

INCLUSÃO DE PIGMENTOS DA CARAPAÇA DO CAMARÃO EM PRODUTO À BASE DE PESCADO

Inclusion of shrimp shell pigments in fish products

Eroteíde Leite de Pinho¹, Jorge Fernando Fuentes Zapata²,
Elisabeth Mary Cunha da Silva³, Geraldo Arraes Maia²

RESUMO

O descarte na indústria de pescado, inclusive o de carapaça de crustáceos, ocorre em proporções bastante elevadas. Estas cascas são ricas em pigmentos carotenóides, os quais apresentam um alto valor de pigmentação, sendo comum sua extração e posterior utilização em muitos países. O objetivo deste experimento foi estudar a extração dos pigmentos carotenóides das cascas de camarão e verificar seu potencial de uso como aditivo natural de cor em um produto derivado de pescado. Neste estudo foram desenvolvidos testes preliminares para escolha de um método para a extração dos pigmentos, optando-se pela extração com solvente. Caracterizou-se os pigmentos extraídos das cascas de camarão e avaliou-se a influência do extrato pigmentado quando aplicado em um produto derivado de pescado, o qual foi embalado a vácuo e sem vácuo e submetido a estocagem (-20°C), durante um período de 60 dias. A cor dos produtos foi medida a cada 15 dias no sistema CIE, determinando-se os parâmetros L^* , a^* e b^* . A análise espectrofotométrica apresentou produtos de degradação do pigmento astaxantina. Os produtos pigmentados com o extrato de camarão e embalados a vácuo, apresentaram valores de luminosidade (L^*) menores ($P < 0,05$) que os embalados sem vácuo com 15 e 45 dias de armazenamento. Para o componente de intensidade de cor amarela (b^*), os produtos embalados à vácuo apresentaram valores maiores ($P < 0,05$) no início do armazenamento (0 dia); e menores ($P < 0,05$) com 45 dias de armazenamento em relação àqueles embalados sem vácuo. Contudo, no período de 60 dias de armazenamento, não foi observado efeito significativo da embalagem a vácuo sobre as características de cor dos produtos.

Palavras-chaves: pigmentos, carapaça, carotenóides, camarão.

ABSTRACT

Waste material in the fish industry is made up of a high proportion of crustacean shells, which are rich in carotenoid pigments, an important component when used in food items. It is common in some countries the use of the extracted pigments in feeds. The aim of this experiment was to study the process of carotenoid extraction and to verify its pigmenting potential in a minced fish food product. The solvent extraction technique was used after testing other extraction procedures. Extracted pigments were characterized by spectrophotometry and then included in the fish formulation. Fish products were packaged with and without vacuum and stored in the dark at -20°C for 60 days. The color of the products was measured every 15 days with the CIE system which determines parameters L^* , a^* and b^* . The spectrophotometry study showed products of degradation of astaxanthin in the shell extract. The color luminosity (L^*) in products packaged under vacuum was lower ($P < 0.05$) with 15 and 45 days of storage than in those stored without vacuum. Vacuum-packaged products showed that with 0 day of storage the yellowness component (b^*) was higher ($P < 0.05$) in vacuum-packaged products than in those stored without vacuum, the reverse occurring with 45 days of storage. After 60 days frozen storage vacuum packaging did not affect the color characteristics of the fish product.

Key words: pigments, shrimp shell, carotenoids, shrimp.

¹ Professor Assistente do Centro de Ciências da Saúde na Universidade Estadual Vale do Acaraú (Bolsista da CAPES).

² Professor Titular do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará.

³ Consultora técnica da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) de Brasília-DF.

INTRODUÇÃO

Carotenóides são substâncias orgânicas denominadas de pigmentos e largamente distribuídas na natureza. Estas substâncias variam de cor, indo do amarelo ao vermelho (Fontana, 2000).

Os animais não estão bioquimicamente capacitados para a biossíntese de carotenóides, mas podem acumular e ou converter precursores que obtêm da dieta, por exemplo o β -caroteno que se transforma em vitamina A (Rodríguez-Amaya, 1997).

Atualmente, tem se dado especial importância ao uso de pigmentos carotenóides, como antioxidantes e potenciais aditivos de cor em ração animal para salmonídeos (Shahidi *et al.*, 1998).

Dentre as diversas fontes de carotenóides na natureza destacam-se as espécies de origem marinha, em especial os crustáceos. Estes têm uma carapaça rica em pigmentos, os mais variados possíveis e que podem ser utilizados como fontes pigmentantes para rações de uso animal, ou em alimentos para consumo humano tais como sopas, pós (temperos) etc.,

Quanto a produtos oriundos do pescado, a astaxantina tem sido apontada como o pigmento predominante em crustáceos (camarão, caranguejo e lagosta), sendo a principal responsável pela coloração vermelho-intenso característica dessas espécies após o seu cozimento (Armentã, 1998).

Resíduos de crustáceos gerados na indústria pesqueira, inclusive carapaças, representam aproximadamente 70% do total dos desembarques. Alternativamente, estes pigmentos podem ser utilizados no desenvolvimento de produtos de pescado mais atraentes. Face à realidade de que os resíduos de crustáceos podem causar problemas ambientais, sua utilização é a melhor saída para minimizar o problema de poluição, além da obtenção de produtos que conferem valor a este material. A extração de pigmentos carotenóides dos resíduos de crustáceos tem permitido sua utilização em rações de peixes e galinhas, contribuindo para tornar a cor da carne dos peixes mais intensa bem como da gema do ovo, garantido uma maior venda destes alimentos para o mercado consumidor (Simpson, 1982).

O objetivo deste trabalho foi a extração e caracterização dos pigmentos das cascas de camarão, a sua inclusão num produto elaborado de músculo de pescado, e a observação da estabilidade da cor do produto durante o armazenamento.

MATERIAL E MÉTODOS

Matéria-prima

Para a extração dos pigmentos foram utilizadas cascas da cauda de camarão da espécie *Penaeus subtilis*

coletadas em indústria de congelamento de crustáceos da cidade de Fortaleza, Estado do Ceará.

Na elaboração do produto derivado de pescado (*fishburger*), foi utilizada a parte comestível das espécies de peixes vermelhos: pargo, *Lutjanus purpureus*, guaiúba, *Lutjanus chrysurus*, e ariacó, *Lutjanus sinagris*, além de ingredientes de formulação.

Extração e identificação dos pigmentos

A extração de pigmentos carotenóides totais foi feita de acordo com Christophersen *et al.* (1989).

A saponificação do extrato foi efetuada segundo método de Rodríguez-Amaya (1999), seguida da determinação espectrofotométrica para identificação dos pigmentos, a qual foi desenvolvida através de uma varredura espectrofotométrica num equipamento Beckman DU 640, na faixa de comprimento de onda de 350 a 480nm, utilizando detector de arranjo de diodos acoplado ao espectrofotômetro. Foi utilizado um padrão de astaxantina para comparar os pigmentos encontrados.

Desenvolveu-se uma cromatografia em camada delgada, usando o extrato de pigmentos carotenóides totais, o extrato saponificado e um padrão de astaxantina (SIGMA, St. Louis, USA), os quais foram aplicados em uma placa de camada delgada de sílica-gel.

Preparação e armazenamento

O *fishburger* foi preparado a partir dos filés de pescado triturados e submetidos a lavagem em água gelada. À massa de pescado (77,8%) foram adicionados açúcar (4%), sal (1,5%), cebola (4,2%), amido (5%), pimenta branca em pó (0,2%), glutamato monossódico (0,5%) e polifosfato (0,3%).

Após formulação e modelagem, os *fishburgers* foram embalados em filme de nylon-polietileno, sendo 75 selados sob vácuo (76 mm Hg) e 75 selados sem vácuo, antes de serem acondicionados sob congelamento (-20°C) por um período de 60 dias.

Medição da cor

A cor dos *fishburgers* foi determinada com 0, 15, 30, 45 e 60 dias de armazenamento, em colorímetro MINOLTA (sistema L*, a*, b*), modelo CR-300. O colorímetro foi calibrado com placa de cerâmica branca e o iluminante utilizado foi o D₆₅ conforme especificações do fabricante (Minolta, 1998).

Análise estatística

Para o estudo da estabilidade da cor dos *fishburgers*, foi utilizado um planejamento experimental casualizado, balanceado com dois fatores: tratamento (embalagem com e sem vácuo) e tempo de armazenamento. A técnica estatística aplicada foi a Análise de Variância (Montgomery, 1991), com o auxílio dos pacotes computacionais SPSS, Excel for Windows e CM-NTIA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectrofotometria

O extrato de pigmentos totais apresentou um pico a 438 nm, provavelmente β -apo-10 carotenal e outro a 464 nm, possivelmente cantaxantina, conforme apresentado na Figura 1. Nenhum deles correspondeu ao obtido para o padrão de astaxantina, que foi de 475nm (Figura2).

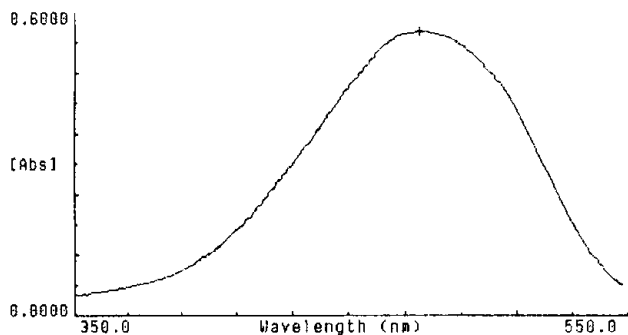


Figura 1 - Curva de absorção espectrofotométrica dos pigmentos carotenóides totais, em éter de petróleo extraídos das carapaças de camarão.

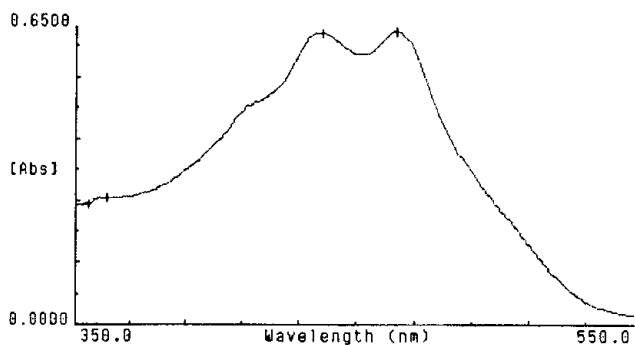


Figura 2 - Curva de absorção espectrofotométrica do padrão de astaxantina em éter de petróleo.

Chen & Meyers (1982) relatam que enzimas proteolíticas ou lipolíticas podem promover degradação de pigmentos, através da autólise e liberação de carotenóides das carotenoproteínas, as quais estão associadas com componentes lipídicos. Isto leva à liberação de astaxantina livre e seus produtos de degradação, tornando-a mais susceptível à oxidação.

Neste estudo, acredita-se que a degradação da astaxantina tenha ocorrido em parte, pela ação das enzimas, durante o processo de obtenção das cascas de camarão, em parte pelo aquecimento dado às cascas antes de serem submetidas ao processo de extração. O aquecimento promove a isomerização dos compostos *trans* (estrutura de origem) para *cis* alterando a compo-

sição dos carotenóides possibilitando a perda de sua cor (Rodriguez-Amaya, 1999).

Cromatografia em camada delgada

Na Tabela I são apresentados os resultados de R_f , obtidos na cromatografia em camada delgada, para a amostra de pigmentos carotenóides no seu estado de origem (extrato etéreo), extrato saponificado e o padrão de astaxantina em éter de petróleo.

Tabela I - Valores de R_f (eluição com metanoal 33% em benzeno) obtidos da cromatografia em camada delgada de extratos pigmentados de cascas de camarão.

Manchas detectadas	Valores de R_f
Extrato de pigmentos totais	
Mancha I	1,00 (amarelo-forte)
Mancha II	0,95 (amarelo-claro)
Mancha III	0,85 (vermelho-forte)
Extrato saponificado	
Mancha I	0,50 (rosada)
Mancha II	0,52 (amarelo-fraco)
Mancha III	0,77 (laranja-claro)
Padrão de astaxantina	
Mancha	0,75 (laranja-intenso)

No extrato dos pigmentos totais, observou-se a presença de três manchas. A mancha I, com um R_f igual a 1,0, coincidente com a linha final da corrida, caracterizado por uma cor amarela forte. A mancha II, correspondeu ao R_f de 0,95 com coloração amarela forte, sem que tenha sido encontrada forma correspondente na literatura.

Para o extrato saponificado, foram detectadas três componentes na cromatografia em camada delgada. A mancha I com valor de R_f igual a 0,50, cuja coloração rosada pode estar associada ao valor proposto por Davies (1976) para cantaxantina. O valor de R_f de 0,52 obtido para a mancha II, assemelhou-se ao β -apo-10-carotenal, o qual corresponde em tabela proposta por Davies (1976), a um R_f de 0,53. A mancha III, deste grupo, apresentou um valor de 0,77 e cor laranja-claro, relatado na literatura como β -criptoxantina (Davies, 1976).

Medida de cor nos produtos de pescado

Durante a estocagem, os tratamentos com esem vácuo apresentaram valores de L^* , que sugerem um aumento da luminosidade da cor até o 45º dia de armazenamento e um decréscimo daí até o 60º dia (Figura 3).

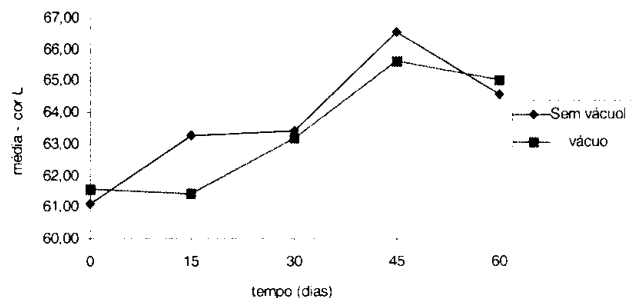


Figura 3 - Valores do componente de luminosidade em produto de pescado contendo pigmentos de casca de camarão armazenados a -20°C por 60 dias.

Comparando-se os tratamentos, foram observados valores de luminosidade menores ($P < 0,05$) nos produtos embalados a vácuo, que nos embalados sem vácuo, apenas com 15 e 45 dias de armazenamento.

Para a variável de intensidade de cor vermelha a^* ocorreu comportamento similar dos dois tratamentos de embalagem (Figura 4), sem que fossem detectadas diferenças significativas ($P > 0,05$) neste parâmetro no decorrer do armazenamento ou entre os tratamentos.

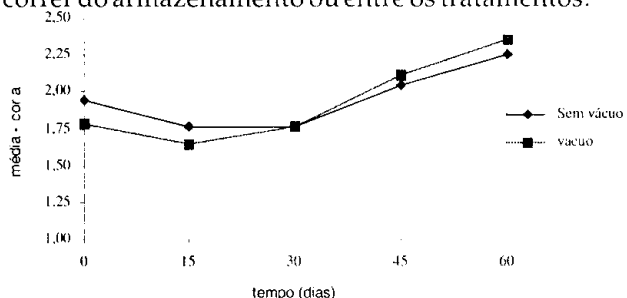


Figura 4 - Valores do componente de cor a^* em produto de pescado, contendo pigmentos de casca de camarão armazenados a -20°C por 60 dias.

Para a variável de intensidade de cor amarela b^* , os tratamentos com vácuo e sem vácuo apresentaram valores, que indicam um aumento inicial até os 15 dias de armazenamento, seguido de uma diminuição até o final do período (Figura 5).

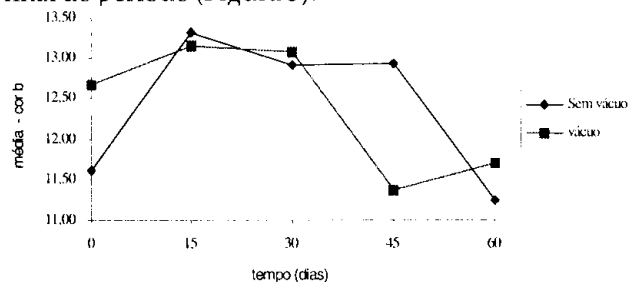


Figura 5 - Valores do componente de cor b^* , em produto de pescado, contendo pigmentos de casca de camarão armazenados a -20°C por 60 dias.

Comparando-se os tratamentos sem vácuo e com vácuo em cada um dos tempos, foram observados valores de b^* significativamente ($P < 0,05$), maiores para o tratamento com vácuo no dia 0 de armazenamento; e para o tratamento sem vácuo no dia 45 de armazenamento.

O componente de intensidade de cor amarela (b^*) teve valores elevados até os 30 dias de armazenamento dos produtos. Já com 45 dias; esses valores decrescem; e no tratamento com vácuo foram significativamente ($P < 0,05$) menores que no tratamento sem vácuo. Os resultados indicam que os tratamentos à vácuo e sem vácuo se adequam indistintamente para armazenamento do produto, influenciando na coloração do mesmo de modo semelhante.

As diferenças nos valores dos componentes de luminosidade L^* , de intensidade de cor vermelha a^* e intensidade de cor amarela b^* , possivelmente, podem ser atribuídas a alterações enzimáticas que possam ter ocorrido durante o armazenamento. De acordo com Hong & Storebakken (1991), o tipo de amostra, reações enzimáticas e a própria utilização do instrumento durante a medida de cor influenciam nos valores obtidos.

Os componentes de intensidade de cor, medidas no sistema CIE ($L, a^* b^*$) variaram dentro de um intervalo de 59,03 – 63,68 para o parâmetro L^* , de 1,94 – 2,35 para a^* e de 12,57 – 13,10 para a intensidade de cor b^* , correspondendo ao descrito por Storebakken *et al.* (1986), anteriormente, em que os mesmos observaram valores semelhantes durante o armazenamento de filés de peixe congelado.

Hong & Storebakken (1991), trabalhando com filés de truta congelada, observaram diferença significativa nas variáveis de intensidade de cor (a^*) e (b^*), aos três meses de estocagem à vácuo a -20°C , em que os mesmos observaram aumento dos valores dessas variáveis durante o armazenamento, o que corresponde ao encontrado para a variável b^* neste trabalho.

Variações na intensidade da cor vermelha e amarela têm sido observadas em pescados ou seus produtos, quando na estocagem em congelamento (-20°C). De acordo com Metusalach *et al.* (1997), este efeito pode ser atribuído a uma variação no conteúdo de carotenóides, os quais podem sofrer reações enzimáticas, propiciando sua degradação.

CONCLUSÕES

1 - Os pigmentos extraídos da carapaça do camarão correspondem a produtos de degradação da astaxantina, e apresentam intensa coloração vermelha.

2 - Os pigmentos extraídos da carapaça do camarão podem ser veiculados na base de óleo vegetal, para produtos à base de pescado.

3 - A embalagem à vácuo dos produtos pigmentados não é eficiente para a estabilidade da cor dos mesmos, durante o armazenamento em congelamento.

Agradecimentos - À Universidade Estadual Vale do Acaraú, Sobral, CE, pelo apoio financeiro, e ao Laboratório de Carotenóides do Departamento de Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP - Campinas, SP, pelas análises realizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Armenta, E. Extraction of caroprotein from fermented prawn wastes. Universidad Autónoma Metropolitana-Istapalapa, Mexico. Disponível em <http://www.confex.com/itt/accepted/405>. Acesso em 05/08/1998.
- Chen, H. M. & Meyers, SP. Extraction of astaxanthin pigment from crawfish waste using a soy oil process. *J. Food Sci.*, v.47, n.3 p. 892-900, 1982.
- Christophersen, A. G.; Knuthsen, P. & Skibsted, L.H. Determination of carotenoids in salmonoids. *Z Leensm. Unters. Forsch.*, v.188, p.413-418, 1989.
- Davies, B. H. Carotenoids, p. 38-165, in Goodwin, T. W. (ed.), *Chemistry and biochemistry of plant pigments*. Vol. 2. Academic Press, Academic Press, London, 1976.
- Fontana, J. D. Carotenóides (cores atraentes e ação biológica). *Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento*, Brasília, n.13, 2000.
- Hong, K. & Storebakken, T. Color stability of rainbow trout filets during frozen storage. *J. Food Sci.*, v.56, n.4, 1991.
- Metusalach, J.; Brown, A. & Shahidi, F. Effects of stocking density on colour characteristics and deposition of carotenoids in cultured Arctic charr (*Salvelinus alpinus*). *Food Chem.*, v.59, n 1, p. 107-114, 1997
- Minolta. *Precise color communication: color control from perception to instrumentation*. Osaka, 59 p., 1998.
- Montgomery, D. C. *Design and analysis of experiments*. 3rd edition., 1991.
- Rodriguez-Amaya, D. B. *Carotenoids and food preparation: the retention of provitamin a carotenoids in prepared, processed, and stored foods*. OMNI, Washington, 88 p, 1997.
- Rodriguez-Amaya, D. B. *A guide to carotenoid analysis in foods*. OMNI, Washington, 1999.
- Shahidi, F.; Metusalach. & Brow, A. Carotenoids pigments in seafoods and aquaculture. *Critical Reviews in Food Science*, v.38, n.1, p.1-67, 1998.
- Simpson, K. L *Carotenoids pigments in seafood, in chemistry and biochemistry of marine food products*. AVI, Westport, 115 p., 1982.
- Storebakken, T. *et al.* Carotenoids in diets for salmonids. Utilization of canthaxanthin from dry and wet diets by atlanticsalmon, raibow trout and sea trout. *Aquaculture*, v.51, p. 245-255, 1986.