

EFEITO DE BAIXAS DOSES DE IRRADIAÇÃO NOS CAROTENÓIDES MAJORITÁRIOS EM CENOURAS PRONTAS PARA O CONSUMO¹

Keila S. Cople LIMA^{2,*}, Antonio L. S. LIMA³, Luiz C. FREITAS³,

Regina C. DELLA-MODESTA⁴, Ronoel L. O. GODOY⁴

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo avaliar o efeito das baixas doses da radiação γ na concentração de carotenóides totais, α e β -caroteno em cenouras minimamente processadas, durante a vida-útil. As cenouras são as principais fontes de carotenóides provitâmicos A (α e β -caroteno) de origem vegetal. De acordo com a Pesquisa de Orçamento Familiar (POF) realizada na região Sudeste do Brasil, no grupo de raízes e tubérculos a cenoura é amplamente consumida. A estabilidade dos carotenóides varia grandemente durante o processamento e o armazenamento, dependendo de sua estrutura, temperatura, oxigênio, luz, umidade, atividade de água e presença de ácidos e metais antioxidantes e pró-oxidantes. As cenouras minimamente processadas neste experimento foram manualmente descascadas, lavadas, cortadas mecanicamente, acondicionadas em embalagens com atmosferas modificadas de 5% O₂ / 10% CO₂ e 21% O₂ (ar sintético), tratadas com radiação ionizante gama, fonte de césio, nas doses de 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00kGy, e armazenadas a 5°C durante 24 dias. Os carotenóides totais foram quantificados por espectrofotometria a 449nm. Para a determinação de α e β -caroteno utilizou-se cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os diferentes tratamentos e o grupo controle foram, também, avaliados através das análises de cor e voláteis, por cromatografia gasosa/espectrometria de massas associada à microextração em fase sólida (CG-EM/MEFS), para estudar as perdas dos carotenóides durante o processamento.

Palavras-chave: cenoura; irradiação; carotenóides; cor e voláteis.

SUMMARY

EFFECT OF LOW DOSES OF IRRADIATION ON THE CAROTENOIDS IN READ-TO-EAT CARROTS. This study aims was to evaluate the effect of low doses of γ radiation on the total carotenoids, α and β -carotene content in minimally processed carrots, during the shelflife. Carrots are the mains vegetable source of carotenoids provitamin A (α and β -carotene). According to the Family Budget Survey (FBS) carried out in the Brazilian Southeast, within the roots and tubers group, carrots are widely consumed. The carotenoid stability varies largely during the stages of processing and storage, depending upon structure, temperature, oxygen availability, light exposure, humidity content, water activity and acid, metal anti-oxidant and pro-oxidant presence. The minimally processed carrots in this experiment were manually peeled, rinsed, cutted into diskis, packaged under 5% O₂ / 10% CO₂ and 21% O₂ (sintetic air), γ ionizing radiation treatments was carried out with a ¹³⁷Cs source, of 0,25, 0,50, 0,75 and 1,0kGy doses, and shelf-stored at 5°C for 24 days. Total carotenoids quantification was by 449nm spectrophotometer. Determination of α and β -carotenes was made by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The different treatments and control group were, too, evaluated by analysing of colour and volatiles, by gas chromatography/mass spectroscopy with solid phase microextraction (CG-MS/SPME), for study the significant carotenoids losses during the process.

Keywords: carrot; irradiation; carotenoids; colour and volatiles.

1 - INTRODUÇÃO

A cenoura é uma planta bi-anual, rica em vitaminas e minerais, principalmente cálcio e fósforo. No Brasil, o cultivo da cenoura ocorre principalmente nos Estados de São Paulo e Minas Gerais, sendo as variedades mais cultivadas e populares, a Nantes e a Kuroda. Outro fator importante é que essa raiz pode ser industrializada de diferentes formas e transformada em produtos destinados à alimentação humana, inclusive linhas infantis, tais como conservas apertizadas, picles, congeladas, desidratadas, alimentos para bebês e sucos [13]. Provavelmente, a cenoura seja a matéria-prima mais utilizada para a extração do β -caroteno com gama enorme de aplicações, tanto na indústria farmacêutica como na de alimentos, como corantes na margarina, manteiga, queijos, carnes e macarrão [6].

As cenouras são as principais fontes de origem vegetal de α e β -caroteno, que são carotenóides provitâmicos A. Os carotenóides compõem um dos grupos de pigmentos naturais mais extensamente encontrados na natureza, responsáveis pelas colorações do amarelo ao vermelho de flores, folhas, frutas, algumas raízes (cenoura), gema de ovo, lagosta e outros crustáceos, peixes, pássaros [9, 26].

Sabe-se que os carotenos de raízes apresentam grande estabilidade, porque estão localizados em gotas lipídicas ou em cromoplastídeos protegidos por lipoproteínas. Entretanto, um fato que tem preocupado os pesquisadores é a suscetibilidade à oxidação dos carotenóides, durante o emprego dos tradicionais métodos de conservação [3, 7].

Alimentos de origem vegetal, como as hortaliças e frutas, desempenham um importante papel na alimentação humana devido ao valor nutricional e atributos sensoriais. Contudo, podem ocorrer alterações fisiológicas, químicas e enzimáticas que resultam em redução da qualidade nutricional. As alterações pós-colheita em hortaliças e frutas além de comprometerem o valor nutricional podem ser irreversíveis e acelerar a senescência dos vegetais [3, 11, 17].

¹ Recebido para publicação em 05/06/2002. Aceito para publicação em 12/05/2004 (000841).

² Faculdades Integradas Bennett. Av. Mal. Fontenelle, 4784, casa 06, Mag. Bastos, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21750-550, e-mail: keilacople@ig.com.br.

³ Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Centro Tecnológico do Exército.

⁴ EMBRAPA Agroindústria de Alimentos, Guaratiba, Rio de Janeiro.

* A quem a correspondência deve ser enviada.

Graças à racionalização dos métodos de conservação empregados no processamento dos alimentos, tornou-se possível manter e melhorar a qualidade dos mesmos ao longo dos anos. Assim, diversos procedimentos de manipulação e processamento pós-colheita são pesquisados com a finalidade de manutenção do valor nutricional, bem como no aumento da vida-útil dos produtos [25, 29].

O consumo de hortaliças, frutas e seus derivados vem aumentando nas três últimas décadas nos Estados Unidos, fato também observado no Brasil. De acordo com SICHIERI [30] em estudo sobre as modificações do estado nutricional e da dieta da população brasileira, foi observado que os padrões de consumo têm se modificado recentemente, havendo um aumento no consumo de frutas e hortaliças. A partir da década de 70 observou-se preferência por uma alimentação saudável, constituída de hortaliças e frutos frescos, representando 20% de aumento no consumo de vegetais frescos e minimamente processados que combinam frescor com conveniência [29].

Apesar do aumento da demanda mundial por hortaliças e frutas minimamente processadas e prontas para o consumo, uma maior expansão nesse segmento de produtos, tanto para o mercado interno, como para o mercado externo tem sido dificultada pela curta vida-útil desses produtos [17, 28].

Atualmente, estão sendo desenvolvidas pesquisas com a finalidade de prolongar a vida-útil dos vegetais processados, como o emprego da radiação ionizante gama, que tem mostrado um potencial efeito como tecnologia auxiliar na redução de perdas pós-colheita, desinfestação de grãos, controle de microrganismos patogênicos e prolongamento da vida-útil em carnes, frutas e vegetais, desinfestação e maturação de frutas, inibição de brotamento em tubérculos e bulbos e manutenção da qualidade nutricional [18, 20, 21, 24].

O presente trabalho teve por objetivo avaliar o efeito de baixas doses da radiação ionizante γ na concentração dos carotenóides totais e majoritários, α e β -caroteno, em cenouras minimamente processadas, acondicionadas em embalagens herméticas com atmosferas modificadas e armazenadas sob refrigeração a 5°C, durante a vida-útil.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Matéria-prima

Cenouras (*Daucus carota*, L.) cv. Nantes, oriundas do município de São Gotardo - MG, cultivadas sob irrigação, em uma região onde há predomínio de solos planos e mecanizados, foram adquiridas no estádio de maturação ótimo para o consumo na quantidade de 120kg, acondicionadas em caixas de madeira tipo K.

A colheita foi realizada no mês de julho de 2001 e imediatamente transportada para a Planta Piloto de

Fisiologia e Tecnologia Pós-colheita da EMBRAPA Agro-indústria de Alimentos, em Guaratiba, Rio de Janeiro.

2.2 - Elaboração dos produtos

O fluxograma do processamento, desde a recepção da matéria-prima até a elaboração dos produtos finais, encontra-se na Figura 1. Na Planta Piloto de Fisiologia e Tecnologia Pós-colheita, as raízes foram removidas das embalagens de remessa, submetidas a pesagem e depois realizada uma pré-seleção, removendo-se aquelas de coloração indesejável e impróprias para o consumo, descascadas manualmente, cortadas no formato "palha", imersas em água clorada com 150mg/L de cloro residual livre, centrifugadas e acondicionadas 120g do produto.

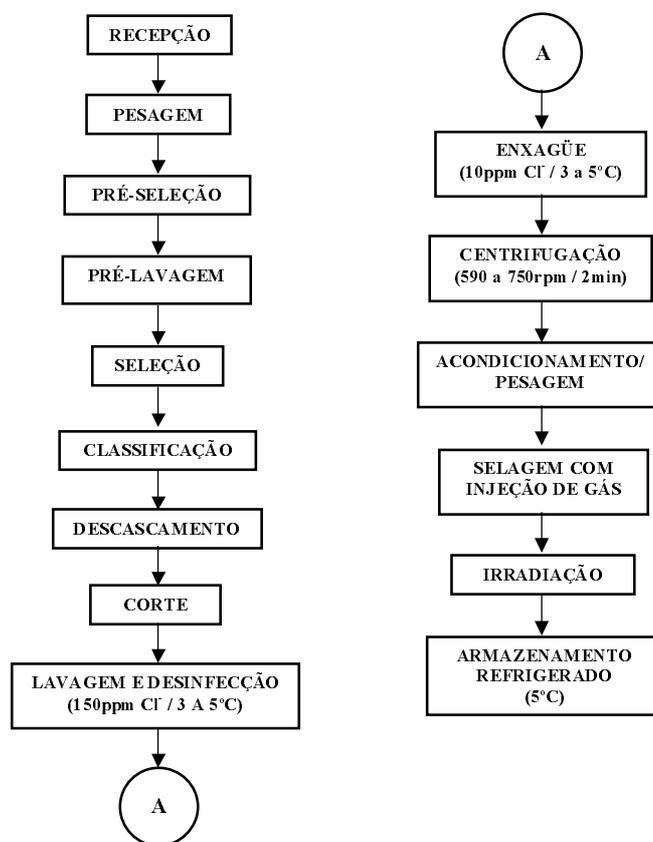


FIGURA 1. Fluxograma das operações unitárias empregadas na elaboração das cenouras minimamente processadas e irradiadas.

Foram empregadas embalagens plásticas de composição bi-laminar de polietileno de baixa densidade (PEBD) e polipropileno bi-orientado (BOPP), sendo a permeabilidade para o vapor de água de 6-17,5 [g água/(m².dia) 38°C/90% umidade relativa], ao oxigênio de 1680-2000 [(cm³/m².dia) 25°C/a seco] e com espessura de 25µm.

As cenouras minimamente processadas e acondicionadas em embalagens plásticas seladas individualmente, foram transportadas para o Laboratório de Irra-

dição do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IPD) do Centro Tecnológico do Exército (CTEx), em Guaratiba, Rio de Janeiro, para a aplicação da radiação γ . As doses empregadas nas cenouras minimamente processadas foram de 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00 kGy, atendendo a dose máxima recomendada pela FDA [16].

A *Tabela 1* mostra um resumo dos tratamentos empregados, as respectivas atmosferas modificadas das embalagens, bem como a codificação empregada. Em seguida as amostras foram mantidas sob refrigeração a 5°C, umidade relativa de 80-85% e ao abrigo da luz.

TABELA 1. Codificação das cenouras minimamente processadas e seus respectivos tratamentos (atmosfera modificada e irradiação)

Código	Atmosfera Empregada	Dose de Radiação γ (kGy)
CMP5A		----
CMP5B	5% O ₂ e 10% CO ₂	0,25
CMP5C		0,50
CMP5D		0,75
CMP5E		1,00
CMP21A		----
CMP21B	21% O ₂	0,25
CMP21C	(ar sintético super seco)	0,50
CMP21D		0,75
CMP21E		1,00

2.3 – Métodos

2.3.1 – Carotenóides totais

As extrações dos carotenóides foram realizadas com acetona em aparelho de Soxhlet à temperatura de 34°C e pressão reduzida, até a perda total do pigmento das amostras. Em cada separação foram empregados 15 gramas de cada amostra. A fração de carotenóides foi obtida após partição com éter de petróleo e lavagem com água destilada para remoção completa da acetona. As análises de carotenóides totais foram efetuadas por espectrofotometria com comprimento de onda de 449nm [27].

2.3.2 – α e β -caroteno

Após a determinação dos carotenóides totais, os pigmentos foram clarificados em uma mini-coluna contendo óxido de magnésio:hyflosupercel (1:1) [10]. O filtrado foi evaporado, sendo posteriormente adicionado 5mL de acetona. As amostras antes de serem injetadas na coluna de cromatografia líquida passaram por uma membrana MILLIPORE de 0,45 μ m. Os teores de α e β -caroteno foram monitorados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) utilizando coluna de fase reversa Metasil 5 μ (250 x 4,6mm) da Metachem e detector de arranjo de diodos, modelo Waters 996. Os cromatogramas foram lidos a 470nm [26]. A fase móvel era composta de metanol(A)/acetoneitrila(B)/acetato de etila(C) em gradiente ternário, *Tabela 2*, com vazão de 1,0mL/min, e volume de injeção de 20 μ L.

TABELA 2. Programação do gradiente ternário

Tempo (minutos)	%A	%B	%C
0,01	60	10	30
5,00	60	10	30
7,00	80	15	5
10,00	80	15	5
15,00	90	5	5
16,00	60	10	30
18,00	60	10	30

2.3.3 – Compostos voláteis

Os voláteis foram extraídos por microextração em fase sólida. Foram colocadas 15g de cenouras irradiadas e a não irradiada (controle) em vidros selados e aquecidos por 10 minutos a 100°C. A microextração foi obtida, durante o aquecimento, através de uma microseringa manual, sendo introduzida a agulha no espaço livre dos “vials”, seguindo-se a exposição de uma microfibras 100% dimetil polisiloxano (100 μ). Após a adsorção dos voláteis, a microfibras foi colocada no injetor do cromatógrafo gasoso HP5890 Série II para que houvesse a dessorção térmica (10 minutos). A separação cromatográfica foi efetuada com uma coluna de 25m x 0,32mm e 0,2 μ de espessura, tendo como fase estacionária 5% difenil 95% dimetilpolisiloxano (HP-5). A identificação dos compostos foi efetuada com um detector seletivo de massa HP5970. As condições cromatográficas foram: aquecimento linear de 60 a 240°C, com uma taxa de 2°C/min; injetor/detector a 250°C, injetor “split-splitless”, taxa de “split” de 1/100; e vazão de fluxo de 1mL/min [1, 2, 19].

2.3.4 – Estatística

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (tratamento estatístico F de Fischer), com interações múltiplas, no software STATISTICA 99 *edition*, utilizando-se o nível de 5% de significância [31]. Empregou-se o Teste de Tukey para identificar as médias que diferiram dos resultados do tempo zero acima do nível de significância adotado (5%), a identificação foi realizada através de letras que representam os produtos, podemos citar como exemplo *a* para as médias que diferiram do resultado do produto CMP5A e *a*₁ para o CMP21A [33].

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Carotenóides totais

Os valores médios obtidos para os carotenóides totais em mg/100g de amostra estão apresentados na *Tabela 3*. Resultados semelhantes foram obtidos por AUBERT [5], PINHEIRO-SANTANA *et al.* [26] e LIMA *et al.* [22] que observaram para a mesma cultivar valores de carotenóides na faixa de 8,7 a 10mg/100g. Os resultados no tempo zero mostraram uma redução de aproximadamente 55% na concentração de carotenóides

totais para os produtos CMP5A e CMP21A, não irradiados, causada pelo processamento mínimo que foram submetidas as cenouras, onde foi rompida a ultraestrutura natural da cenoura *in natura*, provocando maior exposição destes pigmentos à luz e ao oxigênio. Em outros tratamentos convencionais e aceitos, como a desidratação, também foram encontradas perdas da ordem de 38-45% do total de carotenóides [26].

TABELA 3. Teor de carotenóides totais (mg/100g) das cenouras minimamente processadas e tratadas nas doses 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00kGy de irradiação durante o período de armazenamento

Produto	Tempo de Armazenamento (dias)					
	0	4	8	12	16	20
CMP5A	3,95	3,70	3,54 ^a	3,42 ^a	3,32 ^a	2,96 ^a
CMP5B	3,57 ^a	3,67	3,48	3,37	3,21b	3,03b
CMP5C	3,55 ^a	3,63	3,32	3,35	3,22c	2,71c
CMP5D	3,47a	3,57	3,32	3,31	3,26	2,61d
CMP5E	3,11 ^a	2,96	2,99	2,38e	2,27e	2,24e
CMP21A	3,90	3,64	3,49 ^a ₁	3,53 ^a ₁	3,16 ^a ₁	3,06a ₁
CMP21B	3,88	3,51	3,25b ₁	3,01b ₁	2,96b ₁	2,98b ₁
CMP21C	3,84	3,53c ₁	3,29c ₁	2,97c ₁	2,84c ₁	2,81c ₁
CMP21D	3,59a ₁	3,03d ₁	2,83d ₁	2,93d ₁	2,63d ₁	2,72d ₁
CMP21E	2,70 ^a ₁	2,33e ₁	2,31e ₁	2,30e ₁	2,28e ₁	2,13e ₁

$\bar{x} = 3,13; \sigma = 0,47; n = 60.$

O tratamento estatístico dos resultados obtidos entre os diferentes produtos encontram-se na *Tabela 4*. O tempo de armazenamento, as doses empregadas e as duas atmosferas modificadas influenciaram significativamente ($p < 0,05$) os teores de carotenóides. Os resultados no tempo zero mostraram, ainda, que as maiores reduções nos teores dessa provitamina foram nos produtos CMP5E e CMP21E, irradiados na dose máxima de 1kGy, sendo que o maior decréscimo foi obtido na atmosfera com 21% de O₂, associando a presença de uma maior concentração desse gás com a maior dose de irradiação, *Figuras 2A e B*.

TABELA 4. Análise de variância dos resultados médios de carotenóides totais das cenouras minimamente processadas e tratadas nas doses 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00kGy de irradiação durante o período de armazenamento

Variáveis independentes: 1- Atmosfera; 2- Dose; 3- Tempo		
Variável dependente: Concentração		
Efeito	F	p
1	17,06463*	0,000518*
2	68,27102*	0,000000*
3	36,09174*	0,000000*
12	2,14534	0,112666
13	2,72692*	0,049026*
23	0,38239	0,981443

*O tratamento ou a combinação dos tratamentos influencia significativamente ao nível de 5%.

Durante o armazenamento, houve redução na concentração de carotenóides até o 20º dia, de aproximadamente 15 a 28% dos seus teores iniciais, mostrando uma tendência semelhante de redução para os produtos, *Figura 2A e B*, provavelmente devido a degradações provocadas pelo oxigênio. Estudos sobre a irradiação de manga, na qual o β -caroteno é o carotenóide majori-

tário e no mamão é a criptoxantina, mostraram que na dose de 2kGy, durante 3 meses de armazenamento refrigerado, houve 30% de perda desses carotenóides [21].

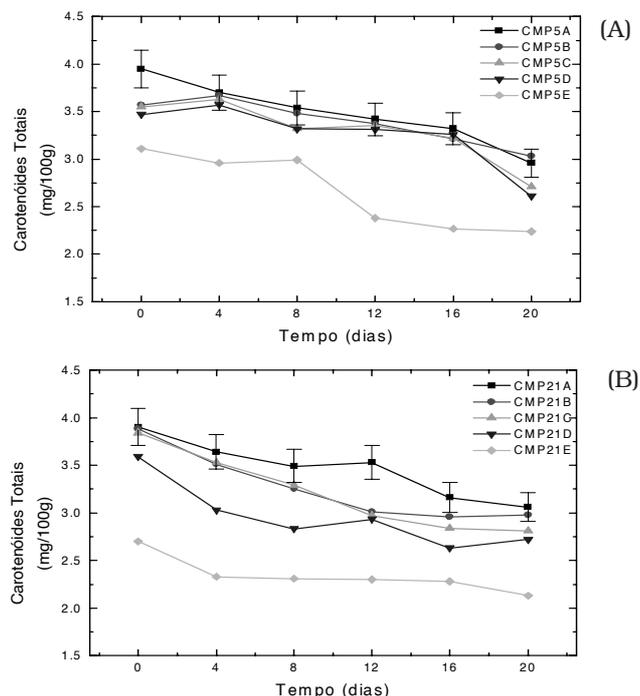


FIGURA 2. Valores médios de carotenóides totais, das cenouras minimamente processadas e tratadas nas doses 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00kGy de irradiação, atmosfera de 5%O₂/10%CO₂ (A) e ar sintético (B).

3.2 - α e β -caroteno

Os resultados de α e β -caroteno obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) no tempo zero encontram-se na *Tabela 5*. A *Figura 3* mostra a separação cromatográfica obtida entre os compostos de α e β -caroteno. O teor de α -caroteno correspondeu aproximadamente de 26-36% em relação ao dos carotenóides totais e o de β -caroteno de 49-71%. Esses resultados concordam com os obtidos por RAMOS [27] para a mesma variedade de cenouras.

TABELA 5. Valores de α e β -caroteno (mg/100g) das cenouras minimamente processadas e tratadas nas doses 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00kGy de irradiação durante o período de armazenamento

Produtos	Concentração (mg/100g)	
	α -caroteno	β -caroteno
CMP5A	1,28	2,60
CMP5B	1,22	2,55
CMP5C	1,21	2,23
CMP5D	1,21	2,19
CMP5E	1,11	1,86
CMP21A	1,24	2,75
CMP21B	1,00	2,77
CMP21C	1,16	2,29
CMP21D	1,05	1,74
CMP21E	0,89	1,39

α -caroteno: $\bar{x} = 1,14; \sigma = 0,12; n = 10$ β -caroteno: $\bar{x} = 2,24; \sigma = 0,46; n = 10$

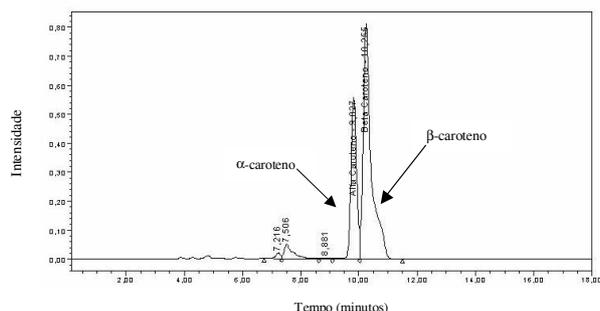


FIGURA 3. Separação cromatográfica típica entre α e β -caroteno (coluna de fase reversa 5μ , $250 \times 4,6\text{mm}$, detector de arranjo de diodos, leitura a 470nm , fase móvel metanol/acetona/acetato de etila, gradiente ternário e vazão de $1,0\text{mL/min}$).

3.3 - Análise instrumental de cor

Segundo DELLA MODESTA [15] a aparência é uma característica sensorial do alimento, composta de cor, brilho, tamanho e forma, sendo mais marcante o impacto visual causado pela cor. A cor está relacionada com a qualidade dos alimentos frescos e caracteriza, constituindo-se como o primeiro critério aplicado para sua aceitação ou rejeição.

A cor instrumental obtida pelo método de Hunter é uma associação dos parâmetros luminosidade (L), cor vermelha (a) e cor amarela (b), onde a raiz quadrada do somatório dos parâmetros ao quadrado recebe a nomenclatura de diferença total de cor (DE).

TABELA 6. Valores médios do parâmetro L (luminosidade) das cenouras minimamente processadas e tratadas nas doses 0,25, 0,50, 0,75 e $1,00\text{kGy}$ de irradiação durante o período de armazenamento

Produto	Tempo de Armazenamento (dias)					
	0	4	8	12	16	20
CMP5A	48,83	47,77	47,65	45,14a	47,10	46,42
CMP5B	48,93	49,82	48,38	49,42	50,07	50,83
CMP5C	47,53	49,07	50,02	50,32	48,19	50,35
CMP5D	50,34	48,36	49,05	50,56	49,68	50,88
CMP5E	49,26	51,06	47,56	49,66	49,89	50,78
CMP21A	48,83	47,77	48,88	48,54	48,29	42,55a ₁
CMP21B	48,93	49,82	51,05	49,55	45,16	48,59
CMP21C	47,53	49,07	48,65	48,28	48,24	50,39
CMP21D	50,34	48,36	49,74	49,73	47,04d	51,96
CMP21E	49,26	51,06	50,23	49,24	51,02	49,56

$\bar{x} = 49,011$; $\sigma = 1,63$; $n = 60$.

TABELA 7. Análise de variância dos resultados médios do parâmetro L (luminosidade) das cenouras minimamente processadas e tratadas nas doses 0,25, 0,50, 0,75 e $1,00\text{kGy}$ de irradiação durante o período de armazenamento

Variáveis independentes: 1- Atmosfera; 2- Dose; 3- Tempo		
Variável dependente: Intensidade		
Efeito	F	p
1	0,362068	0,554120
2	7,490729*	0,000739*
3	0,533806	0,748231
12	0,473625	0,754562
13	1,270478	0,315121
23	1,773279	0,104449

*O tratamento ou a combinação dos tratamentos influencia significativamente ao nível de 5%.

Na Tabela 6 encontram-se os valores médios de luminosidade dos produtos durante o período de armazenamento. Através da análise de variância verifica-se que a variável dependente, intensidade, sofre diferenças significativas com a dose de radiação empregada, Tabela 7. No tempo zero não houve alteração no parâmetro luminosidade para os diferentes produtos. Observa-se, também, que não houve diferença significativa entre os produtos tratados com a mesma dose de irradiação, independentemente da atmosfera a que foram submetidos. Ao longo do armazenamento a luminosidade dos produtos CMP5A e CMP21A diminuiu, enquanto que nos demais, irradiados, ocorreu um aumento, tornando-se mais claros. Segundo vários autores [8,14] as injúrias oriundas do descascamento e corte em cenouras minimamente processadas podem causar formação de um material branco, devido as reações enzimáticas do fenômeno da lignificação, potencializado, provavelmente, pelo armazenamento e pela irradiação.

Os valores médios dos resultados obtidos, através da análise instrumental de cor, para os parâmetros **a** (vermelho) e **b** (amarelo) nas cenouras minimamente processadas estão apresentados nas Tabelas 8 e 10, respectivamente. As análises de variância dos parâmetros encontram-se nas Tabelas 9 e 11.

TABELA 8. Valores médios do parâmetro **a** (vermelho) das cenouras minimamente processadas e tratadas nas doses 0,25, 0,50, 0,75 e $1,00\text{kGy}$ de irradiação durante o período de armazenamento

Produto	Tempo de Armazenamento (dias)					
	0	4	8	12	16	20
CMP5A	26,43	27,58	26,45	19,09a	26,76	19,60a
CMP5B	26,34	26,47	27,16	23,10	23,25	21,93b
CMP5C	29,29a	26,46	24,78c	19,33c	27,90	20,47c
CMP5D	23,59a	27,88d	26,95	19,68d	24,26	22,12
CMP5E	26,02	22,46e	25,34	21,84e	23,24	23,16
CMP21A	26,43	27,58	25,81	22,53a ₁	24,47	20,38a ₁
CMP21B	26,34	26,47	21,89b ₁	21,00b ₁	21,71b ₁	20,62b ₁
CMP21C	29,29a ₁	26,46	27,05	22,33c ₁	23,89c ₁	22,25c ₁
CMP21D	23,59a ₁	27,88d ₁	26,66	18,86d ₁	27,13d ₁	19,80d ₁
CMP21E	26,02	22,46e ₁	22,80	20,74e ₁	20,46e ₁	20,44e ₁

$\bar{x} = 24,04$; $\sigma = 2,90$; $n = 60$.

TABELA 9. Análise de variância dos resultados médios do parâmetro **a** (vermelho) das cenouras minimamente processadas e tratadas nas doses 0,25, 0,50, 0,75 e $1,00\text{kGy}$ de irradiação

Variáveis independentes: 1- Atmosfera; 2- Dose; 3- Tempo		
Variável dependente: Intensidade		
Efeito	F	p
1	2,14887	0,158222
2	3,64672*	0,021810*
3	32,81085*	0,000000*
12	1,66435	0,197635
13	0,86612	0,520815
23	2,55942*	0,020706*

*O tratamento ou a combinação dos tratamentos influencia significativamente ao nível de 5%.

Os resultados mostraram redução nas cores amarela e vermelha com o tempo de armazenamento, associando-as, pode-se concluir que a cor vermelho-alaranjada característica da cenoura também diminuiu com o

tempo de armazenamento. Essa diminuição de cor encontra-se provavelmente associada à tendência de oxidação dos carotenóides totais, concordando com os resultados obtidos no item 3.1, uma vez que a ultraestrutura responsável pela estabilidade é destruída durante a manipulação, o processamento e o armazenamento. A reação de oxidação ocorre espontaneamente quando os carotenos se combinam com o oxigênio do ar, com exposição à luz, umidade relativa, presença de enzimas oxidativas, atividade de água e metais [7, 32].

CHERVIN & BOISSEAU [12] em estudos sobre a manutenção da qualidade de cenouras minimamente processadas e irradiadas nas doses de 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0kGy, também, encontraram perda da cor vermelho-alaranjada devido à oxidação dos carotenos após o processamento. Pesquisas realizadas por TENGUMUAY et al. [32] com aplicação da irradiação em mamão, na dose de 0,5kGy, encontraram, também, modificação de cor nas amostras quando comparado ao controle.

TABELA 10. Valores médios do parâmetro **b** (amarelo) das cenouras minimamente processadas e tratadas nas doses 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00kGy de irradiação durante o período de armazenamento

Produto	Tempo de Armazenamento (dias)					
	0	4	8	12	16	20
CML5A	28,34	27,67	27,28	23,98a	27,25	22,20a
CML5B	28,07	27,20	27,46	27,48	26,66	25,93b
CML5C	28,54	27,60	27,68	26,24	27,19	24,60c
CML5D	26,94	27,52	27,45	25,78	26,79	25,66d
CML5E	27,10	26,03	26,22	26,27	26,38	25,24e
CML21A	28,34	27,67	26,86	26,13a ₁	25,66a ₁	23,63a ₁
CML21B	28,07	27,20	25,71	26,16	23,81b ₁	24,40b ₁
CML21C	28,54	27,60	27,12	26,69c ₁	25,32c ₁	26,50c ₁
CML21D	26,94	27,52	27,63	24,12d ₁	26,49	24,80d ₁
CML21E	27,10	26,03	25,57	25,60	24,69e ₁	24,06e ₁

$\bar{x} = 26,41$; $\sigma = 1,37$; $n = 60$.

TABELA 11. Análise de variância resultados médios do parâmetro **b** (amarelo) das cenouras minimamente processadas e tratadas nas doses 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00kGy de irradiação

Variáveis independentes: 1- Atmosfera; 2- Dose; 3- Tempo			
Variável dependente: Intensidade			
Efeito	F	p	
1	6,55166*	0,018686*	
2	4,73218*	0,007511*	
3	29,70443*	0,000000*	
12	2,49229	0,075803	
13	2,54848	0,061120	
23	2,52556*	0,022140	

*O tratamento ou a combinação dos tratamentos influencia significativamente ao nível de 5%.

Na diferença total de cor (DE) apresentada na Tabela 12 e Figura 4A e B verifica-se pela análise de variância, Tabela 13, que houve diminuição significativa da mesma ($p < 0,05$) com o tempo de armazenamento para todos os produtos. Na Figura 4B observa-se que no 20º dia de armazenamento a associação do tratamento pela irradiação, o tempo e a atmosfera com 21% de O₂ resultou em uma redução significativa dos produtos CMP21B, CMP21C, CMP21D e CMP21E em relação ao controle, CMP21A. Confirmando que a diminuição seria causada

principalmente pela oxidação dos carotenóides, que foi intensificada com a atmosfera de maior concentração de O₂. Estudos realizados por LIMA et al. [22] sobre a irradiação de cenouras inteiras nas doses de 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00kGy encontraram também uma diminuição significativa na diferença total de cor (DE).

TABELA 12. Valores médios do parâmetro ΔE (diferença total de cor) das cenouras minimamente processadas e tratadas nas doses 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00kGy de irradiação durante o período de armazenamento

Produto	Tempo de Armazenamento (dias)					
	0	4	8	12	16	20
CMP5A	57,14	58,21	57,55	54,79	58,08	53,23a
CMP5B	56,90	55,94	57,45	54,69	53,89	52,38b
CMP5C	59,65	56,66	55,16c	51,74c	57,82	51,46c
CMP5D	53,98a	57,87d	56,85	51,49	54,73	52,30
CMP5E	56,04	52,50e	56,60	53,37	53,89	52,67e
CMP21A	57,14	58,21	56,12	54,47	55,35	57,30
CMP21B	56,90	55,94	52,09b ₁	53,03	55,76	52,82b ₁
CMP21C	59,65	56,66	57,04	54,83c ₁	54,96c ₁	53,13c ₁
CMP21D	53,98a ₁	57,87d ₁	56,29	51,04	57,97	50,02d ₁
CMP21E	56,04	52,50e ₁	53,06	52,89	50,97e ₁	51,83e ₁

$\bar{x} = 55,01$; $\sigma = 2,39$; $n = 60$.

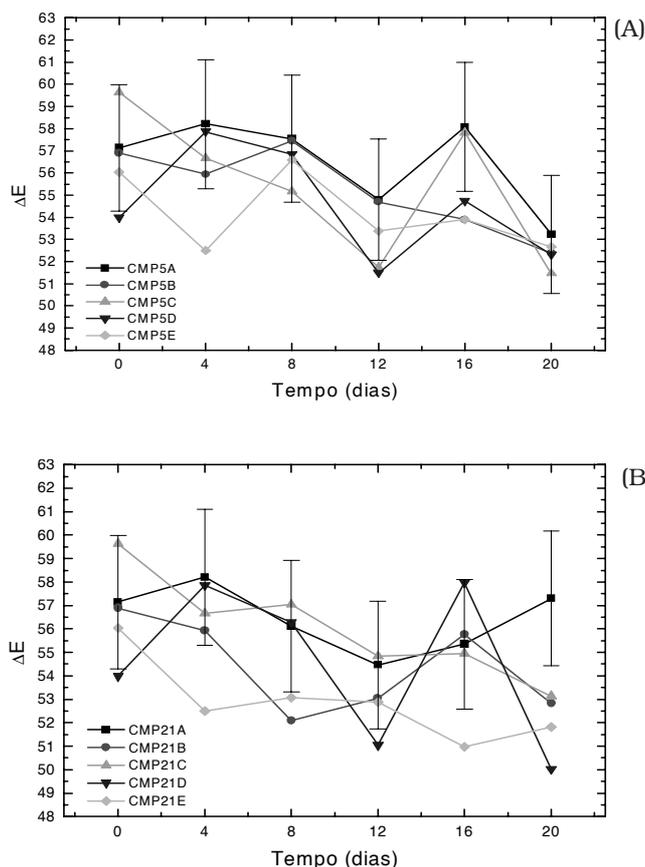


FIGURA 4. Valores médios de ΔE (diferença total de cor) das cenouras minimamente processadas e tratadas nas doses 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00kGy de irradiação, submetidas a atmosfera de 5%O₂/10%CO₂ (A) e ar sintético (B).

TABELA 13. Análise de variância dos resultados médios do parâmetro ΔE (diferença total de cor) das cenouras minimamente processadas e tratadas nas doses 0,25, 0,50, 0,75 e 1,00kGy de irradiação

Variáveis independentes: 1- Atmosfera; 2- Dose; 3- Tempo		
Variável dependente: Concentração		
Efeito	F	p
1	0,62442	0,43860
2	6,80855*	0,001253*
3	12,20472*	0,000016*
12	0,74585	0,572162
13	0,78523	0,572329
23	1,73973	0,112140

*O tratamento ou a combinação dos tratamentos influencia significativamente ao nível de 5%.

3.4 - Análise dos compostos voláteis

Empregou-se a cromatografia gasosa com detector seletivo de massas associada a técnica de microextração em fase sólida para identificar e acompanhar as mudanças durante o armazenamento dos compostos voláteis mais abundantes e significativos em cenouras minimamente processadas. A avaliação química dos aromas em frutas e hortaliças por cromatografia gasosa possibilita a separação e identificação de compostos orgânicos voláteis. A microextração em fase sólida (MEFS) é uma técnica relativamente nova, utilizada a partir dos anos 90, inicialmente para análise ambiental de água. Na área de alimentos, a primeira publicação foi em 1992 [19].

A Figura 5 mostra um cromatograma de íons totais típico e os 12 compostos voláteis acompanhados neste estudo. LIMA et al. [22] encontraram em cenouras *in natura* da variedade "Nantes" irradiadas com 1kGy, por microextração em fase sólida, 28 substâncias e identificaram 19 por espectrometria de massa e busca automática em espectrotescas (NIST, WILEY). ALASALVAR, GRIGOR & QUANTICK [2] também, identificaram 35 compostos voláteis em cenouras de diferentes variedades empregando a metodologia de "headspace" estático. Ao ser comparado o cromatograma típico deste trabalho com os produzidos por LIMA et al. [19] e ALASALVAR, GRIGOR & QUANTICK [2], pode ser concluído que pelo processamento mínimo houve perdas significativas de compostos voláteis, principalmente os de menor tempo de retenção.

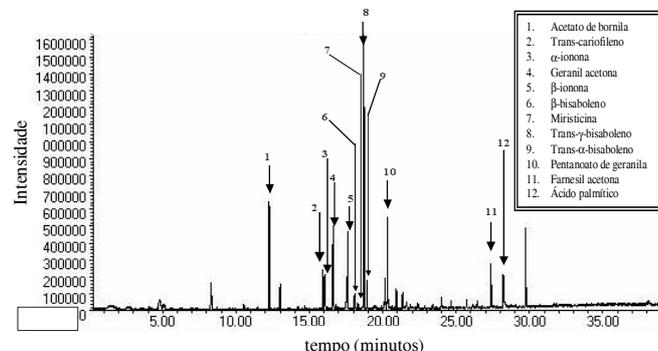


FIGURA 5. Cromatograma de íons totais do produto CMP5A no tempo zero.

Os 12 compostos identificados e monitorados por busca automática em espectrotescas (NIST, WILEY), por tempo de retenção e por espectrometria de massa [1] neste trabalho foram: acetato de bornila, trans-cariofileno, α -ionona, geranil acetona, β -ionona, trans- γ -bisaboleno, trans- α -bisaboleno, pentanoato de geranila, farnesil acetona, ácido palmítico, miristicina e β -bisaboleno.

A oxidação e quebra das ligações dos carotenóides majoritários próvitamínicos A em cenouras podem dar origem aos compostos α e β -ionona. Na Figura 6 estão as possíveis rotas de degradação dos carotenóides e formação de subprodutos [4, 23].

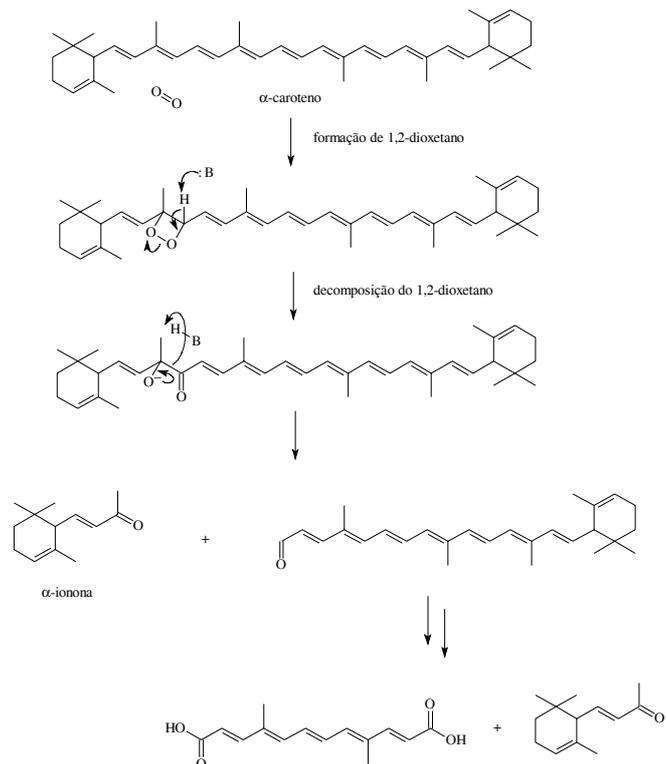


FIGURA 6. Rota proposta de degradação dos carotenóides em α e β -ionona [4, 23].

As análises realizadas em cenouras minimamente processadas mostraram a presença de α e β -ionona, compostos não encontrados nas cenouras *in natura*, Figuras 7A e B. LIMA et al. [22] não encontraram no aroma de cenouras, inteiras e irradiadas na dose de 1kGy, a presença dos três compostos voláteis oriundos da degradação dos carotenóides. Sabe-se que os carotenos de raízes apresentam grande estabilidade, porque são protegidos por uma ultraestrutura encontrada naturalmente nos vegetais, porém o processamento em cenouras pode induzir as reações oxidação dos carotenóides [7].

No tempo zero não houve mudanças significativas nos cromatogramas dos produtos, com exceção do CMP21E, que contém 21% de O_2 , onde foi encontrado um aumento na concentração de α e β -ionona, Figura 8. Estes resultados podem ser correlacionados com os

de carotenóides totais, item 3.1, onde este produto apresentou uma maior redução na sua concentração, fato que pode ser justificado pelo emprego da irradiação na dose de 1kGy e a presença de uma concentração maior de O₂.

Observou-se que durante o período de armazenamento em todos os produtos houve uma redução de compostos mais voláteis (ex.: acetato de bornila), a formação de aldeídos de baixo peso molecular e o aumento da formação de α e β -ionona, Figuras 9 e 10.

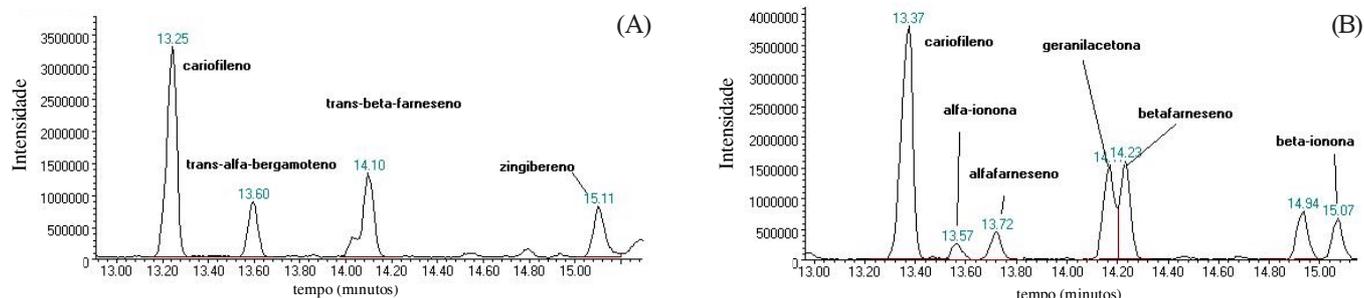
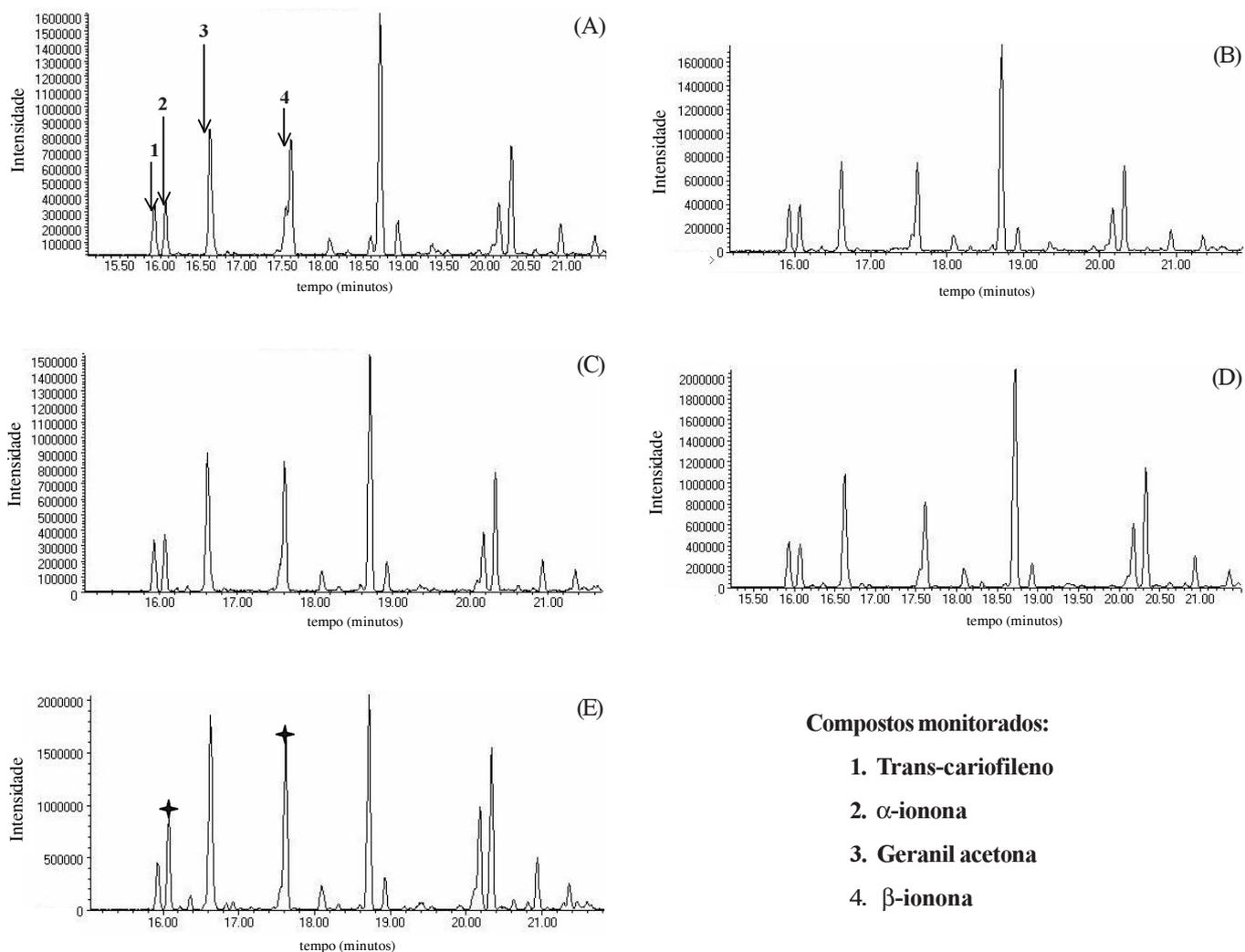


FIGURA 7. Cromatogramas das cenouras *in natura* (A) e minimamente processadas (B).



Compostos monitorados:

1. Trans-cariofileno
2. α -ionona
3. Geranil acetona
4. β -ionona

FIGURA 8. Cromatogramas de íons totais dos produtos no tempo zero de armazenamento e acondicionados em atmosfera com 21%O₂: CMP21A (A), CMP21B (B), CMP21C (C), CMP21D (D) e CMP21E (E).

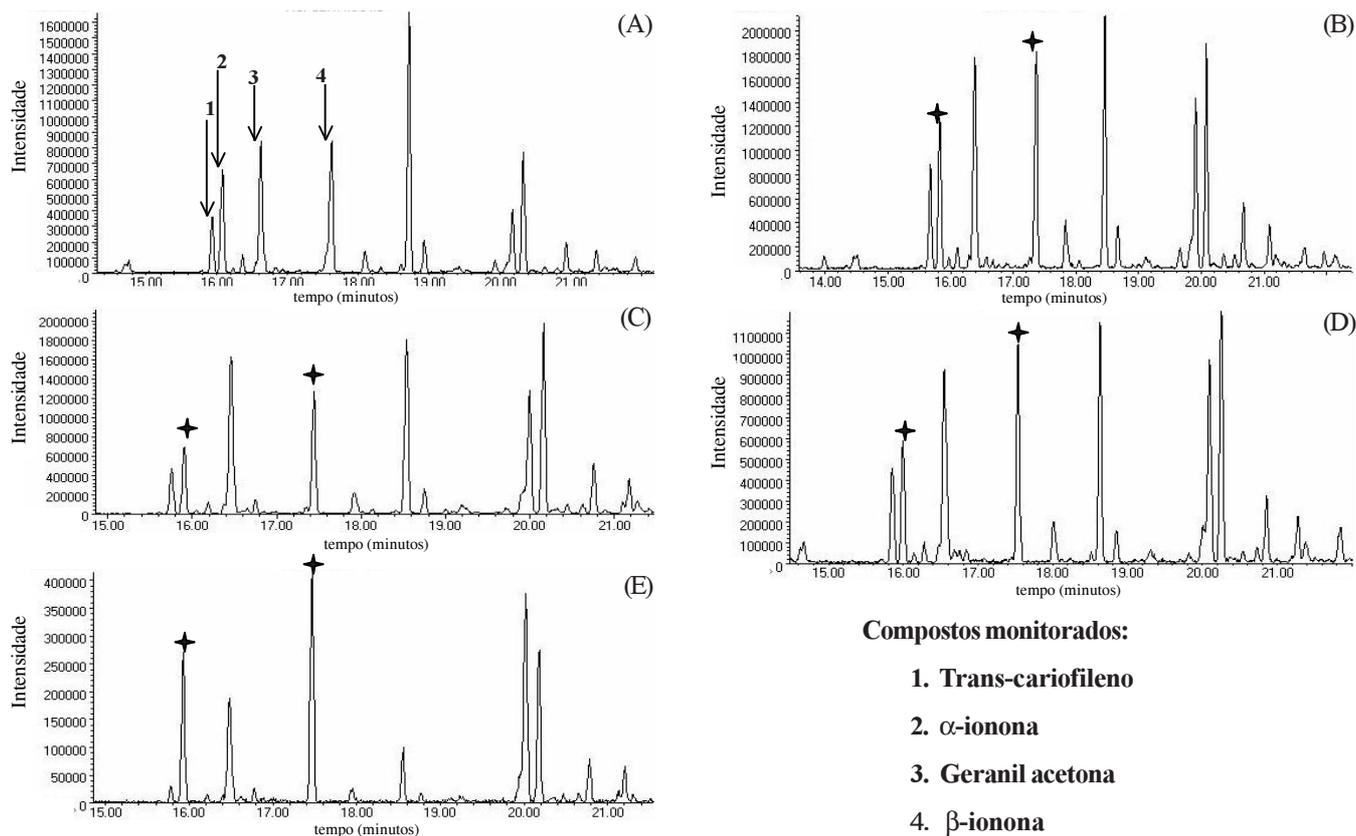


FIGURA 9. Cromatogramas de íons totais do produto CMP5E nos diversos tempos de armazenamento: zero (A), quatro (B), oito (C), doze (D) e dezesseis (E). Aumento com o tempo dos produtos de degradação dos carotenóides.

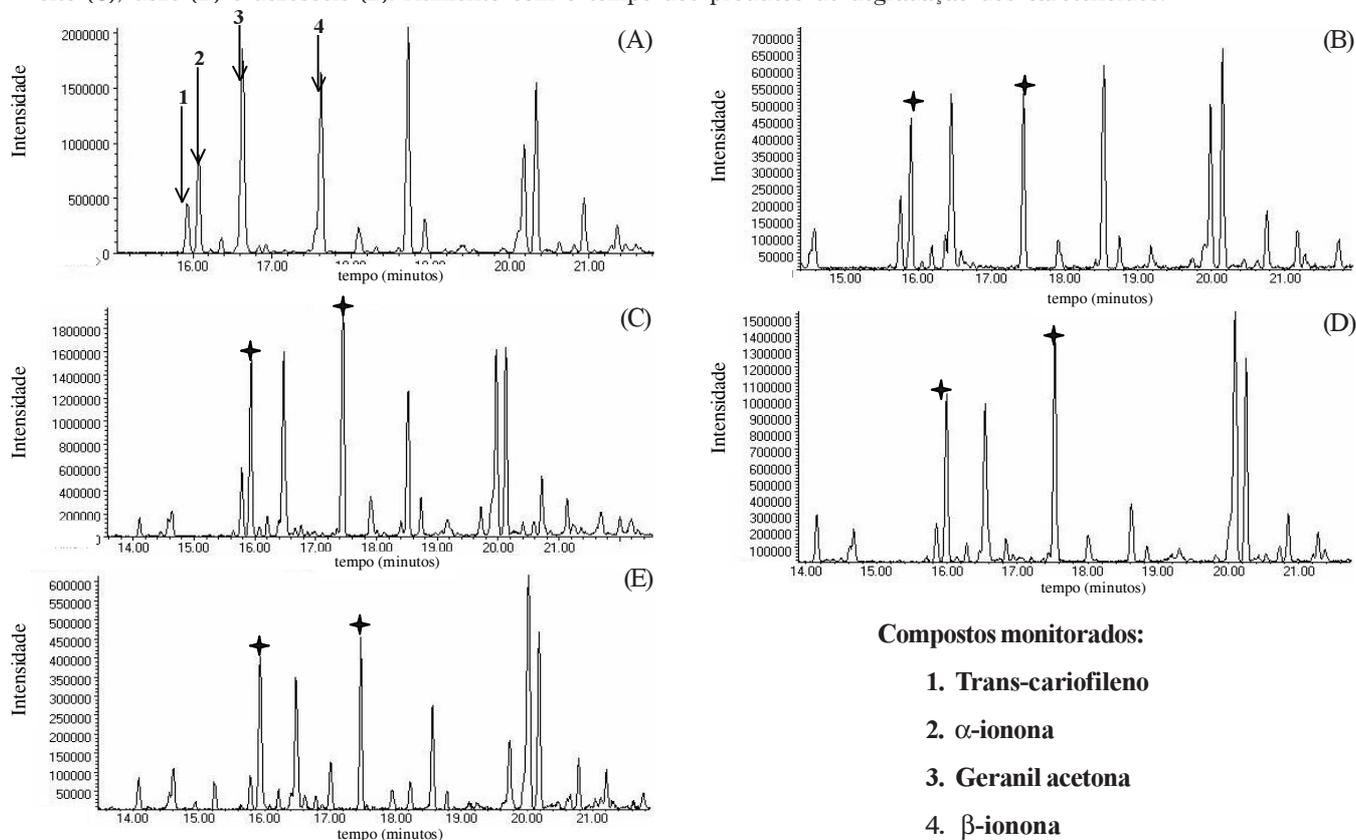


FIGURA 10. Cromatogramas de íons totais do produto CMP21E nos diversos tempos de armazenamento: zero (A), quatro (B), oito (C), doze (D) e dezesseis (E). Aumento com o tempo dos produtos de degradação dos carotenóides.

4 – CONCLUSÕES

- Os resultados no tempo zero mostraram que houve uma redução de aproximadamente 55% na concentração de carotenóides totais nos produtos CMP5A e CMP21A (controle) causada pelo processamento mínimo que foram submetidas as cenouras.
- As maiores reduções nos teores de carotenóides ocorreram nos produtos irradiados na dose máxima de 1kGy e acondicionados em atmosfera com 21% de O₂.
- Durante o armazenamento, houve redução na concentração de carotenóides até o 20º dia, de aproximadamente 15 a 28% dos seus teores iniciais, mostrando uma tendência semelhante de redução para os produtos provavelmente devido a degradações provocadas pelo oxigênio.
- A análise instrumental de cor pelo método de Hunter mostrou que os produtos irradiados tornaram-se mais claros com o tempo de armazenamento (luminosidade maior) e associando as cores amarela e vermelha pode-se concluir que a cor característica das cenouras, vermelho-alaranjada, diminuiu com o tempo de armazenamento.
- Na diferença total de cor (ΔE) verificou-se pela análise de variância que houve diminuição significativa da mesma ($p < 0,05$) com o tempo de armazenamento para todos os produtos.
- A técnica combinada de CG-MS e a da microextração em fase sólida apresenta um grande potencial para determinação do *flavour* em cenouras por ser rápida, de baixo custo, requerer pouca amostra e envolver um preparo mínimo. Foram determinados 12 compostos voláteis que compõem o aroma das cenouras minimamente processadas.
- A oxidação e quebra das ligações dos carotenóides majoritários provitamínicos A em cenouras podem dar origem aos compostos α e β -ionona.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ADAMS, R. P. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy. **Allured Publ. Corp. Carol Stream**, IL, 1995, 469 p.
- [2] ALASALVAR, C.; GRIGOR, J. M. & QUANTICK, P. C. Method for static headspace analysis of carrot volatiles. **Food Chemistry**, v. 65, p. 391-397, 1999.
- [3] ALMEIDA-MURADIAN, L. B. & PENTEADO, M. V. C. Carotenóides. In: Penteado, M.V.C. Vitaminas: Aspectos Nutricionais, Bioquímicos, Clínicos e Analíticos. São Paulo: Ed. Manole, p. 3-52, 2003.
- [4] AMAYA-FARFAN, J. Efeitos do Processamento nos Carotenóides. In: Ciclo de Palestras "Alimentos Funcionais – Aspectos Tecnológicos". Campinas: SBCTA, 2002. 67p.
- [5] AUBERT, S. La carotte. **Cahiers de Nutrition et Dietetique**, v. 16, n. 3, p. 173-188, 1981.
- [6] BARUFFALDI, R.; VESSONI PENNA, T. C.; COLOMBO, A. J. & PITOMBO, R. N. Efeito do armazenamento em condições ambientais na qualidade de cenoura. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v.3, n.2, p.155-160, 1983.
- [7] BAUERNFEIND, J. C.; BRUBACHER, C. B.; KLÄUI, H. M. & MARUSICH, W. L. Carotenoids. Birkhauser, Basel, p.743-770, 1971.
- [8] BOLIN, H. R. & HUXSOLL, C. C. Control of minimally processed carrot (*Daucus carota*) surface discoloration caused by abrasion peeling. **Journal of Food Science**, v. 56, n. 2, p.416-418, 1991.
- [9] BRITTON, G. Carotenoids. In: Natural foods colorants, Hendry, G.F., Blackie, New York, p.141-148, 1992.
- [10] CARVALHO, P. R. N. Análise de vitaminas em alimentos. **ITAL**, não paginado, Campinas, 1993.
- [11] CHEFTEL, J. C. & CHEFTEL, H. Los principales sistemas bioquímicos alimentarios – comportamiento durante los tratamientos. Frutas y legumbres. In: Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos. V I. España: Ed. Acirbia, S. A., p. 135-214, 1992.
- [12] CHERVIN, C. & BOISSEAU, P. Quality Maintenance of "ready-to-eat"shredded carrots by gamma irradiation. **Journal of Food Science**, v. 59, n. 2, p. 359-361, 1994.
- [13] CHITARRA, M. I. F & CARVALHO, V. D. Cenoura: Qualidade e Industrialização. **Informe Agropecuário**, v. 10, n. 120, 1984.
- [14] CISNEROS-ZEVALLOS, L.; SALTVEIT, M. E. & KROCHTA, J. M. Mechanism of surface white discoloration of peeled (minimally processed) carrots during storage. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 2, p. 320-323, 1995.
- [15] DELLA MODESTA, R. C. Análise sensorial de alimentos e bebidas. Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos (CTAA). Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1989. 120p.
- [16] FDA. Section 179.26: Ionizing radiation for the treatment of food. In: Code of Federal Regulations: Food and Drugs, Title 21, p. 389-390. *U. S. Gov. Printing Office*, Washington, D. C., 1995.
- [17] FLOROS, J. D. The shelf life of fruits and vegetables. In: Shelf life studies of foods and beverages. London: Elsevier Science Publishers B. V., p. 195-216, 1993.
- [18] HAGENMAIER, R. D. & BAKER, R. A. Microbial population of shredded carrot in modified atmosphere packaging as related to irradiation treatment. **Journal of Food Science**, v.63, n.1, p.162-164, 1998.
- [19] HARMON, A. D. Solid-phase microextraction for the analysis of flavors. In: MARSILI, R. Techniques for analyzing food aroma. New York: Marcel Dekker, Inc., p. 81-112, 1997.
- [20] KADER, A. A. Biochemical and physiological basis for effects of controlled and modified atmospheres on fruits and vegetables. **Food Technology**, v. 40, n. 6, p. 94-104, 1986.
- [21] KILCAST, D. Effect of irradiation on vitamins. **Food Chemistry**, v. 49, p. 157-164, 1994.
- [22] LIMA, K. S. C.; GROSSI, J. L. S.; LIMA, A. L. S.; ALVES, P. F. M. P.; CONEGLIAN, R. C. C.; GODOY, R. L. O. & SABAA-SRUR, A. U. Efeito da irradiação ionizante g na qualidade pós-colheita de cenouras (*Daucus carota L.*) cv. Nantes. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 21, n. 2, p. 202-208, 2001.
- [23] MARCH, J. Addition to Carbon – Carbon Multiple Bonds (Mechanisms, Orientation and Reactivity, Reactions). In: Advanced Organic Chemistry. 4ª ed. USA: John Wiley & Sons, Inc, p. 734-878, 1992.

- [24] MATIN, M. A., BHUIYA, A. D., AMIN, M. R. & MALEK, M. A.. Irradiation of onions, pulses and dried fish: process control, storage, test marketing and economic analysis of the process. **IAEA - TEC DOC 871**, Vienna, Áustria, p. 19-49, 1996.
- [25] ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). Inocuidad e idoneidad nutricional de los alimentos irradiados. Ginebra, 1995. 172p.
- [26] PINHEIRO-SANT'ANA, H. M.; STRINGHETA, P. C.; BRANDÃO, S. C. C.; PÁEZ, H. H. & QUEIRÓZ, V. M. V. Evaluation of total carotenoids, α -and β -carotene in carrots (*Daucus carota* L.) during home processing. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 18, n. 1, p. 39-44, 1998.
- [27] RAMOS, D. M. R. **Avaliação das perdas de carotenóides e valor de vitamina A durante a desidratação e a liofilização industrial de cenoura e espinafre** (Tese de Mestrado), Campinas, 1991, 106p. Universidade Estadual de Campinas,
- [28] REYES, V. G. Improved preservation systems for minimally processed vegetables. **Food Australia**, v. 48, n. 2, p. 87-90, 1996.
- [29] SHEWFELT, R. L. Quality of fruits and vegetables. A scientific status summary by the Institute of Food Technologists. **Food Technology**, v. 44, n. 6, p. 99-106, 1990.
- [30] SICHIERI, R. Avaliação do consumo alimentar e do consumo de energia. In: Epidemiologia da obesidade. **Co-leção Saúde & Sociedade**. Rio de Janeiro: Ed. UERJ, 1998. 140p.
- [31] STATISTICA 99. Project for Windows 98, version 5.0. STAT SOFT. <<http://www.statsoft.com>>.
- [32] TENGUMUAY, C.; JUANGDHANICH, C.; PROMPUBESARA, C.; TAKINARASMEE, S. & SONGPRASERTCHAI, S. Fruits irradiation. Office of Atomic Energy for Peace, **THAI. AEC-33**, Bangkok, Tailândia, 139p., 1970.
- [33] VIEIRA, S. **Introdução à Bioestatística**. 6ª ed. Rio de Janeiro: Campos, 1989. 294 p.