

COMPARAÇÃO ENTRE DOIS MÉTODOS NA DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE RANCIDEZ NO PESCADO SALGADO-SECO E DEFUMADO

RONALDO DE OLIVEIRA SALES *
CARLOS BRUNET MARTINS *

RESUMO

Neste trabalho, objetivou-se comparar os métodos do Índice de Peróxido (PI) e o teste do Ácido Tiobarbitúrico (TBA) na determinação do índice de rancidez no pescado salgado-seco e defumado. Verificou-se que os resultados obtidos, através das análises químicas dos métodos citados, são comparáveis aos padrões já existentes, em que se o PI está acima de 10-20 meq/kg, ou o TBA acima de 1-2mg de aldeído malônico/100g de carne, o pescado processado se caracteriza pela facilidade de oxidação, de polimerização e por outras alterações que produzem odores e sabores indesejáveis a um bom produto final.

PALAVRAS-CHAVE: Índice de Rancidez, Oxidação, Pescado Salgado-seco, Defumado.

SUMMARY

A COMPARISON BETWEEN TWO METHODS FOR DETERMINING THE RANCIDITY RATING IN SALTED-DRY SMOKED FISH

The aim of this research was to establish a comparison between two methods for determining the rancidity rating in salted-dry and smoked fish: the Peroxide Rate (IP) and the Tiobarbituric Acid Test (TBA). Chemical analysis of the above methods proved that results are comparable to established standards, in which if IP is above 10-20meq/Kg or TBA above 1-2mg malonyc aldehyde/100g meat the processed fish will present a tendency to oxidize, polimerize

(*) Professor do Departamento de Tecnologia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará e Pesquisador Bolsista do CNPq.

and suffer other such alterations which will result in undesirable smell and flavour, this lessening the quality of the final product.

INTRODUÇÃO

A determinação das gorduras de espécies marinhas "in-natura" ou processadas é extremamente complexa, pois contém ácidos graxos com cadeias desde 14 até 24 carbonos^{3,4}. A maior parte dos ácidos graxos com cadeias superiores a 20 carbonos ocorrem com 2, 3, 4, 5 e 6 duplas ligações, o que implica em compostos extremamente reativos^{4,11}.

Esta característica se manifesta pela facilidade de oxidação, de polimerização e outras alterações que produzem odores e sabores indesejáveis ao produto⁴. O sabor e odor característicos não são causados por uma simples substância, mas por várias classes de compostos tais como: aldeídos, cetonas e ácidos produzidos em pequenas quantidades como produtos secundários da oxidação¹². A oxidação ocorre por um mecanismo em cadeia, no qual acredita-se que os radicais livres são os perpetuadores da cadeia¹². A oxidação dos compostos insaturados é procedida pelo chamado período de indução, durante o qual a quantidade de hidroperóxido é ainda pequena sendo, portanto, a oxidação mais lenta.

Durante este período, não se nota alterações no sabor e odor de gordura^{1,12}. MAIER⁶ afirma que as várias reações que podem ocorrer nesta oxidação, nas transformações dos lipídios,

podem ser enumeradas como hidrólises e consequente liberação dos ácidos graxos e oxidação dos lipídios.

A hidrólise dos triglicerídios e fosfolipídios (parece que sobretudo dos fosfolipídios) atinge um auge entre $-2,4$ e -10°C , provavelmente, devido à danificação dos tecidos e consequente liberação das enzimas. Daí ser melhor armazenar o pescado em gelo a 0°C do que ligeiramente congelado entre -4°C a -7°C ^{5,15} (fig. 1). O segundo processo é a oxidação propriamente dita. O teor muito alto em ácidos altamente insaturados dos lipídios do pescado é o responsável pela oxidação. É um processo em cadeia, catalizado por pró-oxidante, por exemplo, traços de metais, sempre encontrados em óleos e gorduras, que se inicia num átomo de C em posição alfa, relativo a uma dupla ligação de um ácido graxo insaturado, com formação de um radical livre por perda de um átomo de H. Este radical livre liga-se ao oxigênio do ar formando o radical peróxido que reage com outra molécula de ácido graxo insaturado, originando hiperóxido e um novo radical livre perpetuando, assim, a formação de radicais peróxidos e de hidroperóxidos (fig. 2). Os hidroperóxidos, que, em si, geralmente não possuem sabor próprio, facilmente são decompostos, em fases mais adiantadas de rancificação, em compostos carbonilados, ácidos e álcoois de propriedades organolépticas desagradáveis^{6, 2, 1}.

MATERIAL E MÉTODOS

A matéria-prima utilizada neste trabalho constou de várias espécies de pescado salgado-seco e defumado em número de 30, correspondendo a um total de 15Kg de pescado. Para a determinação do índice de rancidez, objetivando a comparação dos dois métodos, usou-se o método de WHEELER (MECHEENBACHER⁷) para pescado salgado e o método do ácido tiobarbitúrico, largamente utilizado pelos órgãos federais de inspeção⁹.

— Análise Química: O pescado processado salgado-seco e defumado foi analisado em períodos alternados de 5 dias mediante a determinação do índice de peróxido (IP) e do teor de ácido tiobarbitúrico (TBA).

As análises químicas foram realizadas de acordo com os seguintes métodos:

- Índice de peróxido (IP): determinado pelo método de Wheeler, modificado para pescado salgado. A extração de gordura para análise foi feita segundo MECHLENBACHER⁷, e
- Ácido tiobarbitúrico (TBA): determinado

através da relação aldeído malônico/g de carne, segundo TARLADGIS¹³.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra as análises químicas do pescado salgado-seco efetuadas durante um período de 45 dias de estocagem. As análises dos dados revelam que não houve diferenças entre os dois métodos utilizados, posto que, a partir de 45 dias, os resultados mostraram-se satisfatórios, ou seja, na faixa de 17,33 para peróxidos e 1,94 para o TBA.

Alguns autores^{3,4,10,14} consideram que a relação índice de peróxido e ácido tiobarbitúrico e rancificação do pescado, ideal para uma boa conservação do pescado armazenado à temperatura ambiente, se situa na faixa de 10-20 para índice de peróxido e 1-2 para o ácido tiobarbitúrico.

NOGUCHI⁸ faz referência aos sabores e odores rançosos serem devido a substâncias secundárias oriundas de várias reações e adicional oxidação dos peróxidos e produtos de degradação.

A Tabela 2 mostra as análises químicas do pescado defumado efetuadas durante um período de 45 dias de estocagem. As análises mostram que houve alterações durante os dias de estocagem a partir do 40.º dia, em que mostrou 21,32 para índice de peróxido e 2,20 para o ácido tiobarbitúrico. Esses dados revelam que houve um discreto processo de rancificação no pescado defumado, quando comparado com o pescado salgado-seco que, praticamente, não apresentou alterações.

CONCLUSÕES

Diante dos resultados expostos podemos concluir o seguinte:

* O pescado salgado-seco apresentou melhores condições de armazenagem do que o pescado defumado;

* O tempo suficiente para o armazenamento do pescado salgado-seco sem problema de oxidação foi de 45 dias à temperatura ambiente;

* O produto defumado, após 40 dias de armazenagem à temperatura ambiente, apresentou pequenas alterações no processo de rancificação, e
* Os resultados demonstraram que podem ser obtidos bons resultados tanto para pescado salgado-seco e defumado, quando da utilização dos dois métodos empregados.

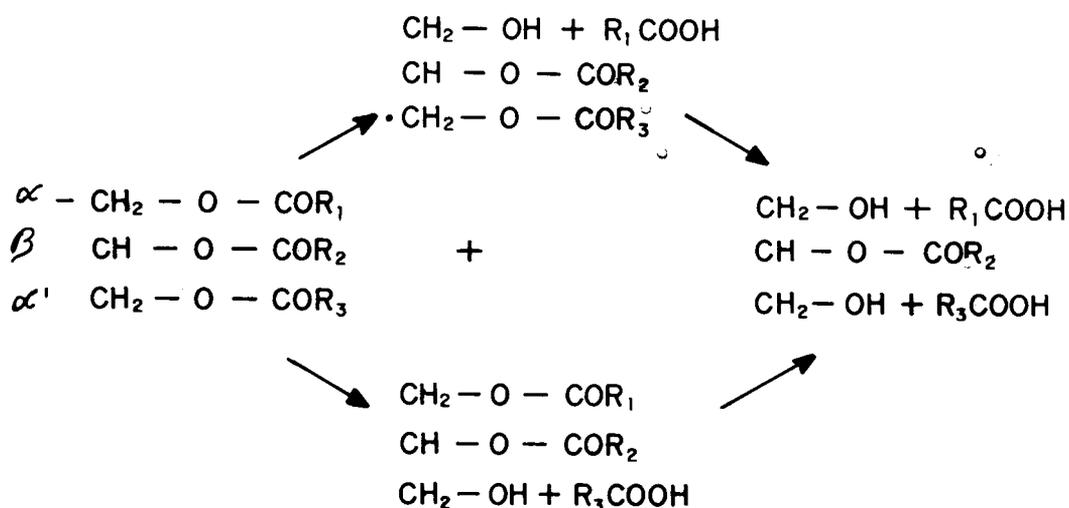


FIGURA 2 —Hidrólise de Triglicéridos por Lipase 1-3 ou α α' , segundo Maier⁶.

TABELA 1

Análises Químicas do Pescado Salgado-Seco Pelos Métodos IP e TBA, Durante o Período de Estocagem de 45 Dias à Temperatura Ambiente. Fortaleza, 1986.

TEMPO DE ESTOCAGEM (dias)	ÍNDICE DE PERÓXIDO (meq/kg)	ÁCIDO TIOBARBITÚRICO TBA
5	6,50	0,06
10	8,10	0,12
15	8,72	0,35
20	9,90	0,84
25	10,01	1,23
30	10,87	1,35
35	12,84	1,54
40	15,22	1,75
45	17,33	1,94

TABELA 2

Análise Química do Pescado Defumado Pelos Métodos IP e TBA, Durante o Período de Estocagem de 45 Dias à Temperatura Ambiente. Fortaleza, 1986.

TEMPO DE ESTOCAGEM (dias)	ÍNDICE DE PERÓXIDO (meq/kg)	ÁCIDO TIOBARBITÚRICO TBA
5	7,52	0,17
10	8,53	0,24
15	9,45	0,45
20	12,35	0,75
25	15,45	1,25
30	18,32	1,63
35	19,03	1,82
40	19,72	1,95
45	21,32	2,20

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARRON, E.S.G. & LYMAN, C.M. — Studies on biological oxidations. X. The oxidation of unsaturated fatty acids with blood hemin and hemochromogens as catalysts. *J. Bio. Chem.* 123: 229-238, 1938.
2. BANKS, A. Main Problems of Fish Protein Denaturation. *J. Soc. Chem. Ind.* (London) 63: 8, 1944.
3. CUTTING, C.L. & SPENCER, R. — Fish and Fish Products. In: HERSCHDOERFER, S.M. — Quality Control in the Food Industry — London, Academic Press, vol. 2, p. 303-353, 1968.
4. ESKIN, N.A.M.; HENDERSON, H.M. TOWNSEND, R.J. *Biochemistry of Foods*. New York, Academic Press, 1971, 450p.
5. FAO. Technical Conference on Fish Inspection and Quality Control, Halifax (Canadá), 1969 — Simpósio.
6. MAIER, V. P. & TAPPEL, A.L. Products of unsaturated fatty acid oxidation catalyzed by hematin compounds. *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 36: 12-15, 1959.
7. MECHLENBACHER, V. G. *Determination of peroxides in fats and oils, Wheeler method*. The analysis of Fats and Oils. Illinois, The Carrard Press, 267p, 1960.
8. NOGUCHI, E. *Salted and dried marine products*. In Utilization of products. Tokio. Overseas Technical Cooperation Agency, cap. 5.68-98, 1972.
9. NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ — Métodos químicos e físicos para análises de alimentos. 2ed. São Paulo, 1976, 533p.
10. SURYANARAYANA RAO, S.V. & LAHIRY, M.L. — *Inspection of cured fish in India and suggested standards for quality control*. Technical Conference on Fish Inspection and Quality Control. Halifax, Canadá, 15-25/07/1969, FAO, FE: PIC/69/0/39, 1969. 7p.
11. TAPPEL, A.L. Oxidative fat rancidity in food products. I. Linoleat oxidation catalyzed by hemin, hemoglobin, and cytochrome c. *Food. Res.* 18: 560-573, 1953.
12. TAPPEL, A.L. *Hematin compounds and lipoxidase as biocatalysts*. (From *Lipids and Their Oxidation: A Symposium on Foods* pp. 122-138). Avi. Publishing Co., Inc., Westport, Conn., 1962.
13. TARLADGIS, B.G.; WATTS, B.M.; YOUNATHAN, M.T. & DUGAN, L.J. — A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid food. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 37-44, 1960.
14. VALENCIA, Mirta E. et al. — Indices de calidad en pescados y productos de la pesca. *Anales de Bromatologia*, 21: 45-58, 1969.
15. VYNCKE, W. The influence of temperature on fish as measured by objective quality methods. *Fishing News International*, 1: 39-42 April, 1967.