver outros efeitos. Tipo I e tipo III são usados conjuntamente e foram portanto motivo de nossa escolha operacional (SAS, 1982). Quando ambos se revelarem distintos, será dada a preferência ao erro tipo III como instrumento de análise.

Verificou-se neste caso, principalmente, a importância do fator ou causa de variação "peixe".

3.4.1.2. - Variáveis adicionais (Q1 a Q7)

Além das variáveis mencionadas, foram adicionadas sete outras variáveis resultantes de funções das anteriores (NMP, BT, BV, TMA e Preal), conforme:

$$\begin{aligned} Q1 &= 100 \text{ BT/NMP}; & Q5 &= 100 \text{ TMA/BT}; \\ Q2 &= 100 \text{ BV/NMP}; & Q6 &= 100 \text{ TMA/BV}; \\ Q3 &= 100 \text{ TMA/NMP}; & Q7 &= 100 \text{ NMP}/(160 \times \text{Preal}). \\ Q4 &= 100 \text{ BV/BT}; \end{aligned}$$

O modelo empregado foi uma função distância quadrática do tipo:

$$D^2_{(X)} = \frac{(X - \bar{X})' \text{COV}^{-1} (X - \bar{X})}{J} + \text{LN} |\text{COV}|$$

e

$$PR(J|X) = \frac{\exp(-.5 D^2_{(X)})}{\sum_K \exp(-.5 D^2_{(X)})}$$

onde:

X = vetor de variáveis incluídas no modelo

J = denomina "peixe" (atum, bonito, etc.)

$\bar{X}_j$ = vetor de médias das variáveis X em J

COV_j = matriz de variâncias e covariâncias em J

COV_j^{-1} = inversa de COV_j

$(X - \bar{X}_j)'$ = vetor $(X - \bar{X}_j)$ transposto

$LN | COV_j |$ = logaritmo neperiano do determinante de COV_j

$PR (J | X)$ = probabilidade de classificação segundo a função quadrática proposta

A fim de ilustração podemos considerar como exemplo, a hipótese em que se pretendesse empregar somente as variáveis NNP e BT no modelo. Considerando-se, segundo o QUADRO 16, os valores apresentados para amostra número dois (rotulada como atum), teríamos:

$$X = \begin{bmatrix} \text{NNP} \\ \text{BT} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 734,544 \\ 201,091 \end{bmatrix} \quad e$$

$$\bar{X}_1 = \begin{bmatrix} 928,75 \\ 234,94 \end{bmatrix} \quad \text{segundo o QUADRO 23, e ainda,}$$

$$\text{COV}_1 = \begin{bmatrix} \text{var}(\text{NNP}) & \text{cov}(\text{NNP}, \text{BT}) \\ \text{cov}(\text{NNP}, \text{BT}) & \text{var}(\text{BT}) \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} 17098,51 & 3830,44 \\ 3830,44 & 1355,26 \end{bmatrix} \quad , \text{segundo o QUADRO 24}$$

Temos então, uma matriz de variâncias e covariâncias de ordem 2 x 2. Sua inversa seria:

$$\text{COV}_1^{-1} = \begin{bmatrix} 1355,26 & -3830,44 \\ -3830,44 & 17098,51 \end{bmatrix} \quad / \quad 8500655$$

Portanto, $D_1^2 = 18,35$ (para atum)

Do mesmo modo, calcular-se-iam as distâncias para bonito e atum - referência, com suas variâncias e covariâncias respectivas fornecidas pelos QUADROS 23 e 24 obtendo-se D_2^2 e D_3^2 .

A amostra $X = \begin{bmatrix} 734,544 \\ 201,091 \end{bmatrix}$, seria portanto, classificada

no grupo que fornecesse a menor distância. A dificuldade de discriminação (probabilidade de classificação - QUADRO 29) de um grupo para outro seria observada de acordo com PR (JIX), mediante substituição dos valores obtidos. A avaliação conjunta destas distâncias e das dificuldades de discriminação poderia levar, inclusive, a uma hipótese de mistura de espécies em uma amostra que apresente valores próximos de PR (JIX).

3.4.1.2.1 - Análise discriminante

Em sendo o fator "peixe" encontrado como significativo, utilizou-se uma análise discriminante (ANDERSON, 1958; DRAPER, 1966; KENDALL & STUART, 1966; MORRISON, 1976), a fim de observar as possibilidades das variáveis caracterizarem "peixe", ou seja, identificar-se a espécie biológica utilizada na elaboração de enlatados de atum e bonito.

Vários modelos foram empregados utilizando-se as variáveis definidas em 3.4.1.1 e 3.4.1.2.1, bem como técnicas passo a passo de montagem dos mesmos (MORRISON, 1976; KENDALL & STUART, 1966).

3.4.2 - Parâmetros sensoriais

O estudo das avaliações sensoriais (visuais) por meio de cartelas cromáticas especialmente elaboradas, constou também de duas etapas:

3.4.2.1 - Possibilidade de identificação das amostras

Foi elaborado um estudo de proporções, utilizando-se o teste de T-student (COCHRAN & COX, 1965) para a possibilidade de identificação das amostras mediante as cartelas cromáticas elaboradas.

3.4.2.2 - Avaliação do comportamento das cartelas

Com o objetivo de se verificar se as cartelas elaboradas diferenciavam "peixe", foi adotado o modelo

$$Y = X\beta + E$$

similar ao anterior, com os fatores: "peixe" e

cartela = cartelas cromáticas de A a J

interferência ou não de agente redutor (sim, não).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Caracterização das amostras

4.1.1 - Composição química

Os QUADROS 15 e 16 apresentam os resultados das determinações químicas das amostras de atum (A), atum referência (A*), bonito (B), cavala (C), sardinha (R) e serra (S). Os valores encontrados nas determinações de umidade, lipídeos totais e proteína bruta encontram-se dentro da faixa citada em literatura para estas espécies, (LASSEN, 1965; SIMIDU, 1961). Nestes resultados, conhecendo-se o valor de lipídeos, pode-se estimar, por diferença, o teor aproximado de peixe na amostra, pois a maior parte destes lipídeos são óleos vegetais adicionados, ZAITSEV et alii (1969). CONTRERAS (1985), recomenda que os lipídios não devem ser considerados em cálculos, pois, apenas uma fração mínima provém do pescado e apresentam, como verificado, alta variabilidade nas amostras, em geral de 15 a 28%, estando em acordo com os valores citados em literatura.

4.1.2 - Compostos nitrogenados não-protéicos (NNP)

4.1.2.1 - Óxido de trimetilamina (TMA-O)

QUADRO 15 - Composição química centesimal de amostras de peixes enlatados empregados no presente trabalho

Amostra	Peixe	Prep	Procd	Ei	Unidade (1)	Lipideos totais (1)	Proteína bruta (1)
1	B	r	Im	I	65,252	10,620	22,193
2	A	s	Na	I	52,901	16,944	25,843
3	A	r	Na	V	47,050	30,094	24,150
4	B	r	Na	V	48,795	27,252	21,320
5	B	r	Im	V	64,531	10,501	23,706
6	A	r	Na	V	52,143	21,978	24,062
7	B	r	Im	V	62,459	13,887	22,621
8	A	r	Na	I	61,550	14,765	21,805
9	B	r	Im	V	59,185	15,492	24,071
10	A	s	Na	I	52,423	23,466	23,278
11	A	s	Im	V	67,326	11,776	20,040
12	A	s	Im	I	51,792	21,599	24,440
13	A	s	Na	I	53,376	22,813	25,539
14	A	s	Im	V	68,768	8,161	22,166
15	B	r	Na	V	48,528	27,605	23,092
16	A	s	Na	I	55,460	18,528	26,358
17	A	s	Na	V	56,582	18,226	25,294
18	A	s	Na	V	52,906	23,454	25,725
19	A	s	Na	I	54,976	19,068	25,838
20	B	r	Im	V	60,505	13,842	24,799
21	A	s	Im	V	67,450	11,233	20,858
22	A	r	Na	V	48,107	27,811	23,956
23	A	s	Na	V	49,103	23,968	23,600
24	A	s	Na	I	52,031	24,718	22,450
25	A	s	Na	V	54,706	19,844	25,566
26	A	r	Na	V	47,743	27,426	23,182
27	A	r	Na	V	48,998	26,080	23,593
28	B	r	Na	V	50,427	24,646	24,410
29	A	s	Im	V	68,434	8,562	21,879
30	A	s	Im	V	56,957	19,566	24,025
31	B	r	Na	V	43,409	29,970	23,039
32	A	s	Im	V	63,215	14,077	21,568
33	A	r	Na	I	48,614	25,435	23,050
34	A	r	Na	V	50,939	22,274	26,362
35	A	r	Na	V	48,873	26,162	24,338
36	A	s	Im	V	65,524	8,313	23,624
37	A	s	Im	V	52,227	23,041	22,997
38	A	s	Na	V	52,999	17,367	27,195
39	A	s	Na	I	53,232	21,943	24,081
40	A	s	Im	I	47,526	25,539	25,387
41	A	s	Im	V	67,472	9,092	22,249
42	A	s	Na	I	51,011	22,407	23,160
43	B	r	Na	V	49,322	27,411	21,947
44	A	s	Na	V	53,374	20,720	23,539
45	A	s	Na	I	49,264	25,618	24,788
46	A	s	Im	V	59,014	18,142	21,291
47	A	r	Na	V	48,963	25,713	22,405

continua...

QUADRO 15 - Continuação.

48	B	r	Im	I	63,771	9,432	24,194
49	A	r	Na	I	44,323	31,869	22,321
50	A	s	Na	I	50,715	24,286	23,672
51	A	s	Im	V	60,019	12,300	24,650
52	A	r	Na	V	48,821	27,264	22,960
53	B	r	Na	V	45,825	30,217	21,013
54	A	r	Na	V	49,316	26,216	22,350
55	B	r	Im	V	64,645	10,346	22,611
56	B	s	Im	I	57,044	18,089	23,243
57	A	s	Im	V	66,897	10,884	20,496
58	A	s	Na	V	55,688	21,126	21,874
59	A	r	Na	V	50,438	11,237	21,845
60	B	r	Im	V	62,790	29,243	22,241
61	A*	s	Na	V	56,521	14,200	25,870
62	B	s	Im	V	60,983	12,980	24,230
63	A*	s	Na	V	57,462	14,451	24,670
64	B	s	Im	V	60,971	13,473	24,740
65	A*	s	Na	V	58,111	14,513	25,960
66	B	s	Im	V	60,700		25,100
67	A*	s	Na	V	58,233	13,140	25,100
68	B	s	Im	V	62,482	12,711	22,100
69	A*	s	Na	V	55,582	19,242	23,890
70	B	s	Im	V	76,761	17,350	22,560
71	B	r	Na	I	51,177	25,810	21,514
72	B	s	Im	V	60,660	11,951	24,950
73	A	r	Na	V	47,395	29,559	22,211
74	B	s	Im	V	60,980	12,960	23,970
75	A	s	Im	V	68,244	9,675	21,245
76	B	s	Im	V	60,700	12,040	24,700
77	S	r	Na	I	58,235	17,228	21,412
78	C	r	Na	V	49,152	26,822	21,779
79	C	s	Na	V	57,481	18,199	24,237
80	S	r	Im	V	74,859	6,023	17,540
81	C	s	Na	V	74,462	0,703	22,131
82	C	r	Na	V	74,445	1,668	21,912
83	S	r	Im	V	67,013	8,989	22,023
84	C	s	Na	V	56,515	24,020	18,953
85	S	r	Im	V	64,402	10,767	22,114
86	R	r	Na	V	54,423	27,941	17,263
87	C	s	Na	V	73,950	1,000	23,213
88	C	r	Na	V	48,277	32,259	18,421

Prep = forma de preparo (sólido ou ralado)

Procd = procedência (nacional ou importado)

Ei = Época de industrialização (inverno ou verão no hemisfério sul)

Peixe = atum (A), atum referência (A*), bonito (B), cavala (C), sardinha (R) e serra (S)

(1) = em g/100 g de massa homogeneizada

QUADRO 16 - Teores das substâncias nitrogenadas de amostras de peixes enlatados empregados no presente trabalho.

Amostra	Peixe	Prep	Procd	Ei	NMP (mg%)1	N-RT (mg%)1	N-BV (mg%)1	N-TMA (mg%)1	Preal (g%)1
1	B	r	Im	I	573,092	115,151	56,509	9,732	23,392
2	A	s	Na	I	734,544	201,091	37,984	2,270	27,261
3	A	r	Na	V	952,530	270,103	48,931	3,019	28,594
4	B	r	Na	V	879,070	215,512	49,783	3,822	23,812
5	B	r	Im	V	584,045	132,167	43,402	5,375	22,837
6	A	r	Na	V	1065,011	256,314	52,122	2,561	24,184
7	B	r	Im	V	609,023	126,233	53,705	10,764	22,464
8	A	r	Na	I	889,890	224,286	42,403	2,798	20,020
9	B	r	Im	V	623,254	130,798	49,748	6,010	24,589
10	A	s	Na	I	1004,871	250,613	47,217	1,919	24,134
11	A	s	Im	V	714,444	186,520	59,446	1,683	18,250
12	A	s	Im	I	913,140	207,879	55,200	1,686	25,467
13	A	s	Na	I	1147,485	309,191	66,273	2,598	25,915
14	A	s	Im	V	836,350	258,796	57,861	1,577	18,908
15	B	r	Na	V	966,933	177,638	64,252	4,699	25,854
16	A	s	Na	I	1008,011	246,720	57,682	2,944	26,053
17	A	r	Na	V	998,960	239,751	62,221	2,943	24,688
18	A	s	Na	V	1025,794	235,328	63,358	1,862	27,195
19	A	s	Na	I	1062,133	230,972	67,747	3,734	25,287
20	B	r	Im	V	619,100	131,490	54,788	6,088	24,914
21	A	s	Im	V	843,171	227,736	53,138	1,546	18,229
22	A	r	Na	V	1094,685	272,566	59,686	2,920	26,343
23	A	s	Na	V	1063,422	255,941	58,638	2,312	24,394
24	A	s	Na	I	881,263	260,705	78,701	2,737	24,314
25	A	s	Na	V	984,690	257,179	52,131	2,828	25,741
26	A	r	Na	V	1075,174	263,308	52,662	3,012	25,326
27	A	r	Na	V	1034,888	274,321	54,122	2,546	25,452
28	B	r	Na	V	985,865	211,776	56,960	12,740	26,630
29	A	s	Im	V	831,333	221,688	54,366	5,216	18,732
30	A	s	Im	V	978,933	244,008	105,504	11,118	23,751
31	B	r	Na	V	949,485	238,475	56,780	3,883	26,964
32	A	s	Im	V	808,570	202,552	62,072	1,773	20,048
33	A	r	Na	I	1034,911	288,811	60,771	2,652	24,444
34	A	r	Na	V	1071,190	264,035	66,009	4,104	27,221
35	A	r	Na	V	1030,690	306,471	59,893	1,871	26,520
36	A	s	Im	V	924,433	172,561	49,816	1,805	19,989
37	A	s	Im	V	889,614	197,953	68,342	2,117	24,322
38	A	s	Na	V	1141,094	244,165	63,241	3,439	25,779
39	A	s	Na	I	850,523	206,222	69,907	2,279	25,535
40	A	s	Im	I	966,982	248,652	55,857	1,777	28,051
41	A	s	Im	V	582,615	181,235	44,582	0,806	20,833
42	A	s	Na	I	940,275	227,086	47,112	1,514	23,973
43	B	r	Na	V	903,743	222,966	50,008	3,468	24,586
44	A	s	Na	V	923,790	261,562	54,144	1,493	23,916
45	A	s	Na	I	928,843	246,652	52,908	2,088	25,155
46	A	s	Im	V	637,322	142,326	49,448	4,979	22,026

continua...

QUADRO 16 - Continuação.

47	A	r	Na	V	946,855	250,289	49,989	3,457	24,242
48	B	r	Im	I	548,590	142,795	65,428	9,286	23,196
49	A	r	Na	I	1018,040	249,693	56,929	2,595	26,393
50	A	s	Na	I	939,570	257,563	52,779	1,870	25,392
51	A	s	Im	V	815,141	215,999	50,400	2,026	22,788
52	A	r	Na	V	891,599	241,361	60,640	1,654	25,994
53	B	r	Na	V	846,733	215,871	52,726	3,874	24,820
54	A	r	Na	V	980,966	245,389	52,160	1,911	24,160
55	B	r	Im	V	565,745	119,263	57,083	10,819	21,684
56	B	s	Im	I	742,540	163,795	54,053	5,929	23,736
57	A	s	Im	V	712,055	185,753	46,955	1,917	18,549
58	A	s	Na	V	833,093	203,331	54,222	4,473	22,526
59	A	r	Na	V	825,511	210,580	46,466	3,017	19,451
60	B	s	Im	V	706,680	146,476	58,462	14,214	27,016
61	A#	s	Na	V	863,880	241,853	54,133	1,273	24,750
62	B	s	Im	V	818,199	231,111	69,015	2,401	22,726
63	A#	s	Na	V	930,699	275,351	61,200	1,303	27,905
64	B	s	Im	V	832,660	239,354	63,622	1,573	23,386
65	A#	s	Na	V	929,922	229,400	57,782	0,814	24,556
66	B	s	Im	V	829,740	230,010	65,244	1,803	22,614
67	A#	s	Na	V	906,655	243,274	53,884	1,121	24,161
68	B	s	Im	V	794,260	227,882	59,873	2,344	20,356
69	A#	s	Na	V	904,980	241,881	57,983	0,612	23,925
70	B	s	Im	V	807,760	226,100	58,642	2,271	22,752
71	B	r	Na	I	871,260	163,584	55,714	3,332	23,553
72	B	s	Im	V	709,695	197,563	73,811	5,950	23,894
73	A	r	Na	V	1083,490	259,296	54,947	2,797	24,757
74	B	s	Im	V	603,683	187,310	60,820	5,553	23,767
75	A	s	Im	V	697,490	137,965	47,010	1,304	19,161
76	B	s	Im	V	666,650	190,353	69,233	5,680	20,356
77	S	r	Na	I	506,910	61,805	60,179	2,335	22,701
78	C	r	Na	V	660,077	86,018	51,969	4,145	25,636
79	C	s	Na	V	711,622	65,689	54,740	1,944	25,182
80	S	r	Im	V	452,611	66,016	35,009	3,797	15,835
81	C	s	Na	V	557,920	85,107	44,198	3,165	18,800
82	C	r	Na	V	549,050	80,210	42,492	3,196	18,852
83	S	r	Im	V	543,310	69,745	57,616	11,398	20,803
84	C	s	Na	V	549,510	77,578	75,228	2,243	21,511
85	S	r	Im	V	560,345	107,462	54,754	10,560	21,280
86	R	r	Na	V	563,444	88,190	79,003	14,075	21,487
87	C	s	Na	V	582,505	88,085	49,252	2,107	19,807
88	C	r	Na	V	540,666	69,513	69,513	13,741	23,814

Prep = forma de preparo (sólido ou ralado)

I = massa homogeneizada

Procd = procedência (nacional ou importado)

sem óleo, m.s.u.

Ei = época de industrialização (inverno ou verão no hemisfério sul)

Peixe = atum (A), atum referência (A#), bonito (B), cavala (C), sardinha (R), serra (S)

NMP = nitrogênio não-protéico

BT = nitrogênio de compostos básicos totais

BV = nitrogênio de compostos básicos voláteis

TMA = nitrogênio de trimetilamina

Preal = proteína real

O método de BYSTEDT (1959), utilizado para determinação por diferença do teor de TMA-O presente nas amostras, não mostrou variação no teor de TMA inicialmente avaliado e o teor final de TMA nas amostras após tratamento das mesmas pelo agente redutor $TiCl_3$. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por TOKUNAGA (1975) e BERAQUET et alii (1985), quanto à redução do TMA-O em peixes de carne vermelha submetidos à altas temperaturas, como a de esterilização de produtos enlatados. Pode-se deduzir que a determinação de TMA num enlatado representa a soma de TMA e TMA-O da espécie considerada. BERAQUET et alii (1985) levantaram a hipótese de que é improvável que o teor total de TMA (TMA + TMA-O) presente no músculo fresco seja recuperado no produto embalado e esterilizado. Certamente pequenas perdas por lixiviação ou volatilização poderão ocorrer nas etapas anteriores à recravação, porém se não houver reações químicas da TMA, estas perdas não deverão ser de grande importância.

4.1.2.2 - Outros compostos

Os resultados apresentados no QUADRO 16, das determinações de nitrogênio não-protéico (NNP), nitrogênio dos compostos básicos totais (BT), básicos voláteis (BV), trimetilamina (TMA) e proteína real (Preal) das amostras, são expressos em "pescado sem óleo". Sua variabilidade e testes de hipóteses serão apresentados quando da discussão dos modelos estatísticos apresentados neste estudo.

4.2 - Discussão dos resultados estatísticos

4.2.1 - Estatísticas básicas

As estatísticas básicas para as amostras de peixes enlatados em estudo se encontram no QUADRO 17. Pode-se notar altas variabilidades para NNP, BT e Q4. No que se refere aos coeficientes de variação (CV), dentre as variáveis de interesse, o maior valor foi para TMA seguida de BT. Com relação ao grupo dos quocientes, Q3 e Q5 (ambos envolvendo TMA) tiveram as maiores variabilidades com relação à média, superando mesmo as variáveis principais. Demais estatísticas podem ser visualizadas no mesmo quadro. Salientamos ainda, que a distribuição amostral foi insuficiente para conclusões sobre cavalas, sardinhas e serras (C, R e S, respectivamente), ou seja, afirmações e resultados envolvendo estes "peixes" são restritos e não poderão ser generalizados, porém foram usados no intuito de averiguação do comportamento das variáveis de interesse.

É bastante possível que o comportamento conjunto das variáveis definidas seja muito próximo, no grupo A, A* e B, com relação a C, R e S; mesmo que tal não se verifique, ilustrou o trabalho averiguar-lo. Devemos acrescentar que sempre que trabalhamos com o grupo ilustrativo C, R e S, as conclusões sobre época (Ei), forma de enlatamento (Prep) e procedência (Procd) são restritas, em razão da distribuição amostral. Quando este grupo ilustrativo foi considerado juntamente com o grupo principal em estudo (A, A* e B),

QUADRO 17 - Estatísticas básicas para amostras de peixes enlatados.

Variavel	N	Media	Desvio padrao	Variancia amostral	C.V.
NNP	88	829.58	178.30	31791.28	21.49
BT	88	199.92	64.47	4156.41	32.24
BV	88	57.06	9.85	97.21	17.27
TMA	88	3.92	3.26	10.63	83.07
Preal	88	23.52	2.67	7.14	11.35
Q1	88	23.60	4.80	23.11	20.36
Q2	88	7.20	2.06	4.27	28.69
Q3	88	0.54	0.56	0.31	103.78
Q4	88	31.56	18.65	348.16	55.59
Q5	88	2.72	3.55	12.60	130.48
Q6	88	6.82	5.24	27.53	76.82
Q7	88	22.02	4.00	16.00	18.16

NNP = nitrogênio não-protéico
 BT = nitrogênio básico total
 BV = nitrogênio básico volátil
 TMA = nitrogênio trimetilamina
 Preal = proteína real

Q1 = 100 BT/NNP
 Q2 = 100 BV/NNP
 Q3 = 100 TMA/NNP
 Q4 = 100 BV/BT
 Q5 = 100 TMA/BT

Q6 = 100 TMA/BV
 Q7 = 100 NNP/(160 X Preal)
 C.V. = coeficiente de variação
 N = tamanho amostral

jamais deixou de ser levado em consideração o fato de mudanças no comportamento conjunto, devido à inclusão do efeito "peixe".

4.2.2 - Análise de variância

Como se pretendia obter uma forma que, através de NNP, BT, BV, TMA e Proc e funções destas, permitisse a diferenciação de uma espécie de peixe enlatado para outra, foi realizada uma análise de variância no intuito de se observar se estas variáveis mudavam o seu comportamento de alguma forma de um peixe enlatado para outro, i.e., se existia efeito "peixe". Juntamente, foram averiguados efeitos de outros tipos, como de época de industrialização (Ei), procedência do produto enlatado (Procd) e forma de preparo (Prep), bem como de alguns efeitos interativos: peixe * preparo, peixe * procedência, peixe * época, preparo * procedência, preparo * época e procedência * época.

Para os resultados apresentados não foi pré-estabelecido nenhum nível de significância tradicional (5% ou 1%); ao contrário, para as condições do trabalho, aceitou-se como significativo até o nível de 5,20%.

Pelo QUADRO 18, referente a NNP, o modelo completo revelou coeficiente de determinação (R^2) da ordem de 79.62%, altamente significativo com nível de significância

QUADRO 18 - Análise de variância para compostos nitrogenados não-proteicos (NNP) em amostras de peixes enlatados.

Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	n.s.a.	R2	C.V.
Modelo	15	2202170,21	146811,34	18,75	0,01*	79,62%	10,66
Erro	72	563671,66	7828,77				
Total corrigido	87	2765841,87					

Fonte	G.L.	S.Q. tipo I	F	n.s.a.	G.L.	S.Q. tipo III	F	n.s.a.
Peixe	5	1494812,92	38,19	0,01*	5	1091756,33	27,89	0,01*
Prep	1	56292,33	7,19	0,91*	1	24237,53	3,10	8,27
Procd	1	472044,13	60,30	0,01*	1	244301,34	31,21	0,01*
Ei	1	24924,64	3,18	7,86	1	2981,40	0,38	53,91
Peixe*Prep	2	37073,77	2,37	10,09	1	1656,57	0,21	64,69
Peixe*Procd	2	78700,70	5,03	0,09*				
Peixe*Ei	1	4742,09	0,61	43,90	1	17943,72	2,29	13,44
Prep*Ei	1	3019,61	0,39	53,65	1	63,32	0,01	92,86
Procd*Ei	1	30559,98	3,90	5,20*	1	30559,98	3,90	5,20*

Prep = preparo (sólido ou ralado)

Procd = procedência (nacional ou importado)

Ei = época (inverno ou verão)

G.L. = graus de liberdade

S.Q. = soma de quadrados

Q.M. = quadrado médio

R2 = coeficiente de determinação

C.V. = coeficiente de variação

n.s.a. = nível de significância atingido (%)

* = significância até 5,20%

atingido (n.s.a.) da ordem de 0.01%. Para esta mesma variável, os efeitos "peixe" e procedência e a interação procedência * época foram significativos com n.s.a. $\alpha = 5.20\%$ para ambos os tipos de testes estatísticos. Isto significa que o teor de NKP sofre alterações de um peixe para outro; de mesma forma para os demais efeitos significativos. Com relação ao preparo, este não se mostrou significativo pelo teste tipo III.

No que se refere a BT, QUADRO 19, o modelo completo revelou R^2 da ordem de 87.54%, altamente significativo com n.s.a. $\alpha = 0.01\%$. Para os efeitos "peixe" e procedência, em ambos os tipos de teste, obteve-se n.s.a. $\alpha = 0.01\%$ enquanto que a interação peixe * época atingiu n.s.a. $\alpha = 1.32\%$ para o teste tipo III.

De modo similar ao anterior o teor de BT variou de peixe para peixe, o mesmo ocorrendo com os demais efeitos significativos.

Com relação a BV, o modelo não se mostrou significativo. O fato de o fator Prep ter se mostrado significativo (n.s.a. $\alpha = 4,60$) no teste tipo I, não deve ser levado em consideração já que o modelo não foi significativo (QUADRO 20).

No que se refere a TMA, o modelo completo, QUADRO 21, mostrou R^2 da ordem de 59.23%, com n.s.a. $\alpha = 0.01\%$, porém com alto coeficiente de variação, o que demonstra que,

QUADRO 19 - Análise de variância para compostos nitrogenados básicos (BT) em amostras de peixes enlatados.

Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	n.s.a.	R2	C.V.
Modelo	15	316581,28	21105,42	33,75	0,01*	87,54	12,50
Erro	72	45026,47	625,36				
Total corrigido	87	361607,75					

Fonte	G.L.	S.Q. tipo I	F	n.s.a.	G.L.	S.Q. tipo III	F	n.s.a.
Peixe	5	252141,43	80,64	0,01*	5	196798,21	62,94	0,01*
Prep	1	551,06	0,88	35,10	1	4421,33	7,07	0,97*
Procd	1	28783,48	46,03	0,01*	1	14545,06	23,26	0,01*
Ei	1	3222,25	5,15	2,62*	1	992,21	1,59	21,19
Peixe*Prep	2	21475,86	17,17	0,01*	1	188,87	0,30	58,43
Peixe*Procd	2	5733,77	4,58	1,34*				
Peixe*Ei	1	2567,79	4,11	4,64*	1	4041,11	6,46	1,32*
Prep*Ei	1	5,74	0,01	92,39	1	178,83	0,29	59,45
Procd*Ei	1	2099,84	3,36	7,10	1	2099,84	3,36	7,10

Prep = preparo (sólido ou ralado)

Procd = procedência (nacional ou importado)

Ei = época (inverno ou verão)

G.L. = graus de liberdade

S.Q. = soma de quadrados

Q.M. = quadrado médio

R2 = coeficiente de determinação

C.V. = coeficiente de variação

n.s.a. = nível de significância atingido (%)

* = significância té 5,20%

QUADRO 20 - Análise de variância para compostos nitrogenados básicos voláteis (BV) em amostras de peixes enlatados.

Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	n.s.a.	R2	C.V.
Modelo	15	1348,47	89,89	0,91	55,62	15,94	17,41
Erro	72	7109,08	98,73				
Total corrigido	87	8457,56					

Fonte	G.L.	S.Q. tipo I	F	n.s.a.	G.L.	S.Q. tipo III	F	n.s.a.
Peixe	5	654,57	1,33	26,30	5	640,58	1,30	27,46
Prep	1	407,09	4,12	4,60*	1	93,44	0,95	33,39
Procd	1	11,12	0,11	73,81	1	5,00	0,05	82,24
Ei	1	1,00	0,01	92,00	1	0,07	0,00	97,77
Peixe*Prep	2	142,23	0,72	49,01	1	22,81	0,23	63,22
Peixe*Procd	2	80,79	0,41	66,51				
Peixe*Ei	1	8,97	0,09	76,39	1	0,25	0,00	95,94
Prep*Ei	1	41,12	0,42	52,07	1	41,30	0,42	51,98
Procd*Ei	1	1,36	0,01	90,67	1	1,36	0,01	90,67

Prep = preparo (sólido ou ralado)

Procd = procedência (nacional ou importado)

Ei = época (inverno ou verão)

G.L. = graus de liberdade

S.Q. = soma de quadrados

Q.M. = quadrado médio

R2 = coeficiente de determinação

C.V. = coeficiente de variação

n.s.a. = nível de significância atingido (%)

* = significância até 5,20

QUADRO 21 - Análise de variância para trimetilamina (TMA) em amostras de peixes enlatados.

Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	n.s.a.	R2	C.V.
Modelo	15	547,86	36,52	6,98	0,01*	59,23	58,30
Erro	72	377,00	5,23				
Total corrigido	87	924,86					

Fonte	G.L.	S.Q. tipo I	F	n.s.a.	G.L.	S.Q. tipo III	F	n.s.a.
Peixe	5	352,68	13,47	0,01*	5	125,43	4,79	0,08*
Prep	1	46,13	8,81	0,41*	1	76,62	14,63	0,03*
Procd	1	42,92	8,20	0,55*	1	27,26	5,21	2,54*
Ei	1	1,73	0,33	56,67	1	0,00	0,00	97,82
Peixe#Prep	2	50,67	4,84	1,07*	1	26,80	5,12	2,67*
Peixe#Procd	2	51,28	4,90	1,01*				
Peixe#Ei	1	1,99	0,38	53,87	1	1,08	0,21	65,08
Prep#Ei	1	0,29	0,06	81,17	1	0,15	0,03	86,37
Procd#Ei	1	0,12	0,02	87,83	1	0,12	0,02	87,83

Prep = preparo (sólido ou ralado)	Q.M. = quadrado médio
Procd = procedência (nacional ou importado)	R2 = coeficiente de determinação
Ei = época (inverno ou verão)	C.V. = coeficiente de variação
G.L. = graus de liberdade	n.s.a. = nível de significância atingido (%)
S.Q. = soma de quadrados	* = significância t é 5,20

embora 40.77% do modelo não conseguiu explicar o comportamento de TMA, o modelo foi significativo e a variável TMA teve variação muito intensa com relação à média. Os efeitos "peixe", preparo e procedência e a interação peixe * preparo foram significativos com n.s.a. $\alpha = 2.67\%$ em ambos os tipos de teste.

No que se referiu a Preal, QUADRO 22, o modelo apresentou-se significativo com n.s.a. $\alpha = 0.01\%$ e $R^2 = 54.16\%$. O efeito "peixe" e a interação procedência * época foram significativos com n.s.a. $\alpha = 0.4\%$ em ambos os tipos de testes.

Verifica-se portanto, que com exceção de BV, as variáveis propostas contribuem significativamente ao modelo utilizado para identificação das espécies biológicas utilizadas no enlatamento de atuns e bonitos. O fato do produto ter sido embalado na forma de "ralado" ou "sólido", e de ser de origem nacional ou importada foram também fatores significativos na variação do teor de TMA encontrado. A procedência das amostras, foi também significativa para a avaliação dos teores de NNP e BT. A época de industrialização não variou significativamente para nenhuma das variáveis estudadas.

O comportamento do modelo averiguado pareceu não apresentar nenhuma restrição séria quanto às pressuposições envolvidas de normalidade e independência. No que se refere à homocedasticia (homogeneidade de variância),

QUADRO 22 - Análise de variância para proteína real (Preal) em amostras de peixes enlatados.

Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	n.s.a.	R2	C.V.
Modelo	15	336,44	22,43	5,67	0,01*	54,16	8,45
Erro	72	284,75	3,95				
Total corrigido	87	621,19					

Fonte	G.L.	S.Q. tipo I	F	n.s.a.	G.L.	S.Q. tipo III	F	n.s.a.
Peixe	5	84,02	4,25	0,19*	5	76,09	3,85	0,38*
Prep	1	45,79	11,58	0,11*	1	0,09	0,02	87,53
Procd	1	117,15	29,62	0,01*	1	5,06	1,28	26,17
Ei	1	10,75	2,72	10,35	1	1,92	0,49	48,77
Peixe*Prep	2	1,66	0,21	81,03	1	1,38	0,35	55,57
Peixe*Procd	2	10,36	1,31	27,61				
Peixe*Ei	1	5,41	1,37	24,57	1	12,02	3,04	8,54
Prep*Ei	1	26,22	6,63	1,21*	1	7,81	1,98	16,40
Procd*Ei	1	35,02	8,86	0,40*	1	35,02	8,86	0,40*

Prep = preparo (sólido ou ralado)	Q.M. = quadrado médio
Procd = procedência (nacional ou importado)	R2 = coeficiente de determinação
Ei = época (inverno ou verão)	C.V. = coeficiente de variação
G.L. = graus de liberdade	n.s.a. = nível de significância atingido (%)
S.Q. = soma de quadrados	* = significância até 5,20%

o modelo é restrito e não deve ser generalizado.

Futuros trabalhos que empreguem o modelo linear proposto deverão obedecer ajustes heterocedásticos, uma vez que a heterocedasticidade é aqui comprovada (vide 4.2.3.1).

4.2.3 - Procedimento de classificação

Uma vez que, comprovadamente, as variáveis, com exceção de BV, apresentavam efeito do fator "peixe", ou seja, seu comportamento foi distinto de um peixe para outro, o passo seguinte imediato foi buscar a identificação dos peixes enlatados através das variáveis de interesse. Não se buscou explicar a variação de um "peixe" para outro nas variáveis observadas, mas permitiu-se que estas variáveis caso possível, caracterizassem as amostras.

4.2.3.1 - Estatísticas básicas

No que se refere às variabilidades, estas aparentemente diferiram de um peixe para outro, mostrando que as análises de variância anteriormente realizadas apresentavam restrições, QUADROS 18 a 22. Por esta razão, estão apresentadas as estatísticas básicas (QUADRO 23) e as matrizes de variâncias e covariâncias (QUADROS 24 e 25), bem como de correlações (QUADROS 26 e 27). Para se verificar a homogeneidade das mesmas, efetuou-se um teste

QUADRO 23 - Análise de discriminantes: estatísticas básicas em amostras de peixes enlatados

Variavel	N	Media	Variancia	Desvio padrao
<u>Atum</u>				
NNP	47	928,75	17098,51	130,76
BT	47	234,94	1355,26	36,81
BV	47	56,66	114,25	10,68
TMA	47	2,67	2,43	1,56
Preal	47	23,81	8,18	2,86
<u>Atum referência</u>				
NNP	5	907,22	737,45	27,15
BT	5	243,33	294,66	17,16
BV	5	56,99	9,28	3,04
TMA	5	1,02	0,09	0,30
Preal	5	25,05	2,63	1,62
<u>Bonito</u>				
NNP	24	751,57	19489,69	139,60
BT	24	182,23	1920,68	43,82
BV	24	58,31	51,35	7,16
TMA	24	5,90	12,58	3,54
Preal	24	23,74	3,10	20,76
<u>Cavala</u>				
NNP	7	593,04	4412,04	66,42
BT	7	78,88	73,27	8,56
BV	7	55,34	155,73	12,47
TMA	7	4,36	17,70	4,20
Preal	7	21,94	8,63	2,93
<u>Serra</u>				
NNP	4	515,79	2270,71	47,65
BT	4	76,25	443,29	21,05
BV	4	51,88	131,55	11,46
TMA	4	7,02	21,34	4,62
Preal	4	20,15	8,94	2,99

N	= tamanho amostral	BV	= nitrogênio básico volátil
NNP	= nitrogênio não-proteico	TMA	= nitrogênio trimetilamina
BT	= nitrogênio básico total	Preal	= proteína real

chi-quadrado com sessenta graus de liberdade que apresentou um resultado da ordem de 135,14 com n.s.a. $\alpha = 0.01\%$ (KENDALL & STUART, 1966). Neste caso, o comportamento das variáveis muda de um peixe para outro, ou seja, a matriz de variâncias e covariâncias, consequentemente de correlações entre as variáveis definidas, se altera de um peixe enlatado para outro. Tal resultado, de acordo com LACHENBRUCH (1977), justifica o uso das distâncias quadráticas que foram empregadas com o objetivo de discriminação conforme 3.4.1.3.1.

São discutidos, a seguir, os coeficientes de correlação, bem como os resultados para os testes do tipo $H_0: \rho = 0$ versus $H_1: \rho \neq 0$, onde os coeficientes de correlação (ρ) diferem significativamente de 0 ou não, i.e., as variáveis são ou não correlacionadas. Os níveis de significância atingidos (n.s.a.) podem ser encontrados nos QUADROS 26 e 27, juntamente com os valores estimados dos coeficientes de correlação.

Foi possível observar-se então, para o caso de atuns, correlações entre valores de BT e de Preal com os valores de NNP, altamente significativas, respectivamente da ordem de 79.57% e 63.48% com n.s.a. $\alpha = 0.01\%$ em ambos os casos. A correlação entre valores de BV e NNP apresentou-se relativamente baixa, 32.72%, mas com n.s.a. $\alpha = 2.47\%$.

QUADRO 24 - Análise de discriminantes: matrizes de variâncias e covariância em amostras de peixes enlatados

Variaavel	NNP	BT	BV	TMA	Preal
	<u>Atum</u>		G.L. = 46		
NNP	17098,51	3830,44	457,41	31,14	237,53
BT		1355,26	105,61	3,66	60,96
BV			114,25	10,18	6,39
TMA				2,43	0,24
Preal					8,18
	<u>Atum referência</u>		G.L. = 4		
NNP	737,45	125,68	60,03	- 2,03	17,95
BT		294,66	31,64	3,02	25,09
BV			9,28	- 0,10	3,53
TMA				0,09	0,30
Preal					2,63
	<u>Bonito</u>		G.L. = 23		
NNP	19489,69	4662,93	49,86	- 202,69	102,50
BT		1920,68	105,70	- 99,58	2,91
BV			51,35	- 2,60	- 2,71
TMA				12,58	1,79
Preal					3,10
	<u>Cavala</u>		G.L. = 6		
NNP	4412,04	- 152,10	- 147,42	- 97,20	136,88
BT		73,27	- 52,88	- 14,08	- 12,77
BV			155,73	22,50	15,21
TMA				17,70	3,66
Preal					8,67
	<u>Serra</u>		G.L. = 3		
NNP	2270,71	662,14	425,99	174,47	106,08
BT		443,29	35,05	60,89	12,77
BV			131,55	16,92	33,65
TMA				21,34	2,93
Preal					8,94

G.L. = graus de liberdade

NNP = nitrogênio não-proteico

BT = nitrogênio básico total

BV = nitrogênio básico volátil

TMA = nitrogênio trimetilamina

Preal = proteína real

QUADRO 25 - Análise de discriminantes: matriz geral de variâncias e covariâncias estimadas em amostras de peixes enlatados

Variável	NMP	BT	BV	TMA	Preal	G.L. = 82
NMP	15500,35	3475,90	278,31	- 40,20	176,77	
BT		1334,95	87,85	- 24,73	35,77	
BV			95,15	7,24	5,34	
TMA				6,97	1,03	
Preal					6,55	

G.L. = graus de liberdade

NMP = nitrogênio não-proteico

BT = nitrogênio básico total

BV = nitrogênio básico volátil

TMA = nitrogênio trimetilamina

Preal = proteína real

QUADRO 26 - Análise de discriminantes: coeficientes de correlação estimados e n.s.a. em amostras de peixes enlatados

Variaável	NNP	BT	BV	TMA	Preal
<u>Atum</u>					
NNP	100,00 -	79,57 0,01*	32,72 2,47*	15,25 30,59	63,48 0,01*
BT		100,00 -	26,84 6,81	6,37 67,02	57,87 0,01*
BV			100,00 -	61,01 0,01*	20,91 15,82
TMA				100,00 -	5,56 71,02
Preal					100,00 -
<u>Atum referência</u>					
NNP	100,00 -	26,96 66,07	72,54 16,54	24,88 68,65	40,73 49,61
BT		100,00 -	60,48 27,98	58,50 30,01	90,04 3,72
BV			100,00 -	61,01 0,01*	20,91 15,82
TMA				100,00 -	5,56 71,02
Preal					100,00

continua...

QUADRO 26 - Continuação

Variavel	NRP	BT	BV	TMA	Preal
<u>Bonito</u>					
NRP	100,00	76,21	4,98	- 40,92	41,68
	-	0,01*	81,71	4,70*	4,27*
BT		100,00	33,65	- 64,05	3,76
		-	10,78	0,08*	86,12
BV			100,00	- 10,24	- 21,49
			-	63,38	31,32
TMA				100,00	28,77
				-	17,28
Preal					100,00
					-
<u>Cavala</u>					
NRP	100,00	- 26,75	- 17,78	- 34,77	70,12
	-	56,19	70,28	44,46	7,91
BT		100,00	- 49,50	- 39,10	- 50,80
		-	25,86	38,57	24,44
BV			100,00	42,85	41,48
			-	33,74	35,48
TMA				100,00	29,67
				-	51,81
Preal					100,00
					-

continua...

QUADRO 26 - Continuação

Variável	NNP	BT	BV	TMA	Preal
<u>Serra</u>					
NNP	100,00	65,99	77,94	79,24	74,44
	-	34,00	22,06	20,75	25,56
BT		100,00	14,51	62,59	20,29
		-	85,48	37,40	79,71
BV			100,00	31,94	98,11
			-	68,06	1,89*
TMA				100,00	21,26
				-	78,73
Preal					100,00
					-

n.s.a. = nível de significância atingido (%)

NNP = nitrogênio não-protéico

BT = nitrogênio básico total

* = significância até 5,20%

BV = nitrogênio básico volátil

TMA = nitrogênio trimetilamina

Preal = proteína real

QUADRO 27 - Análise de discriminantes: coeficientes de correlação estimados e n.s.a. gerais em amostras de peixes enlatados

Variavel	NNP	BT	BV	TMA	Preal
NNP	100,00 -	76,41 0,01*	22,91 3,72*	- 12,22 27,09	55,47 0,01*
BT		100,00 -	24,64 2,47*	- 25,41 2,04*	38,25 0,04*
BV			100,00 -	28,10 1,01*	21,40 5,20*
TMA				100,00 -	15,30 16,73
Preal					100,00 -

n.s.a. = nível de significância atingido (%)

NNP = nitrogênio não-protéico

BT = nitrogênio básico total

* = significância até 5,20%

BV = nitrogênio básico volátil

TMA = nitrogênio trimetilamina

Preal = proteína real

Quanto a atum referência (A*), apenas uma correlação de valores de Preal com BT foi verificada, apresentando-se com 90.04% e n.s.a. de 3.72%.

O QUADRO 26, no que se refere a bonitos, apresentou uma correlação dos valores de NNP com BT da ordem de 76.21% e n.s.a. $\alpha = 0.01\%$. A correlação entre os valores de NNP e Preal foi da ordem de 41.68% e n.s.a. $\alpha = 4.27\%$, enquanto existe uma correlação inversa entre os valores de TMA e NNP de 40.92% e n.s.a. $\alpha = 4.70\%$. O mesmo ocorreu para os valores de TMA e BT, com uma correlação inversa da ordem de 64.05% e n.s.a. $\alpha = 0,08\%$.

Devemos ressaltar neste trabalho, o fato de se ter obtido correlação significativa entre TMA e BV para atuns, da ordem de 61,01%, a mesma se mantendo para atum referência (QUADRO 26), enquanto que para bonitos, a correlação não foi significativa, podendo-se assumir que não difere de zero significativamente. Isto demonstra claramente que os dois grupos têm comportamento distinto em relação às variáveis TMA e BV. Ocorrências desta ordem eram esperadas mediante o teste chi - quadrado realizado no mesmo item.

Nenhum valor significativo foi obtido para as correlações entre as variáveis para cavalas, ao passo que para serras, QUADRO 26, apenas Preal correlacionou-se em nível altamente significativo com BV, 98.11% e n.s.a. $\alpha = 1.89\%$.

De modo independente do fator "peixe", as correlações entre TMA com NNP e Preal não foram significativas, o que justificaria sua inclusão como prática de laboratório para o caso geral (QUADRO 27).

Os resultados aqui obtidos para cavalas e serras não devem ser admitidos como conclusivos, uma vez que para esses casos só foi possível contar com pequeno número de amostras.

4.2.3.2 - Classificação através da função discriminante

O caráter de homogeneidade ou heterogeneidade das variâncias, e portanto, o comportamento dos dados amostrais submetidos à análise, permitiu montar os QUADROS 28 e 29, para a elaboração dos quais se procurou caracterizar e medir as variâncias e covariâncias. Neste particular, determinados "distâncias às médias" (núcleos) das distribuições conjuntas das variáveis de um "peixe" para outro, segundo o modelo no sub-item 3.4. Observou-se, então, que de um total de 47 amostras de atum e 5 de atum referência obtivemos, pelo modelo apresentado usando as variáveis propostas em conjunto (NNP, BT, BV, TMA e Preal), uma classificação amostral de 93.62% e 100.00%, respectivamente. Para bonitos alcançou-se 58.33% de um total de 24 amostras, sendo 20.83% destas classificadas como atum e também igual teor classificado como cavalas (QUADRO 28). A classificação amostral do grupo ilustrativo

QUADRO 28 - Classificação amostral e percentual classificado de amostras de peixes enlatados utilizando-se as variáveis NMP, BT, BV, TMA e Preal

Peixe	A	A*	B	C	S	Total
A	44 93,62	1 2,13	2 4,26	0 0,00	0 0,00	47 100,00
A*	0 0,00	5 100,00	0 0,00	0 0,00	0 0,00	5 100,00
B	5 20,83	0 0,00	14 58,33	0 0,00	5 20,83	24 100,00
C	0 0,00	0 0,00	0 0,00	6 85,71	1 14,29	7 100,00
R	0 0,00	0 0,00	0 0,00	0 0,00	1 100,00	1 100,00
S	0 0,00	0 0,00	0 0,00	0 0,00	4 100,00	4 100,00
TOTAL	49 55,68	6 6,82	16 18,18	6 6,82	11 12,50	88 100,00

A = atum B = bonito R = sardinha A* = atum referência C = cavala S = serra

NMP = nitrogênio não-protéico

TMA = nitrogênio trimetilamina

BT = nitrogênio básico total

Preal = proteína real

BV = nitrogênio básico volátil

QUADRO 29 - Probabilidades de classificação de amostras de peixes enlatados utilizando-se as variáveis NMP, BT, BV, TMA e Preal (1)

Amostra	Apresentada	Classificada		A	A*	B	C	S
1	B	S	*	0,00	0,00	6,54	0,00	93,46
2	A	A		99,50	0,00	0,50	0,00	0,00
3	A	A		99,88	0,00	0,12	0,00	0,00
4	B	A	*	58,82	0,00	41,18	0,00	0,00
5	B	S	*	0,02	0,00	39,42	0,00	60,56
6	A	A		93,30	0,00	6,70	0,00	0,00
7	B	S	*	0,00	0,00	30,44	0,00	69,56
8	A	A		99,97	0,00	0,03	0,00	0,00
9	B	B		0,01	0,00	96,78	0,00	3,22
10	A	A		95,90	0,00	4,10	0,00	0,00
11	A	A		96,43	0,00	3,57	0,00	0,00
12	A	A		66,06	0,00	33,94	0,00	0,00
13	A	A		95,01	0,00	4,99	0,00	0,00
14	A	A		94,54	2,62	2,84	0,00	0,00
15	B	A	*	59,89	0,00	40,11	0,00	0,00
16	A	A		84,68	0,00	15,32	0,00	0,00
17	A	A		81,63	0,00	18,37	0,00	0,00
18	A	A		92,37	0,00	7,63	0,00	0,00
19	A	A		94,68	0,00	5,32	0,00	0,00
20	B	S	*	0,00	0,00	42,09	0,00	57,91
21	A	A		57,40	42,55	0,05	0,00	0,00
22	A	A		92,96	0,00	7,04	0,00	0,00
23	A	A		87,82	0,00	12,18	0,00	0,00
24	A	A		51,65	0,00	48,35	0,00	0,00
25	A	A		91,97	0,00	8,03	0,00	0,00
26	A	A		91,67	0,00	8,33	0,00	0,00
27	A	A		94,20	0,00	5,80	0,00	0,00
28	B	B		0,00	0,00	100,00	0,00	0,00
29	A	A		99,77	0,00	0,23	0,00	0,00
30	A	A		100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31	B	A	*	78,94	0,00	21,06	0,00	0,00
32	A	A		86,40	0,00	13,60	0,00	0,00
33	A	A		89,88	0,00	10,12	0,00	0,00
34	A	A		95,63	0,00	4,37	0,00	0,00
35	A	A		97,97	0,00	2,03	0,00	0,00
36	A	A		99,90	0,00	0,10	0,00	0,00
37	A	A		74,10	0,00	25,90	0,00	0,00
38	A	A		93,30	0,00	6,70	0,00	0,00
39	A	A		74,53	0,00	25,47	0,00	0,00
40	A	A		98,23	0,16	1,61	0,00	0,00
41	A	A		85,99	0,00	14,01	0,00	0,00
42	A	A		90,75	0,00	9,25	0,00	0,00
43	B	A	*	67,07	0,00	32,93	0,00	0,00
44	A	A*	*	11,26	86,84	1,90	0,00	0,00
45	A	A		87,67	0,01	12,32	0,00	0,00
46	A	B	*	1,06	0,00	98,94	0,00	0,00
47	A	A		89,74	0,00	10,26	0,00	0,00

continua...

QUADRO 29 - continuação

48	B	B		0.00	0.00	100.00	0.00	0.00
49	A	A		88.34	0.00	11.66	0.00	0.00
50	A	A		92.00	0.47	7.54	0.00	0.00
51	A	A		83.80	0.00	16.20	0.00	0.00
52	A	A		79.54	0.00	20.46	0.00	0.00
53	B	B		41.27	0.00	58.73	0.00	0.00
54	A	A		88.16	0.00	11.84	0.00	0.00
55	B	S	*	0.00	0.00	5.67	0.00	93.33
56	B	B		0.25	0.00	99.75	0.00	0.00
57	A	A		99.80	0.00	0.20	0.00	0.00
58	A	B	*	43.62	0.00	56.38	0.00	0.00
59	A	A		99.89	0.00	0.11	0.00	0.00
60	B	B		0.00	0.00	100.00	0.00	0.00
61	A*	A*		0.24	99.69	0.07	0.00	0.00
62	B	B		27.60	0.00	72.40	0.00	0.00
63	A*	A*		0.02	99.98	0.00	0.00	0.00
64	B	B		27.72	0.00	72.28	0.00	0.00
65	A*	A*		0.19	99.65	0.16	0.00	0.00
66	B	B		28.89	0.00	71.11	0.00	0.00
67	A*	A*		0.38	99.50	0.12	0.00	0.00
68	B	A	*	77.02	0.00	22.98	0.00	0.00
69	A*	A*		0.15	99.67	0.18	0.00	0.00
70	B	B		48.81	0.00	51.19	0.00	0.00
71	B	B		45.35	0.00	54.65	0.00	0.00
72	B	B		4.35	0.00	95.65	0.00	0.00
73	A	A		90.82	0.00	9.18	0.00	0.00
74	B	B		0.27	0.00	99.73	0.00	0.00
75	A	A		99.19	0.00	0.81	0.00	0.00
76	B	B		9.09	0.00	90.91	0.00	0.00
77	S	S		0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
78	C	C		0.00	0.00	0.01	99.99	0.00
79	C	C		0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
80	S	S		0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
81	C	C		0.00	0.00	0.00	99.65	0.34
82	C	C		0.01	0.00	0.00	99.29	0.71
83	S	S		0.00	0.00	0.01	1.51	98.49
84	C	C		0.00	0.00	0.00	84.73	15.27
85	S	S		0.00	0.00	0.46	0.00	99.54
86	R	S	*	0.00	0.00	0.03	0.00	99.97
87	C	C		0.01	0.00	0.00	99.81	0.18
88	C	S	*	0.00	0.00	0.01	18.43	81.56

A = atum B = bonito C = cavala R = sardinha S = serra
 * = indica classificação divergente da apresentada

(1) NNP = nitrogênio não-protéico
 BT = nitrogênio básico total
 BV = nitrogênio básico volátil
 TMA = nitrogênio trimetilamina
 Preal = proteína real

(C, R, S), apresentou-se também significativamente homogênea.

O QUADRO 29 apresenta probabilidades de classificação das amostras de peixes enlatados utilizando-se como referência o conjunto de variáveis citado, onde quinze amostras de um total de oitenta e oito, foram classificadas divergentemente da inicialmente apresentada.

Considerando-se a classificação pelos ictiologistas, onde os membros da tribo Thunnini são considerados atuns e os membros da tribo Sardini são considerados bonitos (FIGURA 1), e a classificação apresentada por COLLETTE, (QUADRO 7), destacam-se as amostras de número 1, 5, 7, 20 e 55 como bonitos classificados como serras; as amostras número 86 e 88 eram originalmente de sardinha e cavala e foram também classificadas como serras. Salienta-se também neste quadro as amostras de número 46 e 58 classificadas de atum para bonito. A amostra 46 mostrou características similares às de bonito com 98,46% de probabilidade, enquanto que a amostra 58 apresentou 43% de probabilidade de classificação como atum e 56% como bonito. Torna-se interessante salientar a classificação das amostras de número 4, 15, 31, 43 e 68, originalmente bonitos, classificadas como atuns. Para este último caso, estaríamos aparentemente com amostras de relativo maior valor comercial sendo oferecidas em comércio por preço relativamente inferior.

4.2.4 - Procedimento de classificação para atuns e bonitos

4.2.4.1 - Utilização das variáveis principais

Como mencionado em 4.2.3.2, a classificação taxonômica de atuns e bonitos é divergente da classificação comercial dos mesmos, onde membros de uma mesma tribo são frequentemente, em uso popular, diferentemente classificados e comercializados. Procurou-se, portanto, uma classificação entre as espécies comercialmente mais significativas, atuns e bonitos. Para isso, inicialmente, foi proposto o conjunto de variáveis NNP, BT, EV, TMA e Preal. O resultado obtido é apresentado pelo QUADRO 30, o qual denominou-se modelo M1. Neste caso, das 47 amostras de atum, obteve-se uma classificação amostral de 93.62%, para A%, 100.00% e para bonitos, 79.17%.

As distâncias quadráticas apresentadas no QUADRO 31 referem-se a estes grupos de atum, atum-referência e bonito. Exemplificando-se, uma amostra qualquer rotulada como atum, será então, classificada no grupo que fornecesse a menor distância quadrática conforme exemplificado em 3.4.1.2.1.

As probabilidades de classificação de atuns e bonitos, segundo o modelo M1, podem também ser melhor observadas no QUADRO 32, onde as amostras 4, 15, 31, 43, e 68, foram classificadas divergentemente (bonito para atum) e as amostras 46 e 58, atum para bonito, o que indicaria uma

QUADRO 30 - Classificação amostral e percentual classificado de amostras de atuns e bonitos enlatados utilizando-se as variáveis NNP, BT, BV, TMA, e Preal (M1)

Peixe	A	A*	B	Total
A	44 93,62	1 2,13	2 4,26	47 100,00
A*	0 0,00	5 100,00	0 0,00	5 100,00
B	5 20,83	0 0,00	19 79,17	24 100,00
TOTAL	49 64,47	6 7,89	21 27,63	76 100,00

A = atum A* = atum referência B = bonito

QUADRO 31 - Distâncias quadráticas (D2) para amostras de atuns e bonitos enlatados utilizando-se as variáveis NNP, BT, BV, TMA e Preal (M1)*

Amostras	Amostra classificada		
	A	A*	B
A	22,54	128,55	24,90
A*	25,05	9,66	26,79
B	32,35	1488,87	22,68

A = atum A* = atum referência B = bonito

NNP = nitrogênio não-protéico
 BT = nitrogênio básico total
 BV = nitrogênio básico volátil
 TMA = nitrogênio de trimetilamina
 Preal = proteína real

QUADRO 32 - Probabilidades de classificação de amostras de atuns e bonitos enlatados utilizando-se as variáveis NNP, BT, BV, TMA e Preal (M1)*

Amostra	Apresentada	Classificada	A	A*	B
1	B	B	0.00	0.00	100.00
2	A	A	99.50	0.00	0.50
3	A	A	99.88	0.00	0.12
4	B	A	* 58.82	0.00	41.18
5	B	B	0.04	0.00	99.96
6	A	A	93.30	0.00	6.70
7	B	B	0.00	0.00	100.00
8	A	A	99.97	0.00	0.03
9	B	B	0.01	0.00	99.99
10	A	A	95.90	0.00	4.10
11	A	A	96.43	0.00	3.57
12	A	A	66.06	0.00	33.94
13	A	A	95.01	0.00	4.99
14	A	A	94.54	2.62	2.84
15	B	A	* 59.89	0.00	40.11
16	A	A	84.68	0.00	15.32
17	A	A	81.63	0.00	18.37
18	A	A	99.37	0.00	7.63
19	A	A	94.68	0.00	5.32
20	B	B	0.01	0.00	99.99
21	A	A	57.40	42.55	0.05
22	A	A	92.96	0.00	7.04
23	A	A	87.82	0.00	12.18
24	A	A	51.65	0.00	48.35
25	A	A	91.97	0.00	8.03
26	A	A	91.67	0.00	8.33
27	A	A	94.20	0.00	5.80
28	B	B	0.00	0.00	100.00
29	A	A	99.77	0.00	0.23
30	A	A	100.00	0.00	0.00
31	B	A	* 78.94	0.00	21.06
32	A	A	86.40	0.00	13.60
33	A	A	89.88	0.00	10.12
34	A	A	95.63	0.00	4.37
35	A	A	97.97	0.00	2.03
36	A	A	99.90	0.00	0.10
37	A	A	74.10	0.00	25.90
38	A	A	93.30	0.00	6.70
39	A	A	74.53	0.00	25.47
40	A	A	98.23	0.16	1.61
41	A	A	85.99	0.00	14.01
42	A	A	90.75	0.00	9.25
43	B	A	* 67.07	0.00	32.93
44	A	A*	* 11.26	86.84	1.90
45	A	A	87.67	0.01	12.32
46	A	B	* 1.06	0.00	98.94

continua...

QUADRO 32 - continuação

47	A	A	89,74	0,00	10,26
48	B	B	0,00	0,00	100,00
49	A	A	88,34	0,00	11,66
50	A	A	92,00	0,47	7,54
51	A	A	83,80	0,00	16,20
52	A	A	79,54	0,00	20,46
53	B	B	41,27	0,00	58,73
54	A	A	88,16	0,00	11,84
55	B	B	0,00	0,00	100,00
56	B	B	0,25	0,00	99,75
57	A	A	99,80	0,00	0,20
58	A	B	* 43,62	0,00	56,38
59	A	A	99,89	0,00	0,11
60	B	B	0,00	0,00	100,00
61	A*	A*	0,24	99,69	0,07
62	B	B	27,60	0,00	72,40
63	A*	A*	0,02	99,98	0,00
64	B	B	27,70	0,00	72,28
65	A*	A*	0,19	99,65	0,16
66	B	B	28,89	0,00	71,11
67	A*	A*	0,38	99,50	0,12
68	B	A	* 77,02	0,00	22,98
69	A*	A*	0,15	99,67	0,18
70	B	B	48,81	0,00	51,19
71	B	B	45,35	0,00	54,65
72	B	B	4,35	0,00	95,65
73	A	A	90,82	0,00	9,18
74	B	B	0,27	0,00	99,73
75	A	A	99,19	0,00	0,81
76	B	B	9,09	0,00	90,91

A = atum A* = atum referência B = bonita

NMP = nitrogênio não-protéico
BT = nitrogênio básico total
BV = nitrogênio básico volátil
TMA = nitrogênio trimetilamina
Preal = proteína real

substituição de espécies, com exceção da amostra 68, cuja substituição se caracterizaria como "vantajosa" ao consumidor (atum comercializado como bonito). Observa-se que as amostras inicialmente citadas eram todas rotuladas como bonito ralado nacional, o que evidencia a utilização natural de sobras de enlatamento para este tipo de produto como uma provável mistura de espécies.

4.2.4.2 - Utilização de outros modelos

4.2.4.2.1 - Exclusão de variáveis

Foram averiguadas a seguir, algumas alternativas que envolvessem as contribuições das variáveis ao modelo. O QUADRO 33 apresenta a possibilidade de exclusão da variável BV no modelo. Chamou-se esta possibilidade de modelo M2, onde observou-se que o percentual de classificação das amostras referência (A*), foi mantido em 100.00%, contudo, houve um declínio de eficiência na classificação de atuns e bonitos, especialmente no que se refere a estes últimos, onde o decréscimo foi da ordem de doze pontos percentuais.

O QUADRO 34 nos apresenta a hipótese de não se considerar a variável TMA na elaboração do modelo. Para este caso, M3, a queda de eficiência foi ainda maior para a classificação de atuns.

QUADRO 33 - Classificação amostral e percentual classificado de amostras de atuns e bonitos enlatados excluindo-se a variável BV (bases voláteis), (M2)

Peixe	A	A*	B	Total
A	43 91,49	1 2,13	3 6,38	47 100,00
A*	0 0,00	5 100,00	0 0,00	5 100,00
B	7 29,17	1 4,17	16 66,67	24 100,00
TOTAL	50 65,79	7 9,21	19 25,00	76 100,00

A = atum A* = atum referência B = bonito

QUADRO 34 - Classificação amostral e percentual classificado de amostras de atuns e bonitos enlatados excluindo-se a variável TMA (trimetilamina), (M3)

Peixe	A	A*	B	Total
A	41 87,23	2 4,26	4 8,51	47 100,00
A*	0 0,00	5 100,00	0 0,00	5 100,00
B	4 16,67	0 0,00	20 83,33	24 100,00
TOTAL	45 59,21	7 9,21	24 31,58	76 100,00

A = atum A* = atum referência B = bonito

Estes resultados demonstram claramente que as contribuições de cada componente do modelo variam, resultado que tivemos de estabelecer comprovadamente. Por esta razão foi feito a seguir, um estudo de inclusão, passo a passo, de variáveis ao modelo discriminante.

4.2.4.2.2 - Inclusão de variáveis

Obteve-se neste caso, que apenas as variáveis TMA, NNP e Preal foram incluídas, com valores de F significativos e com contribuições em R² da ordem de 33.37%, 17.60% e 8.33%. Tal não se deu com BT e BV, pois apresentaram contribuições muito baixas, da ordem de 1% aproximadamente, e com valores de F pouco significativos, como está apresentado no QUADRO 35.

Desta forma, pode-se observar que para o modelo completo (todas as variáveis principais propostas) para classificação de atuns e bonitos, as mudanças observadas nos resultados, não deverão ser em média, provenientes de BT e BV, pois suas inclusões no modelo não causaram mudanças significativas. Então, caso se pretenda o melhor resultado com um menor número possível de variáveis (determinações químicas), o uso de TMA, NNP e Preal será suficiente. Ainda mais, a escolha de inclusão de BT ou BV não deverá causar grandes mudanças, uma vez que seu R² é baixo, pouco significativo e elas são correlacionadas com a variável NNP incluída. Poder-se-ia, inclusive, considerar

QUADRO 35 - Inclusão, passo a passo, de variáveis classificatórias para amostras de atuns e bonitos enlatados

Passo	Variável		R2 parcial	F	n.s.a.(%)
	Incluída	Rejeitada			
1	TMA		33,37	18,28	0,01*
2	NNP		17,60	7,69	0,09*
3	Preal		8,33	3,22	4,57*
4		BT	1,38	0,45	63,69
5		BV	1,34	0,47	62,43

NNP = nitrogênio não-protético
 BT = nitrogênio básico total
 BV = nitrogênio básico volátil
 * = significância até 5,20%

TMA = nitrogênio trimetilamina
 Preal = proteína real
 n.s.a. = nível de significância atingido

a inclusão de BT, pois seu R^2 é pouco maior e, neste caso, aproveitando esta pequena informação adicional dada por BT, foi verificado que o melhor modelo até esta fase do trabalho seria o modelo M2 (modelo que desconsidera a variável BV).

4.2.4.3 - Utilização das variáveis adicionais (Q1 a Q7)

Considerando-se as razões anteriormente definidas, empregou-se a técnica de incluir variáveis passo a passo no modelo, ainda para o grupo principal A, A* e B, ou seja, dados NNP, BT, BV, TNA e Preal e Q1 a Q7, relacionar as melhores variáveis para o modelo.

Pelo QUADRO 36, observamos que Q3 e Q7 seriam as únicas variáveis que deveriam compor o modelo. Foi verificado o comportamento da função distância quadrática neste caso em que tivemos somente as variáveis Q3 e Q7 como de importância, QUADRO 37, obtendo-se o que se chamou de modelo M4. Designou-se modelo M5 o caso que englobava as variáveis individuais em conjunto e seus quocientes, QUADRO 38.

Pela observação conjunta destes quadros, depreende-se que a inclusão de variáveis muito correlacionadas com outras variáveis simples e seus quocientes, não só constitui um fator anti-econômico, como também implica em redundância ao modelo. Observa-se, então, que no modelo M5

QUADRO 36 - Inclusão, passo a passo, de variáveis classificatórias e seus quocientes, para amostras de atuns e bonitos enlatados

Passo	Variável		R2 parcial	F	n.s.a.(%)
	Incluída	Rejeitada			
1	Q3		38,16	22,52	0,01*
2	Q7		15,17	6,44	0,27*
3		NMP	1,29	0,46	63,16
4		BT	2,74	0,99	37,36
5		BV	1,08	0,39	67,91
6		TMA	1,09	0,39	67,84
7		Presal	1,55	0,56	57,39
8		Q1	0,57	0,20	81,52
9		Q2	1,43	0,51	60,02
10		Q4	1,31	0,47	62,68
11		Q5	0,80	0,29	75,14
12		Q6	2,78	1,01	36,79

NMP = nitrogênio não-proteico

BT = nitrogênio básico total

BV = nitrogênio básico volátil

TMA = nitrogênio trimetilamina

Presal = proteína real

n.s.a. = nível de significância atingido

* = significância até 5,20%

Q1 = 100 BT/NMP

Q2 = 100 BV/NMP

Q3 = 100 TMA/NMP

Q4 = 100 BV/BT

Q5 = 100 TMA/BT

Q6 = 100 TMA/BV

Q7 = 100 NMP/(160 X Presal)

QUADRO 37 - Classificação amostral e percentual classificado de amostras de atuns e bonitos, considerando-se os quocientes Q3 e Q7 (H4)

Peixe	A	A*	B	Total
A	43 91,49	2 4,26	2 4,26	47 100,00
A*	0 0,00	5 100,00	0 0,00	5 100,00
B	11 45,83	0 0,00	13 54,17	24 100,00
TOTAL	54 71,05	7 9,21	15 19,74	76 100,00

A = atum Q3 = 100 TMA/MNP
A* = atum referência Q7 = 100 MNP/(160 X Preal)
B = bonito

QUADRO 38 - Classificação amostral e percentual classificado de amostras de atuns e bonitos, considerando-se o conjunto de variáveis NNP, BT, BV, TMA e Preal e seus quocientes Q1 a Q7 (N5)

Peixe	A	A*	B	Total
A	46 97,87	0 0,00	1 2,13	47 100,00
A*	4 80,00	1 20,00	0 0,00	5 100,00
B	8 33,33	0 0,00	16 66,67	24 100,00
TOTAL	58 74,32	1 1,32	17 22,37	76 100,00

NNP = nitrogênio não-proteico	Q1 = 100 BT/NNP
BT = nitrogênio básico total	Q2 = 100 BV/NNP
BV = nitrogênio básico volátil	Q3 = 100 TMA/NNP
TMA = nitrogênio trimetilamina	Q4 = 100 BV/BT
Preal = proteína real	Q5 = 100 TMA/BT
	Q6 = 100 TMA/BV
	Q7 = 100 NNP/(160 X Preal)

as amostras referência A*, foram mal classificadas. Por esta razão, quando comparado ao modelo M4, o modelo M5 foi preterido.

Restou, portanto, averiguar os modelos M1 e M4 e, dentre estes, procurar o que induzisse ao menor erro possível quanto à classificação amostral.

4.2.4.4 - Seleção do melhor modelo

A escolha do melhor modelo classificatório de atuns e bonitos enlatados baseou-se sempre no critério de opção pelo modelo de menor erro. Para tanto, foram considerados os vários tipos de possibilidades de erro, tais como, o caso em que a distância quadrática calculada não possibilitou a classificação correta principalmente no que se refere aos atuns referência. Uma outra hipótese de erro aventada foi o fato do erro em se classificar uma amostra de atum como uma amostra de bonito e vice-versa.

Quanto à primeira forma de erro, nenhum dos quatro modelos selecionados (M1, M2, M3 e M4), mostrou qualquer ocorrência. Os modelos M1, M2 e M3, foram praticamente equivalentes no que tange à classificação de atuns (QUADROS 30, 33, 34 e 37). Para o caso de bonitos, obteve-se respectivamente os valores 19, 16, 20 e 13 para os referidos modelos. Se considerarmos o caso de M1 em que 44 dos 47 atuns foram através deste modelo classificados como atuns, então, os três casos restantes representariam uma

classificação "errônea" (QUADRO 39).

O QUADRO 40 ilustra a tentativa de se obter o modelo que em conjunto apresentasse a mínima forma de erro. Neste quadro, cada casela representa os postos obtidos na classificação apresentada pelo quadro anterior. Considerando-se tais resultados foi selecionado como melhor escolha, o modelo M1, ou seja, o modelo que englobasse todas as variáveis principais, NNP, BT, BV, TMA e Preal, e não seus quocientes Q1 a Q7, conforme discutido.

Cabe aqui ressaltar a discussão apresentada no item 4.2.4.2.2, quando, dentro do melhor modelo, o uso de TMA, NNP e Preal revelou-se suficiente (QUADRO 35). Neste caso, as distâncias quadráticas para amostras de atuns e bonitos enlatados seriam as calculadas apenas em função de TMA, NNP e Preal, o que nos levaria aos resultados apresentados no QUADRO 31, visto que, pelo QUADRO 35, com seus valores de R2 e n.s.a. apresentados, BT e BV não seriam considerados.

4.2.4.5 - Possibilidade de generalização

Pretendeu-se em seguida, complementar o estudo procedendo a inclusão ao grupo principal A, A* e E, do grupo complementar C, R e S, no sentido de se observar o comportamento do melhor modelo selecionado anteriormente no que se refere ao conjunto de espécies de pescado enlatado proposto inicialmente. Para tal, utilizou-se novamente a

QUADRO 39 - Classificação "errônea" de amostras de atuns e bonitos enlatados, segundo diferentes modelos classificatórios (M1 a M4)

Modelo	A → não A	B → não B	A → B	B → A
M1	3	5	2	5
M2	4	8	3	7
M3	6	4	4	4
M4	4	11	2	11

A = atum B = bonito

- M1 = utiliza as variáveis conjuntas NNP, BT, BV, TMA e Preal
 M2 = exclui a variável BV
 M3 = exclui a variável TMA
 M4 = utiliza apenas os quocientes Q3 e Q7
 NNP = nitrogênio não-protéico
 BT = nitrogênio básico total
 BV = nitrogênio básico volátil
 TMA = nitrogênio trimetilamina
 Preal = proteína real
 Q3 = 100 TMA/NNP
 Q7 = $100 \text{ NNP}/(160 \times \text{Preal})$

QUADRO 40 - Postos obtidos através de classificação "errônea" de amostras de atuns e bonitos, segundo diferentes modelos classificatórios (M1 a M4)

Modelo	A → não A	B → não B	A → B	B → A	Total
M1	1	2	1,5	2	6,5
M2	2,5	3	3	3	11,5
M3	4	1	4	1	10
M4	2,5	4	1,5	4	12

A = atum B = bonito

M1 = utiliza as variáveis conjuntas NNP, BT, BV, TMA e Preal
M2 = exclui a variável BV
M3 = exclui a variável TMA
M4 = utiliza apenas os quocientes Q3 e Q7
NNP = nitrogênio não-protéico
BT = nitrogênio básico total
BV = nitrogênio básico volátil
TMA = nitrogênio trimetilamina
Preal = proteína real
Q3 = 100 TMA/NNP
Q7 = 100 NNP/(160 X Preal)

técnica passo a passo e, pelo QUADRO 41, observamos que a variável BV não foi incluída, pois no conjunto, o coeficiente de determinação obtido para esta variável não foi significativo. Mais uma vez, esta variável não contribuiu significativamente ao modelo, sendo sua utilização dispensada.

Com relação a BT, esta variável foi a primeira a ser incluída, seguida das mesmas obtidas anteriormente e na mesma ordem, ou seja, TMA, NNP e Preal. Saliente-se que os respectivos R^2 parciais para BT, TMA e NNP foram 67.73%, 55.59% e 13.16% com nível de significância $< = 4.21\%$. Conclui-se que, para diferenciar-se bonitos de atuns, a utilização das variáveis TMA, NNP e Preal foi necessária e suficiente. Se, por outro lado, o problema considerar também outras espécies de peixes, se faz necessária a inclusão da variável BT ao conjunto de variáveis. Ressalte-se a sua maior importância neste novo conjunto (QUADRO 41).

4.3 - Análise sensorial

4.3.1 - Avaliação inicial

O QUADRO 42 apresenta o resultado da identificação das amostras através de cartelas cromáticas. A sigla NI correspondeu aos casos em que a amostra não pode ser identificada. Obteve-se da amostra composta por bonitos,

QUADRO 41 - Inclusão, passo a passo, de variáveis classificatórias para amostras de peixes enlatados (1)

Passo	Variável		R2 parcial	F	n.s.a.(%)
	Incluída	Rejeitada			
1	BT		69,73	37,77	0,01*
2	TMA		25,59	5,57	0,02*
3	MNP		13,16	2,42	4,21*
4	Preal		10,30	1,81	11,87
5		BV	7,31	1,23	30,24

(1) = atuns, bonitos e outras espécies

MNP = nitrogênio não-protéico

TMA = nitrogênio trimetilamina

BT = nitrogênio básico total

Preal = proteína real

BV = nitrogênio básico volátil

n.s.a. = nível de significância atingido

* = significância até 5,20%

QUADRO 42 - Identificação da cor de amostras de atuns e bonitos enlatados através de cartelas cromáticas (com 8 provadores)

		Cartela																							
Amostra		A		B		C		D		E		F		G		H		I		J		NI			
		n	s	n	s	n	s	n	s	n	s	n	s	n	s	n	s	n	s	n	s	n	s		
B	1	0	0	4	1	0	0	0	1	3	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1		
	4	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	6	5	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0		
	5	0	0	1	2	0	0	4	1	2	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1		
	7	0	0	2	1	0	0	4	1	1	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1		
	9	1	0	1	2	0	0	4	0	1	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2		
	15	0	0	0	0	0	0	0	0	5	4	0	0	0	1	3	3	0	0	0	0	0	0		
H	20	0	0	3	2	0	0	0	2	5	3	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0		
	28	0	0	0	0	0	0	0	0	5	3	0	0	0	2	3	2	0	0	0	0	0	1		
I	31	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	3	5	4	0	1	0	0	0	0		
	43	0	0	0	0	0	0	0	0	4	3	0	0	1	2	3	3	0	0	0	0	0	0		
T	48	0	0	2	0	0	0	2	6	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	53	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	3	6	4	0	1	0	0	0	0		
D	55	0	0	5	1	0	0	1	4	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1		
	56	0	0	1	0	1	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	6	1	0	0	0		
	60	0	0	5	4	0	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0		
A	2	0	0	1	4	1	1	4	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0		
	3	0	0	0	0	0	0	0	0	4	4	0	0	0	0	2	2	0	0	0	0	2	2		
	6	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	7	5	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0		
	8	0	0	1	0	0	0	0	0	2	2	4	4	0	0	1	1	0	1	0	0	0	0		
	10	2	2	0	0	0	0	3	3	3	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	11	0	0	0	0	0	0	2	0	1	0	2	1	0	0	1	1	1	6	0	0	1	0		
	12	0	0	0	0	0	0	1	0	3	0	0	0	1	0	1	4	1	2	1	2	0	0		
	13	0	0	0	0	0	0	1	0	4	0	0	0	0	0	1	5	2	1	0	2	0	0		
	14	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	2	0	0	0	1	5	3	3	0	0	0	0		
	16	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	1	1	3	3	3	0	1	0	0		
U	17	0	0	0	0	0	0	2	0	2	0	1	0	0	1	1	1	2	5	0	1	0	0		
	18	0	0	0	0	0	0	1	0	3	0	1	0	0	0	1	4	2	4	0	0	0	0		
	19	0	0	0	0	0	0	1	0	3	0	1	0	0	0	2	5	0	0	1	3	0	0		
	21	0	0	0	0	0	0	4	0	1	1	0	0	1	1	0	4	2	1	0	1	0	0		
	22	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	4	4	1	1	0	0	1	2	0	0	0	0		
	23	0	0	0	0	0	0	4	2	0	0	1	0	1	0	0	1	2	5	0	0	0	0		
	24	0	0	0	0	0	0	0	4	4	0	2	1	1	1	0	0	1	2	0	0	0	0		
	25	0	0	0	0	0	0	1	3	1	0	3	0	1	0	1	1	1	4	0	0	0	0		
	26	0	0	0	0	0	0	0	0	5	1	0	0	1	5	2	2	0	0	0	0	0	0		
	27	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	1	3	1	2	1	1	0	2	0	0	0	0		
M	29	0	0	0	0	0	0	5	1	0	0	0	0	1	1	0	1	2	4	0	1	0	0		
	30	0	0	0	0	0	0	0	1	5	0	0	0	1	0	1	1	1	5	0	0	0	1		
	32	0	0	0	0	0	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0	7	4	1	0	0	0	0		
	33	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	1	1	5	2	2	0	0	0	0		
	34	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	2	5	5	0	1	0	0	0	0		
	35	0	0	0	0	0	0	2	0	2	0	0	0	0	1	1	5	3	2	0	0	0	0		
	36	0	0	0	0	0	1	0	0	2	1	0	0	0	0	3	5	3	1	0	0	0	0		

continua...

QUADRO 42 - continuação

	37	0	0	0	0	0	0	1	0	3	0	0	0	0	0	3	6	1	2	0	0	0	0
	38	0	0	0	0	0	1	2	0	2	0	0	0	0	0	0	6	3	0	1	1	0	0
	39	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	5	1	0	0	0	0	0	1	1	3	0	0
	40	0	0	0	1	0	2	1	0	6	0	0	0	0	0	0	2	4	2	0	1	0	0
A	41	0	0	0	0	0	0	3	1	0	0	0	0	1	0	0	2	4	4	0	1	0	0
	42	0	0	0	0	0	0	1	1	2	0	0	0	0	1	0	0	5	4	0	1	0	0
	44	0	0	3	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	5	1	2	0	0
T	45	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	1	4	3	3	0	1	0	0
	46	0	1	1	0	0	0	5	3	1	2	0	0	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0
U	47	0	0	0	0	0	0	0	0	5	1	0	0	0	2	1	3	2	2	0	0	0	0
	49	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	2	0	0	0	0	1	3	4	0	0	0	0
	50	0	0	0	0	0	0	3	1	0	0	0	0	0	0	0	2	4	4	1	1	0	0
	51	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	2	5	2	2	0	1	0	0
M	52	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	4	2	2	5	1	1	0	0
	54	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	1	6	5	1	0	1	0	0
	57	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	5	6	2	1	0	0
	58	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	1	2	2	5	1	1	0	0
	59	0	0	0	0	0	0	0	0	5	1	1	0	0	1	1	2	1	4	0	0	0	0

n = amostra sem agente químico redutor
s = amostra com agente químico redutor
NI = não identificado

seis casos sem o uso de redutor, e sete casos com o uso de redutor que foram impossíveis de serem identificados. Da intersecção destes casos pode-se notar que não houve coincidência em dois casos, ou seja, as cinco amostras que não foram identificadas com os matizes das cartelas cromáticas, mostraram tal fato em ambas as situações de presença ou ausência de agente redutor. Podemos dizer, então, que nas amostras, a proporção de impossibilidade de identificação mínima foi de $5/15 = 0.33$ e de impossibilidade de identificação máxima de $7/15 = 0.47$.

De modo similar, para atuns, o mínimo foi $2/45 = 0.04$ e $3/45 = 0.07$ para o máximo.

Considerando-se o mesmo fenômeno, independentemente do uso ou não de agente redutor, temos, para falta de identificação, a proporção $13/30 = 0.43$ para bonitos e $6/90 = 0.07$ para atuns, enquanto que $19/120 = 0.16$ ilustra o caso global. Assumindo-se uma margem de falta de identificação máxima da ordem de 5% e aplicando-se testes t-student para proporções temos:

$$tp \text{ max atum} = 1.19 \quad G.L. = 44$$

$$tp \text{ max bonito} = 7.39 \quad G.L. = 14$$

$$tp \text{ global} = 5.44 \quad G.L. = 119$$

Pelo teste de hipótese com n.s.a. $\alpha = 5\%$ concluímos que as proporções de falta de identificação de matizes estão muito elevadas para o caso global e para o caso de bonitos. Tão alta margem de falta de identificação não

deve ser devida apenas a possíveis erros de experimentadores, porém talvez a falta de determinados matizes nas cartelas cromáticas. Verifica-se ainda, pelo QUADRO 43, que aproximadamente treze matizes possíveis ou suas intensidades deixaram de constar nas cartelas cromáticas. Por outro lado, a hipótese da proporção de falta de identificação para atuns não foi rejeitada e, neste caso, a performance de identificação para esta espécie de pescado enlatado, foi próxima de 5% de falta de identificação, com n.s.a. $\alpha = 5\%$.

4.3.2 - Avaliação do comportamento das cartelas cromáticas

O QUADRO 43, apresenta o número de ocorrência de identificação de matizes de amostras de pescado enlatado, nos casos com e sem agente redutor, complementa o QUADRO 44 que mostra o número médio de ocorrências, por amostra, de identificação dos matizes, também com e sem o uso de agente redutor.

Considerando-se a ocorrência de cada peixe, de cada matiz e a presença ou não de agente redutor foi possível obter-se o QUADRO 45. Os efeitos não foram significativos, ou seja, as cartelas cromáticas não mostraram comportamentos distintos de um peixe para outro, quer com a presença ou ausência de agente redutor, calculando-se os valores de F por composição segundo SATTERTHWAITTE (em COCHRAN e COX, 1965).

QUADRO 43 - Número de ocorrências de identificação da cor de amostras de atuns e bonitos enlatados (em ensaio completo para oito provadores)

Peixe	Agente reduzidor	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	NI	n
Bonito	nao	1	24	1	25	34	8	2	20	2	1	6	15
	sim	0	13	0	17	35	5	11	18	13	1	7	15
Atum	nao	2	6	3	63	104	32	12	41	83	9	3	45
	sim	3	6	6	22	22	19	22	116	116	23	3	45

NI = não identificado n = tamanho amostral A a J = cartelas cromáticas

QUADRO 44 - Número médio de ocorrências de identificação da cor de amostras de atuns e bonitos enlatados

Peixe	Agente reductor	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	NI
Bonito	nao	0.07	1.60	0.67	1.67	2.27	0.53	0.13	1.33	0.13	0.67	0.40
	sim	0.00	0.87	0.00	1.13	2.33	0.33	0.73	1.20	0.87	0.67	0.47
Atum	nao	0.44	0.13	0.07	1.40	2.31	0.71	0.27	0.91	1.84	0.20	0.07
	sim	0.07	0.13	0.13	0.49	0.49	0.42	0.49	2.57	2.57	0.51	0.07

NI = não identificado A a J = cartelas cromáticas

QUADRO 45 - Análise de variância da avaliação sensorial da cor de amostras de atuns e
bonitos enlatados através de cartelas cromáticas

Ponte	G.L.	S.Q.	Q.M.	(G.L.)S	(F)S	F
Peixe	1	0,0261	0,0261	9,9	0,25	-
Cartela	9	9,8317	1,0924	11,8	0,93	-
Redutor	1	0,0445	0,0445	8,9	0,31	-
Cartela* Peixe	9	6,3064	0,7007			4,64*
Cartela* Redutor	9	5,6612	0,6290			4,16*
Redutor* Peixe	1	0,0071	0,0071			0,04*
Resíduo	9	1,3581	0,1509			
Total	39	23,2351				

G.L. = graus de liberdade S.Q. = soma de quadrados Q.M. = quadrado médio

(G.L.)S = graus de liberdade segundo Satterthwaite

F = valor obtido para teste F

(F)S = valor obtido para teste F correspondente, no caso, Satterthwaite

* = significância até 5,20%

5 - CONCLUSOES

5.1 - Variáveis químicas

A avaliação estatística dos resultados do presente trabalho permitiu concluir que:

- O teor de trimetilamina em peixes enlatados parece se confirmar pela soma dos teores de TMA e TMA-O antes da esterilização, visto não haver sido detectado, também neste trabalho, TMA-O não reduzido nas amostras esterilizadas.

- O conjunto de medidas do teor de trimetilamina, de nitrogênio de compostos não-protéicos, e do teor de proteína real, foi mais efetivo para a diferenciação entre atuns e bonitos enlatados, nesta ordem decrescente de importância para cada variável.

- Um melhor modelo para esta diferenciação poderia envolver também o teor de bases nitrogenadas totais e o teor de bases nitrogenadas voláteis, porém, a opção pela não utilização de tais variáveis implicaria num modelo mais econômico com apenas pequenas perdas de precisão.

- Para o caso em que o conjunto de amostras considerou também outras espécies de peixes, o teor de bases nitrogenadas voláteis pode ser excluído do modelo ideal para diferenciação. A inclusão do teor de bases nitrogenadas

totais, na seguinte ordem decrescente de importância, melhora a eficiência do modelo: ET, TMA, NNP e Preal.

5.2 - Análise sensorial

A avaliação da cor das amostras através de cartelas cromáticas especialmente elaboradas não apresentou valor como elemento de diferenciação de espécies, quer utilizando-se amostras naturais ou adicionadas de agente redutor.

6 - SUGESTOES

Com base nos resultados da presente pesquisa gostaríamos de sugerir que:

- Um novo ensaio seja realizado utilizando-se as variáveis TMA, NNP, BT e BV e eventualmente incorporando-se outros testes químicos com o objetivo de se tentar reproduzir o presente estudo, comprovando ou não a normalidade das variáveis e avaliando a possibilidade de relações não lineares entre as mesmas.

- A distribuição da absorbância nas cartelas cromáticas seja investigada em estudo complementar que inclua uma amplitude maior de matizes.

7 - REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- AASEN, O. & CASTELLO, J.P. - Informe sobre un Reconocimiento en la Plataforma Continental entre Cabo San Antonio (Argentina) y Rio Grande (Brasil) con Especial Referencia al Bonito (Sarda sarda). Publ. Ser. Ifines Técn., Mar del Plata 9: 1-10, 1968.
- AMANAJAS, C.C. - Determinação dos Compostos Básicos Totais de Pescado e o seu Potencial para Avaliação do Frescor. Campinas 1985. Tese de Mestrado, Fac. Eng. Alim. - Universidade Estadual de Campinas.
- ANCIETA, F. - La Pesqueria del Bonito en el Peru. FAO Fish. resp., Rome 6,3: 1607-1619, 1963.
- ANDERSON, T.W. - An Introduction to Multivariate Statistical Analysis, Wiley, New York, 1958.
- ANTUNES, S. et alii. - Processamento e Enlatamento de Bonitos e Atuns. Sér. Doc. Técn. PDP, Brasília 37: 1-67, 1981.
- ANTUNES, S. - Processamento, Parâmetros de Qualidade e Espécies de Atuns e Bonitos no Desenvolvimento da Indústria de Enlatamento de Pescado no Brasil. Brasília: SUDEPE, 1984, 169 p.

- ARAGAO, J. & LIMA, J.H.M. - Relatório do Grupo Permanente de Estudos sobre Atuns e Afins. PDP. Brasília, set. 1980. (mimeografado).
- A.O.A.C. - Official Methods of Analysis. 11 ed. Washington D.C., Association of Official Agricultural Chemists, 1975.
- BARRETT, I. et alii. - Changes in Tuna Quality, and Associated Biochemical Changes, during Handling and Storage Aboard Fishing Vessels. Food Technol., 19(2): 1846-1855, Dec. 1965.
- BERAQUET, N.J. et alii - Métodos Químicos na Avaliação da Qualidade de Sardinha (Sardinella brasiliensis) Fresca e Processada Termicamente. Col. ITAL, Campinas, 15: 141-170, 1985.
- BLIGH, E.G. & DYER, W.L. - A Rapid Method of Total Lipid Extraction and Purifications. Can. J. Bioch. Physiol., 37 (3): 911-917, 1959.
- BRASIL - DEPARTAMENTO NACIONAL DE INSPEÇÃO DE PRODUTOS DE ORIGEM ANIMAL (DIPOA). - Ministério da Agricultura - Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal. s.l., s.d. 371 pg.

BRASIL - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA -
Anuário Estatístico do Brasil. Produção Animal - Pescado.
Capítulo 31. 1986.

BRASIL. - Ministério da Agricultura - Regulamento da
Inspecção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem
Animal. Brasília, DIPOA, 1974, 364 p.

BRASIL - SUPERINTENDENCIA DO DESENVOLVIMENTO DA PESCA
(SUDEPE). - III Plano Nacional de Desenvolvimento da
Pesca 1975-1979. s.l., s.d. Brasília 1974, 181 p..

BRASIL - SUPERINTENDENCIA DO DESENVOLVIMENTO DA PESCA
(SUDEPE). - IV Plano Nacional de Desenvolvimento da
Pesca 1980-1985. Brasília, 1979, 46 p.

BRASIL - SUPERINTENDENCIA DO DESENVOLVIMENTO DA PESCA
(SUDEPE). - Guia de Exportadores Brasileiros de Produtos
Pesqueiros. Brasília, 1983, 119 p..

BYSTEDT, J. et alii. - Determination of Trimethylamine
Oxide in Fish Muscle. J. Sci. Food. Agric., 10: 301-
304, Junho, 1959.

- CASTELLO, J.P. & GAGLIARDI, R.P. - Informes sobre Estudios de Edad y Maduración Sexual en el Bonito (Sarda sarda, Bloch, 1973). Doc. oc. CARPAS, Rio de Janeiro 10: 1-11, nov. 1969.
- COBB III, B.F., et alii. - Biochemistry and Microbial Studies on Shrimp: Volatile Nitrogen and Amino Nitrogen Analysis. J. of Food Sci., 39: 431-431-436, 1976.
- COCHRAN, W.G. & COX, G.M. - Disenos Experimentales. Centro Regional de Ayuda Técnica, AID, México, D.F., 1965. 661 p..
- COLLETTE, B.B. II. - Adaptations and Systematics of the Mackerels and Tunas. In: ~~WATTS~~ WATTS, G.C. & DIZON, A.E., ed. The Physiological Ecology of Tunas. New York, Academic Press, 1978. p. 7-39.
- COLLETTE, B.B. II & GIBBS Jr., R.H. - A Preliminary Review of the Family Scombridae. FAO Fish. rep., Rome 613: 977-1008, 1963.
- CONTRERAS GUZMAN, E.S. - Tecnologia de Pescados e Derivados. Faculdade de Engenharia de Alimentos, 60 pg. (mimeog.), Universidade Estadual de Campinas, 1984.

- CONTRERAS GUZHAN, E. S. & AHANAJAS, C. C. - Nuevo Método Químico para Evaluación de Frescor en Pescados: Compuestos Básicos Totales (BT). In: Anais do V Seminario Latinoamericano de Ciencia y Tecnología de Alimentos, pp 10, Vina del Mar, Chile, 1985.
- CONTRERAS GUZHAN, E. S. & PEZDA, G. W. - Determinação de Substâncias Nitrogenadas Solúveis como Critério de Identificação de Conservas de Atum, Bonito e Cavalá. Relatório Industrial (privado), FEA/UNICAMP, Outubro 1985.
- COWIE, W. - Identification of Fish Species by Thin Slab Polyacrylamide Gel Electrophoresis. J. Sci. Fd. Agric. 19: 226-229, 1968.
- DIXON, W.J. & MASSEY JR, F.J. - Introduction to Statistical Analysis. 3a ed. London, Mc Graw-Hill, 1969.
- DRAPER, N. e SMITH, H. - Applied Regression Analysis, N.Y., Wiley ed., 1966.
- DYER, W. J. - Report on Trimethylamine in Fish. J. Ass. Off. Agric. Chem. 42: 292-294, 1959.

- DYER, W.J. - Note on the Colorimetric Estimation of Trimethylamine. J. Fish. Res. Bd. Can. 7: 576-579, 1950.
- DYER, W.J. - Amines in Fish Muscle I. Colorimetric Determination of Trimethylamine as the Picrate Salt. J. Fish. Res. Bd Can. 6: 351-358, 1945.
- DYER, W.J. & MOUNSEY, Y.A. - Amines in Fish Muscle II. Development of Trimethylamine and Other Amines. J. Fish. Res. Bd Can. 6: 359-367, 1945.
- FARIA, M.F.B. & AMORIN, J. - Informações Preliminares sobre a Pesca com Isca Viva de Bonito de Barriga Listrada Katsuwonus pelamis. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura/SUDEPE, Coordenadoria Regional, 1980, 29 p.
- FERREIRA, V.L.P. - Princípios e Aplicações da Colorimetria em Alimentos. Instruções Técnicas no 19, ITAL, Campinas, SP,, 1981.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). - The Biology and Status of Stocks of Small Tunas. FAO Fish. Tech. Pap., Rome 154: 1-21, 1976.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). - Species Identification Sheets for Fishery Purposes; Western Central Atlantic. Rome, W. Fisher, V. 4, 148 p., 1978.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION/WORLD HEALTH ORGANIZATION (FAO/WHO). - Recommended International Standard for Canned Tuna and Bonito in Water or Oil. Rome, FAO/WHO Food Standards Codex Alimentarius Commission, p. 1-8, 1975.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). - Fish Definitions and Standards under the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. Part 37, Title 21, Code of Federal Regulations. 1962 (Amendments published April 16, 1964; June 10, 1967).

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). - Requirements of the United States Food, Drug, and Cosmetic Act. FDA Publ., Washington, D.C. 2: 1-55, 1964.

FRANCIS, F.J. & CLYDESDALE, F.H. - Color Measurements of Foods: XXIX. Tuna. Food Product Dev., 5 (6): 58-66, Oct. 1971.

GACULA Jr., H. C. & SINGH, J. - Statistical Methods in Food and Consumer Research. Academic Press, Inc., New York, 1984.

- HASHIMOTO, Y. & OKAICHI, T. - On the Determination of Trimethylamine and Trimethylamine Oxide. A Modification of the Dyer Method. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 23: 269-272, 1957.
- HEBARD, C. H. et alii - Occurrence and Significance of Trimethylamine Oxide and Its Derivatives in Fish and Shellfish pp 149-304. In: Chemistry & Biochemistry of Marine Food Products; AVI Publishing Company, Inc. Westport, Connecticut, USA, 1982.
- HIBIKI, S. & SIMIDU, W. - Studies on Putrefaction of Aquatic Products - 27. Inhibition of Histamine Formation in Spoiling of Cooked Fish and Histamine Content in Various Fishes. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 24: 916, 1959.
- IKEDA, S. - Other Organic Components and Inorganic Components. In: CONNELL, J.J. ed. Advances in Fish Science and Technology, Fishing News Books Ltd., England, 1980.
- INTERNATIONAL COMMISSION FOR THE CONSERVATION OF ATLANTIC TUNAS (ICCAT). - Boletín de Información, Madrid 8 (3): 1-3, dic. 1978.

- ITO, K. - Amino Acid Composition of the Muscle Extracts of Aquatic Animals. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 23: 497, 1957.
- JACQUOT, R. - Organic Constituents of Fish and Other Aquatic Animal Foods. In: BORGSTROM, G., ed. Fish as Food. New York, Academic Press, v.1, pg. 145, 1961.
- JOHANNESSON, K.A. - Relatório Preliminar das Observações Acústicas Quantitativas sobre Tamanho e Distribuição dos Recursos de Peixes Pelágicos ao Largo da Costa Sul do Brasil. Sér. Doc. Técn. PDP, Rio de Janeiro 10: 1-27, jan. 1975.
- JUDGE, E.E. - The Almanac of the Canning, Freezing, Preserving Industries. 48 ed., Westminster, MD, 1963. 470 p.
- KENDALL, M.G. & STUART, M. - The Advanced Theory of Statistics, Vol. 3, Design and Analysis, and Time Series. Hafner Publishing Company, Inc, N.Y., 1966.
- KHAYAT, A. - Some Observations on the Color Measurement of Canned Tuna. J. Food. Sci., 38: 716-717, 1973.

- KIHATA, M. - The Histamine Problem. In: BORGSTROM, G., Ed. Fish as Food. Academic Press, New York, Vol. 1. 329-352, 1961.
- KLAWE, W.L. - What is a Tuna? Mar. Fish. Rev., 39 (11): 1-3, Nov., 1977.
- KONOSU, S. & YAMAGUCHI, K. - The Flavor Components in Fish and Shellfish, pp 367-404. In: Chemistry & Biochemistry of Marine Food Products; AVI Publishing Company, Inc., Westport, Connecticut, USA, 1982.
- KRZECZKOWSKY, R.A. - Amino Acid, Fatty Acid and Proximate Composition of Snow Crab. J. Food. Sci. 39 (2): 386-388, 1974.
- LACHENBRUCH, P.A. - Some Misuses of Discriminant Analysis. Meth. Inform. Med. 16 (4): 255-258, 1977.
- LAEVASTU, T. & ROSA Jr., H. - Distribution and Relative Abundance of Tunas in Relation to their Environment. FAO Fish. Rep., Rome 6, 3: 1835-1851, 1963.
- LASSEN, S. - Tuna Canning and the Preservation of the Raw Material through Brine Refrigeration. In: BORGSTROM, G., ed., Fish as Food. New York, Academic Press, V. 4, 1965.

LEVY, J. A. et alii - Determinação de Padrões de Eletro-enfoque de Atuns e Bonitos I: "In Natura" e Pré-Cozido. Apresentação em Cartaz no X Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, pp 11; São Paulo, 9-13 Maio 1987, Brasil.

LITTLE, A.C. - Reflectance Characteristics of Canned Tuna. 1. Development of an Objective Method for Evaluating Color on an Industry-wide Basis. Food Technol., 23 (10): 1301-1304, 1969a.

LITTLE, A.C. - Reflectance Characteristics of Canned Tuna. 2. The Relationship of Pigment Concentration to Luminous Reflectance and Color Evaluation. Food Technol., 23 (11): 1466-1468, 1969b.

LITTLE, A.C. - Reflectance Characteristics of Canned Tuna. 3. Observations on Physical and Chemical Properties of the Pigment System. Food Technol., 23 (11): 1468-1472, 1969c.

LITTLE, A.C. Effect of Pre and Postmortem Handling on Reflectance Characteristics of Canned Skipjack Tuna. J. Food. Sci., 37 (3): 502, 1972.

- LUCKTON, A. & OLCOTT, H.S. - Content of Free Imidazole Compounds in The Muscle Tissue of Aquatic Animals. Food. Res. 23: 611, 1958.
- LUPIN, H.H. & TRUCCO, R. - Variación en el Contenido de Nitrogenio Volátil (NBV) durante el Proceso de Pescado Salado y Conservas. Industria Conservera. 44 (466): 205-207, 1978.
- MACKIE, I. M. - Identification of Fish Species by a Modified Poliacrylamide Disc Electrophoresis Technique. J. Ass. Publ. Anal 1:83-87, 1969.
- MACKIE, I. M. - Some Improvements in the Polyacrylamide Disc Electrophoretic Method of Identifying Species of Cooked Fish. J. Ass. Publ. Anal 18-20, 1972.
- MACKIE, I. M. - A Review of Some Recent Applications of Electrophoresis and Isoelectric Focusing in the Identification of Species of Fish in Fish and Fish Products, pp 444-450. In: Advances in Fish Science and Technology. Fishing News Books Ltd., Great Britain, 1980.
- MACKIE, I. M. & TAYLOR, T. - Identification of Species of Heat Sterilized Canned Fish by Polyacrylamide Disc Eletrophoresis. Analyst 97: 609-611, 1972.

- MAGNUSON, J.J. - Foreword. In: SHARP, G.D. & A.E., ed., The Physiological Ecology of Tunas. New York, Academic Press, 1978. p. xi-xiii.
- MATSUURA, Y. - O Ciclo de Vida da Sardinha-Verdadeira (Introdução à Oceanografia Pesqueira). Publicação esp. Inst. Oceanogr. S. Paulo, São Paulo 4: 1-146, 1977.
- MATSUURA, Y. et alii. - Resultados e Observações. In: MATSUURA, Y., coord. Exploração e Avaliação de Estoque de Peixes Pelágicos no Sul do Brasil. São Paulo, Inst. Oceanográfico, V. 1, pt. A. p. 9-46, 1978 (mimeografado).
- MENCIA-MORALES, F. - A Indústria Sardinheira no Brasil: seus Problemas e Possíveis Soluções. Sér. Doc. Téc. PDP, Rio de Janeiro 14: 1-33, mar. 1976.
- MENCIA-MORALES, F. & MACHADO, J.C. - Importações Brasileiras de Pescado, Crustáceos, Moluscos e outros Produtos de Origem Marinha. Sér. Doc. Oc. PDP, Rio de Janeiro 13: 1-122, set. 1975.
- MENCIA-MORALES, F. et alii. - Avaliação da Indústria Pesqueira do Rio Grande do Sul: Capacidade, Produção e Mercado. Sér. Doc. Oc. PDP, Rio de Janeiro 15: 1-83, fev. 1976a.

MENCIA-MORALES, F. et alii. - Avaliação da Indústria
Pesqueira de São Paulo: Capacidade, Produção e Mercado.
Sér. Cod. Oc. PDP, Rio de Janeiro 16: 1-85, abr.
1976b.

MENCIA-MORALES, F. et alii. - Avaliação da Indústria
Pesqueira Brasileira: Capacidade, Produção e Mercado.
Sér. Doc. Técn. PDP, Brasília 20: 1-182, nov. 1976c.

MENCIA-MORALES, F. et alii. - Avaliação das Indústrias
Pesqueiras dos Estados do Rio de Janeiro e Espírito
Santo: Capacidade, Produção e Mercado. Sér. Doc. Oc.
PDP, Brasília 18: 1-73, jul. 1976d.

MIYAKE, M. e KAYASI, S. - Field Manual for Statistics
and Sampling of Atlantic Tunas and Tuna-like Fishes.
2. ed. Madrid, International Commission for the
Conservation of Atlantic Tunas, 1978. 149 p.

MORAES, M. A. C. - Métodos para Avaliação Sensorial de
Alimentos. 2. ed. Campinas, Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos e
Agrícola, 1979, 87 p.

MORETTIN, P.A. & BUSSAB, W.O. - Métodos Quantitativos
para Economistas e Administradores. Atual Editora,
São Paulo, 1981.

- MORGA, A. - Avaliação do Índice de Frescor da Pescada Fogueira (Macrodon ancylodon), Conservado em Gelo, Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, (Tese de Mestrado), UNICAMP, 1975.
- MORRISON, D.F. - Multivariate Statistical Methods.
2 ed. New York, Mc-Graw-Hill, 1976.
- MURATA, M. et alii. - Formation of Trimethylamine and Dimethylamine in the Muscle and Liver of Yellowtail during Iced Storage. Bull. Res. Inst. Food. Sci., Kyoto Univ. 43: 18, 1980.
- MURRAY, C.K. & BURT, J.R. - An Automated Technique for Determining the Concentration of Trimethylamine in Acid Extracts of Fish Muscle. Technicon International Symposium, London, 1964.
- MURRAY, C.K. & GIBSON, D.M. - An Investigation of the Method of Determining Trimethylamine in Fish Muscle Extracts by the Formation of its Picrate Salt. Part I. J. Food. Tech. 7: 35-48, 1972.
- NEIVA, G.S. & MOURA, S.J.C. - Sumário Sobre a Exploração de Recursos Marinhos do Litoral Brasileiro: Situação Atual e Perspectiva. Sér. Doc. Oc. PDP, Brasília 27: 1-48, nov. 1977.

- NONAKA, J. et alii. - Determination of Volatile Amines in Fish Muscle by Gas-Liquid Chromatography: 1. Trimethylamine. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 33: 753-757, 1967.
- PALHARES, F.J.V. et alii. - Importações Brasileiras de Pescado, Crustáceos, Moluscos e Outros Produtos de Origem Marinha. Sér. Doc. Oc. PDP, Brasília 26: 1-114. Out. 1977.
- PEARSON, D. - Laboratory Technics in Food Analysis. London, John Wiley & Sons, p. 10-11, 1973.
- RASEKH, J. et alii. - Objective Evaluation of Canned Tuna Sensory Quality. J. Food. Sci., 35 (4): 417-423, 1970.
- SAINCLIVIER, M. - Les Matieres Azotées Non Protéiques (NMP). In: L'Industrie Alimentaire Halieutique. Ed. Science Agronomiques p. 90, Rennes, France, 1983.
- SAKAGUCHI, M. et alii. - Changes in Free Amino Acids and Creatine Contents in Yellowtail (Seriola quinque-radiata) Muscle during Ice Storage. J. Food. Sci. 47: 1662, 1982.

- SANTOS, W. - Capacidade Instalada e Produção de Pescado Instalada no Brasil por Regiões e Estados. Quaker, Coqueiro Alimentos Ltda, (Comunicação Pessoal), 1986.
- SAS - User's Guide: Statistics. SAS Institute Inc. Cary, N.C. USA, 1982.
- SHARP, G. D. & DIZON, A. E. ed.. - The Physiological Ecology of Tunas, 467 p., New York, Academic Press, 1978.
- SHEWAN, J.M. & JONES, R. - Chemical Changes Occurring in Cod Muscle during Chill Storage and Their Possible Use as Objective Indices of Quality. J. Sci. Food Agric. 8: 491-498, 1957.
- SIHIDU, W. - Non Protein Nitrogenous Compounds. In: BORGSTROM, G. ed. Fish as Food. Academic Press, New York, Vol 1, 35-334, 1961.
- SOUDAN, F. - Les Matieres Azotées Non Protéiques (NNP). In: SAINCLIVIER, M. L'Industrie Alimentaire Halieutique. pg. 95. Ed. Sciences Agronomiques, Rennes, France, 1983.
- SUZUKI, C. R. - Guia de Peixes do Litoral Brasileiro. Book's Edições Ltda. Rio de Janeiro, 1983.

- TOKUNAGA, T. - On the Thermal Decomposition of Trimethylamine Oxide in Muscle of Some Marine Animals.
Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 41 (5): 535-546, 1975.
- TOKAZAWA, H. et alii. - Proposed Modification of Dyer's Method for Trimethylamine Determination in Cod Fish.
In: CONNELL, J.J. ed. Advances in Fish Science and Technology, Fishing News Books Ltd., England, 1980.
- TSUYUKI, H. et alii - Comparative Electrophoregrams of S. clupeoformis, S. namaycush, S. alpinus, S. malma and S. fontinalis, from the Family Salmonidae.
J. Fish. Res. Bd. Can. 23 (10): 1599-1606, 1966.
- YAHADA, K. & AHANO, K. - Studies on the Biological Formation of Formaldehyde and Dimethylamine in Fish and Shell fish. VII. Effect of Methylene Blue on the Enzymatic Formation of Formaldehyde and Dimethylamine from Trimethylamine Oxide.
Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 31: 1030-1037, 1965.
- YAHADA, K. & HARADA, K. - Biological Formation of Formaldehyde and Dimethylamine in Fish and Shellfish. VIII. Requirement of Co-Factor in the Enzyme System.
Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 35: 227-231, 1969.

- YOSHIDA, M. - Synopsis of Biological Data on Bonitos of the Genus Sarda. NUAA. Tec. Rep. NMSF Circ. 432: 1-50, may 1980.
- ZAITSEV, V. et alii. - Characteristics of Fish as a Raw Material for Industry. In: ZAITSEV, V. Fish_Curing_and_Processing, trad. de A. de Merindol. Mir Publishers, Moscow. 1969.
- ZAVALA-CAMIN, L.A. - Contribuição para o Conhecimento das Espécies Brasileiras da Família Scombridae (Osteichthyes perciformes). (Tese de Mestrado), São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Biociências, 1978.
- ZAVALA-CAMIN, L.A. - Revisão Bibliográfica e Comentários sobre o Conhecimento Atual das Pesquisas sobre Atuns e Bonitos no Brasil. In: PROGRAMA DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO PESQUEIRO NO BRASIL (PDP). Relatório preliminar da reunião do Grupo Permanente de Estudos sobre Atuns e Afins. Brasília. Apêndice G, 6 p. Fev. 1979.