

QUÍMICA DA RADIAÇÃO EM ALIMENTOS

- ❖ Trata das mudanças ocorridas na água pela absorção de radiação de alta energia (**RADIÓLISE DA ÁGUA**).
- ❖ Estuda a origem das espécies reativas responsáveis pelas mudanças químicas observadas na água e em soluções aquosas

ÁGUA EM ALIMENTOS

Frutas e hortaliças ➡ 80-90 % de água

Carnes ➡ 60 % de água

Pães ➡ 40 % de água

Farinhas ➡ 13-15 % de água



solução aquosa

Produtos da radiólise da água ➡ efeitos biológicos (danos)

Weiss (1944) trabalhando com raios X, evidenciou:



Moléculas que contém elétrons despareados, sendo altamente reativas

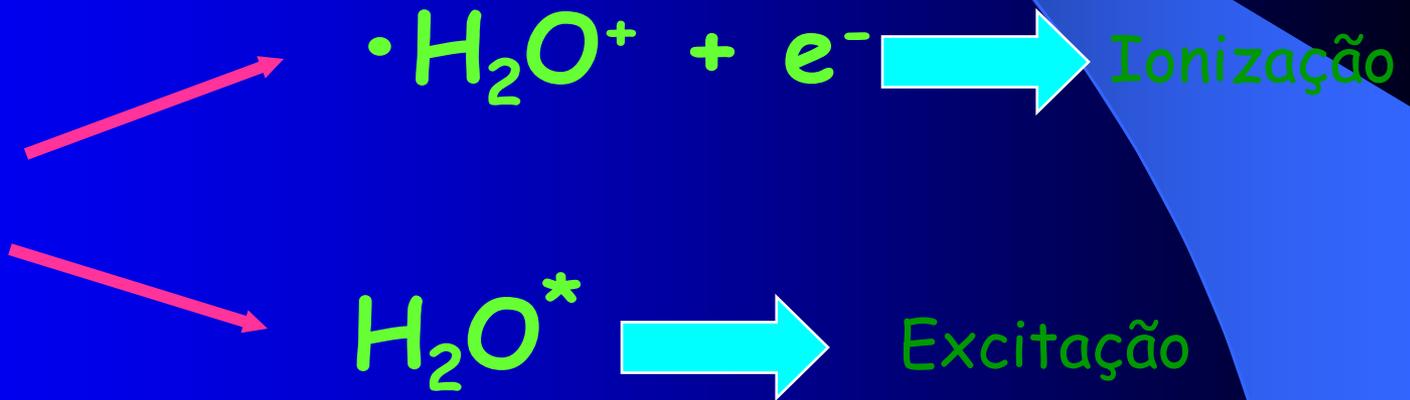
H· agente redutor
OH· agente oxidante

Efeitos Químicos Primários

Quando água é irradiada, as principais reações são:

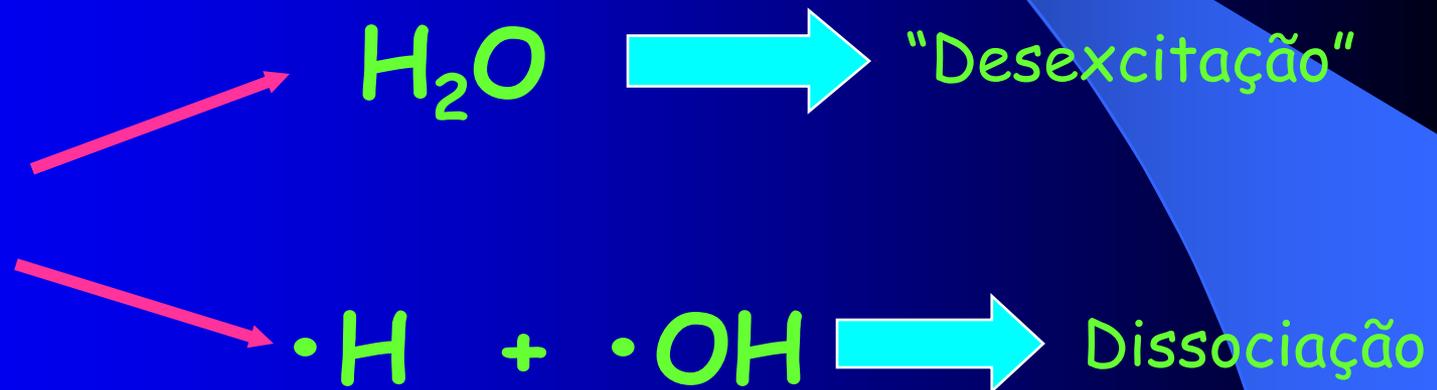
1. Excitação das moléculas
2. Ionização das moléculas

RADIÓLISE DA ÁGUA



EXCITAÇÃO

Os principais caminhos para a molécula excitada são:



PRODUTOS RADIOLÍTICOS

$\cdot\text{OH}$ → radical hidroxila

e^-_{aq} → elétron aquoso

$\cdot\text{H}$ → átomo de hidrogênio

TRANSITÓRIOS
MUITO REATIVOS

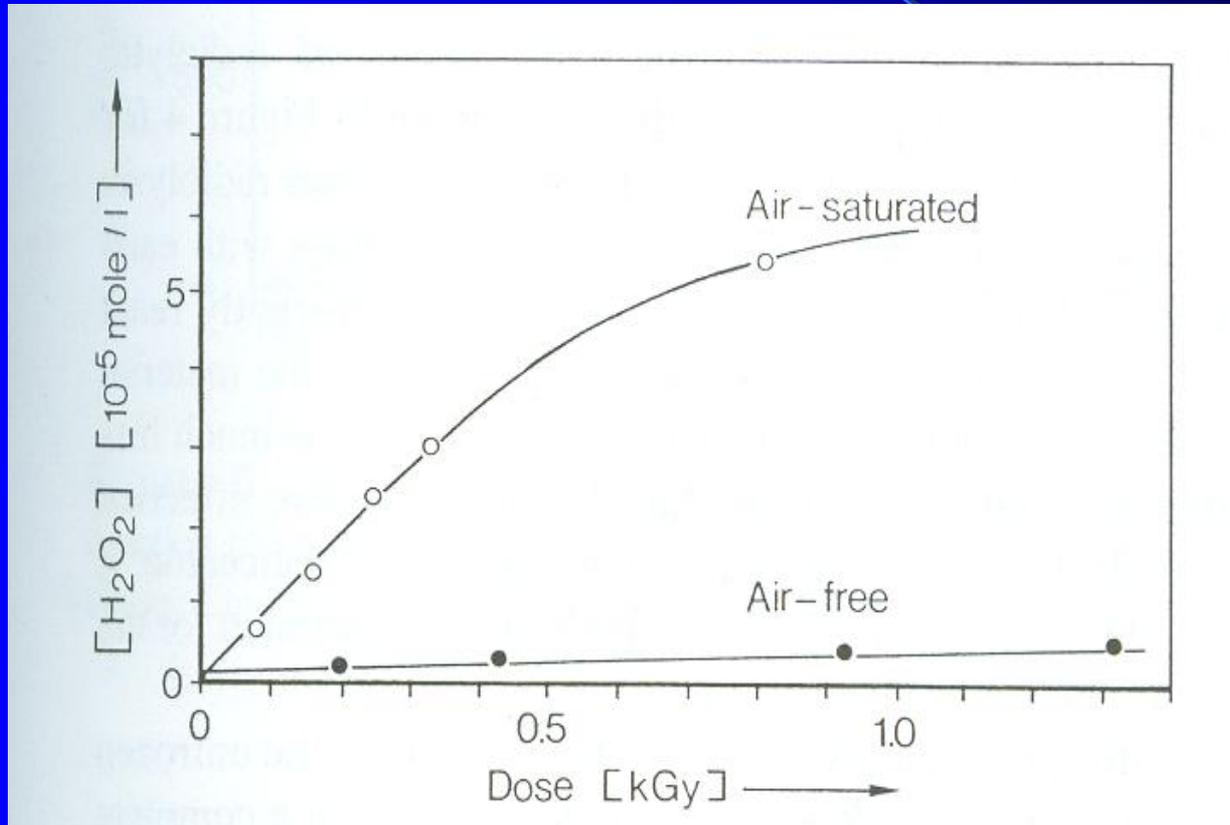
H_2 → hidrogênio

H_2O_2 → peróxido de hidrogênio

ESTÁVEIS

O mais importante (formado em > quantidade) - aumenta em função do O_2 .

A. EFEITO DA PRESENÇA DE OXIGÊNIO

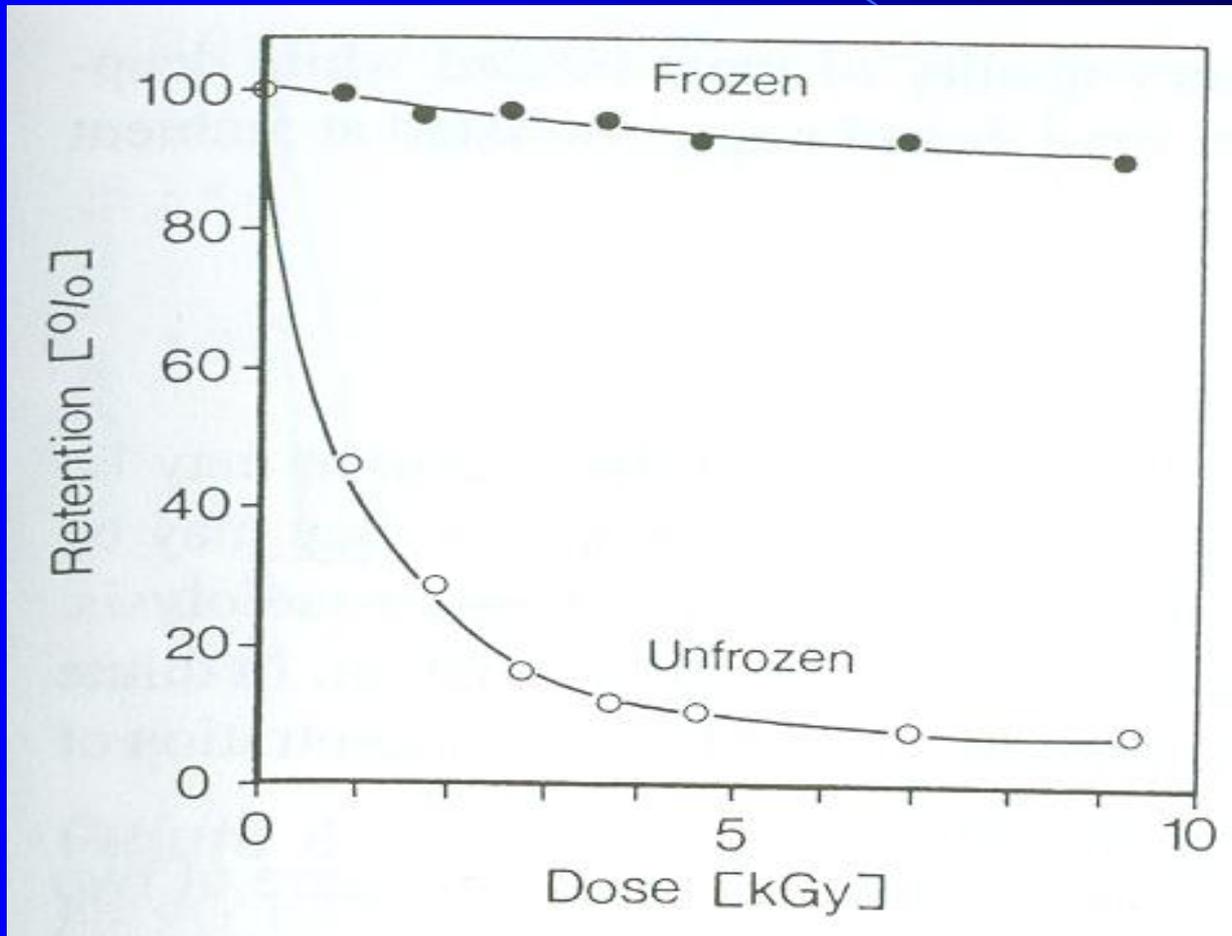


Portanto: Irradiar a vácuo, N_2 , etc.

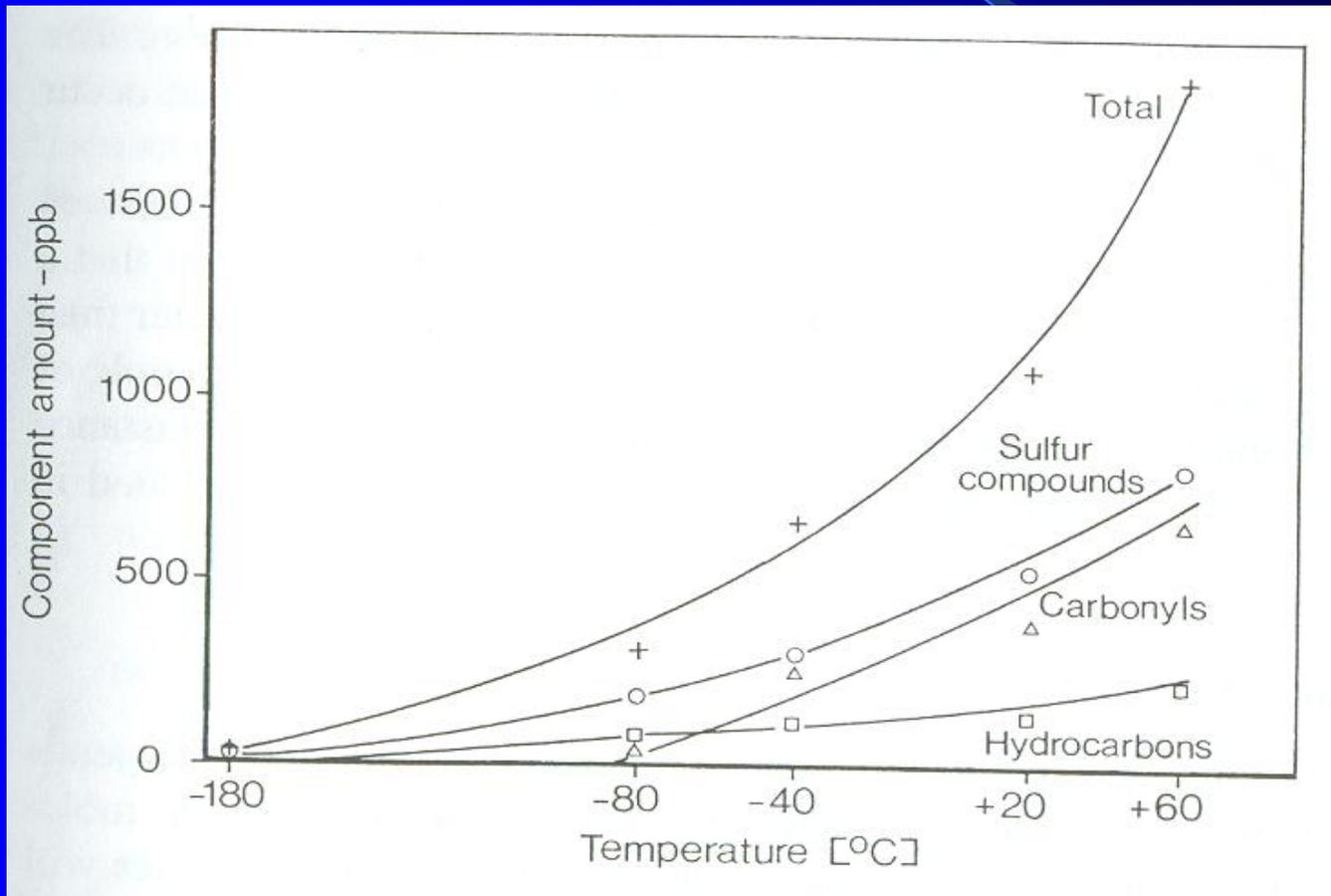
B. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

- ❖ Congelamento (-20°C) - significativo efeito protetor, reduzindo a radiólise
- ❖ Danos são maiores quando se irradia a temperatura ambiente

Irradiação de solução de ácido ascórbico sob diferentes temperaturas



Voláteis produzidos em carne irradiada com 45 kGy, em função da temperatura



Efeitos Diretos x Indiretos

❖ Alta reatividade de radicais intermediários quando a água é irradiada é responsável por maiores danos a substâncias dissolvidas em água do que em substâncias secas.

EFEITOS DA DILUIÇÃO

- ❖ Soluções aquosas diluídas de aminoácidos, enzimas, açúcares, vitaminas são sensíveis às radiações, porém são mais estáveis quando irradiados como constituinte dos alimentos.
- ❖ Quanto > concentração, < danos causados pela irradiação. Porque:
 - presença de substâncias protetoras (recoletores de radicais livres)

Substâncias Protetoras

AÇÃO PROTETORA → competição de diferentes solutos com os radicais livres, com as moléculas de cada soluto e com as espécies reativas da radiólise da água.

❖ Cistina, cisteína, tiamina, ácidos ascórbico e maléico = típicos recoletores de radicais livres → apresentam constantes de velocidade de reação com os radicais OH e elétrons aquosos, da ordem de 10^{10} Moles/Seg.

Presença de Substâncias Protetoras

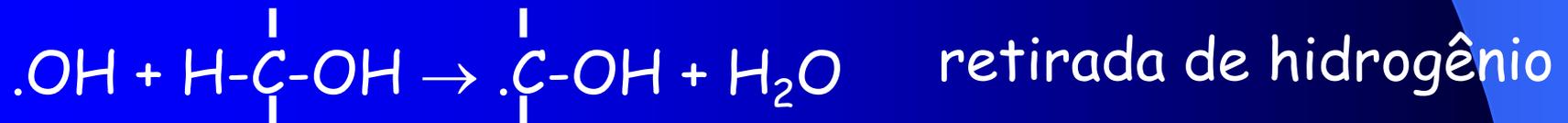
- ❖ O ácido ascórbico tem efeito protetor sobre a pepsina durante a irradiação (PROCTOR et al., 1952).
- ❖ A albumina tem efeito protetor sobre o β -caroteno durante a irradiação (SNAUWERT et al., 1974).
- ❖ A cisteína e a metionina tem efeito protetor da glucose durante a irradiação (TAJIMA et al., 1969).

Efeitos da radiação ionizante em outros componentes do alimento

1. Carboidratos

❖ Na presença de água, carboidratos são atacados principalmente por radicais $\cdot\text{OH}$.

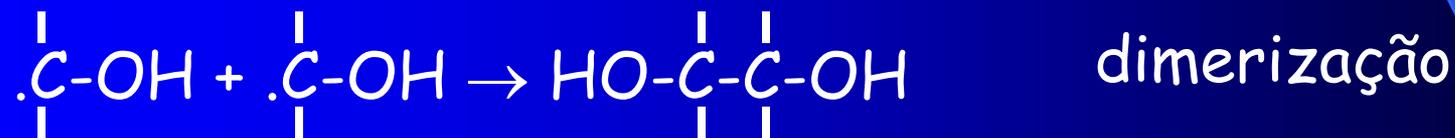
❖ Os radicais $\cdot\text{OH}$ abstraem predominantemente o hidrogênio de ligações C-H, formando água:



Efeitos da radiação ionizante em outros componentes do alimento

1. Carboidratos

❖ Os radicais resultantes reagem por vários mecanismos:



2. Proteínas

- ❖ Cadeias de aminoácidos conectados por ligações peptídicas.
- ❖ Aminoácidos são sensíveis ao ataque de radicais quando irradiados sozinhos, mas muito **menos sensíveis** quando fazem parte da estrutura da **proteína** e são mais ou menos **inacessíveis** a reações com **radicais livres**, devido à estrutura secundária e/ou terciária das proteínas.
- ❖ Irradiação em proteínas causa **desnaturação** nas cadeias **primária** e **secundária**, antes da destruição dos aminoácidos.
- ❖ A desnaturação provocada pela irradiação é muito menos extensiva que a causada pelo calor.

3. LIPÍDEOS

❖ Na presença de O_2 , a irradiação pode acelerar a **autoxidação** de gorduras. Devido à:

- formação de radicais livres, os quais podem combinar com O_2 formando hidroperóxidos;
- quebra de hidroperóxidos → produtos de decomposição (compostos carbonilas e destruição de antioxidantes).

4. VITAMINAS

4.1. Vitaminas solúveis em água

❖ Vitamina C (ácido ascórbico)

- Em solução aquosa → facilmente destruída pela irradiação.
- Em alimentos → frutas, batata, cebola, tomate, irradiados com doses até 5 kGy, são observadas somente pequenas perdas de ácido ascórbico.

4. VITAMINAS

- Vitamina B₁ (tiamina)

- É a **mais sensível** à irradiação do grupo B
- Em alimentos, como carne ocorre uma perda substancial. Irradiação no estado congelado melhora a retenção.

-Vitamina B₂ (riboflavina)

- Em alimentos → **mais resistente** à radiação, principalmente em baixas temperaturas.

-Vitaminas B₆, B₁₂, niacina e piridoxina

- Em alimentos → **são moderadamente afetadas** pela irradiação.

4. VITAMINAS

4.2. Vitaminas lipossolúveis

-Vitamina A (retinol)

- **Em solução** → a degradação varia bastante com o **solvente** líquido usado. **Proteínas** e certos **carboidratos** exercem ação **protetora** e reduzem a degradação;

- **Em alimentos** → a degradação ocorre em vários graus:

- **Alimentos gordurosos e leite**: as perdas são **altas**, porém podem ser reduzidas pela adição de **ácido ascórbico** ou **α -tocoferol**;

- **Hortaliças**: as perdas são menores, mas podem aumentar se forem armazenadas ao ambiente.

4. VITAMINAS

-Vitaminas do grupo D

- Vitaminas D₂ (calciferol) e D₃ (7-desidrocolesterol)
 - Em solução → são geralmente, vulneráveis à radiação - forma hidrocarbonetos (produtos radiolíticos)
 - Em alimentos → as perdas são geralmente pequenas.

4. VITAMINAS

-Vitamina E (α -tocoferol)

- Geralmente é facilmente oxidada por produtos da oxidação das gorduras insaturadas;
- Em alimentos contendo lipídeos \rightarrow irradiados na presença de O_2 ou armazenados ao ar \rightarrow grandes perdas;
- Perdas são evitadas pela exclusão do O_2 .

4. VITAMINAS

-Vitamina K

- De todas as formas a vitamina K é a **mais sensível**;
- Em carne bovina → irradiada com cerca de 30 kGy, resulta na perda de toda atividade;
- Em alimentos de origem vegetal → perdas pequenas.



USO DA RADIAÇÃO GAMA EM CARNES E PRODUTOS CARNEOS

Profa. Dra. MARTA H. F. SPOTO

1. Carne - Definição

Qualquer tecido animal que possa ser utilizado como alimento. Exemplos:

- **carne vermelha**: bovinos, suínos e ovinos;
- **Carne de aves**: frango e peru;
- **Pescado**: peixes (de água doce e salgada) e produtos marinhos;
- **Carne de caça**: animais não domesticados.

2. Alterações da Carne

Por sua constituição, as carnes podem sofrer alterações produzidas por vários agentes:

- **Biológicos:** microrganismos e enzimas;
- **Químicos:** oxigênio, água, etc;
- **Físicos:** luz, calor.

2. Alterações Microbianas

O principal processo de deterioração é através da ação microbiana (**bactérias**, fungos e leveduras).

A principal contribuição da irradiação é através da ação direta sobre o microrganismo.

Lesão no núcleo e no citoplasma

Radicais livres
Espécies ativas de O_2

MEMBRANAS

carboidratos
proteínas
lípidos

Formação de peróxidos lipídicos

Alterações das propriedades das membranas

Alteração no
Potencial osmótico

Inativação de substâncias
receptoras ligadas à membrana

Mudança de permeabilidade

Perda da integridade

Decréscimo
de fluidez

Escoamento de Ca^{++}
e outros íons

Aumento da suscetibilidade da
membrana ao ataque enzimático

LISE CELULAR

FATORES QUE AFETAM A RESISTÊNCIA DOS MICRORGANISMOS À RADIAÇÃO

1) Composição do meio

- Conteúdo de água
- Componentes do alimento
- pH: efeito na radiólise da água e efeito nos esporos
- Atmosfera

2) Condições durante a Irradiação

- Temperatura
- Taxa de dose

APLICAÇÃO DA IRRADIAÇÃO NO CONTROLE DE MICRORGANISMO DETERIORANTES E PATOGÊNICOS.

1) RADURIZAÇÃO:

Tratamento do alimento com uma dose de radiação ionizante suficiente para aumentar sua qualidade de conservação causando uma redução substancial no número de microrganismos deteriorantes específicos.

Microrganismos:

Pseudomonas, Acinetobacter, Photobacterium, Vibrio, Aeromonas, Proteus.

APLICAÇÃO DA IRRADIAÇÃO NO CONTROLE DE MICRORGANISMO DETERIORANTES E PATOGÊNICOS.

1) RADURIZAÇÃO:

Intervalo de dose:

1,0 a 3,0 kGy + refrigeração.

Produtos:

Carnes, pescados, aves, verduras, frutas, alimentos desidratados, condimentos.

Tratamentos combinados:

Refrigeração; Desidratação; baixa a_w

PROCEDIMENTOS PARA A RADURIZAÇÃO

- Corte;
- Embalagem;
- Irradiação com 1,0 – 2,0 kGy;
- Armazenamento e transporte em temperaturas que não excedam 4°C.
- A embalagem é aberta 30 minutos antes da exposição da carne à venda;
- No balcão de venda, essa carne deverá ser exposta à T°C entre 0 e 4°C e vendida dentro de 72 horas.

PRINCIPAL DIFICULDADE ENCONTRADA EM CARNES IRRADIADAS

- Desenvolvimento de sabor indesejável, semelhante a queimado;
- Odor descrito como cachorro molhado ou cáprico no produto fresco;
- Exsudação;
- Descoloração

PARA SE RESOLVER O PROBLEMA:

- Irradiar a carne congelada;
- Imersão em fosfato condensado de sódio (0,5%);
- Embalagem a vácuo.

NESSSE CASO, LEVAR EM CONSIDERAÇÃO:

- Importância dos custos adicionados;
- Possíveis alterações nas qualidades associadas com congelamento e descongelamento

APLICAÇÃO DA IRRADIAÇÃO NO CONTROLE DE MICRORGANISMO DETERIORANTES E PATOGÊNICOS.

2) RADICAÇÃO:

Tratamento do alimento com uma dose de radiação ionizante suficiente para reduzir o número de bactérias patogênicas não formadoras de esporos, a um nível que nenhuma seja detectada no alimento tratado quando este for examinado por algum método biológico reconhecido.

Microrganismos:

Salmonella, Shigella, Escherichia, Mycobacterium, Proteus, Streptococcus.

APLICAÇÃO DA IRRADIAÇÃO NO CONTROLE DE MICRORGANISMO DETERIORANTES E PATOGÊNICOS.

2) RADICIDAÇÃO:

Intervalo de dose:

2,0 a 6,5 kGy.

Produtos:

Peixes, produtos marinhos, carnes em geral, (suínos, bovinos, aves, ...) ovos, leite e subprodutos.

Tratamentos combinados na Radurização:

Salga, Cura, Refrigeração, Aquecimento.

APLICAÇÃO DA IRRADIAÇÃO NO CONTROLE DE MICRORGANISMO DETERIORANTES E PATOGÊNICOS.

3) RADAPERTIZAÇÃO:

Tratamento do alimento com uma dose de radiação ionizante suficiente para inibir totalmente a atividade dos microrganismos com capacidade para proliferar no alimento.

Microrganismos:

Clostridium, Moraxella, Acinetobacter, Micrococcus radiodurans.

APLICAÇÃO DA IRRADIAÇÃO NO CONTROLE DE MICRORGANISMO DETERIORANTES E PATOGÊNICOS.

3) RADAPERTIZAÇÃO:

MDR (Mínima dose de Radiação)

MDR = $12D^{10}$ (dose necessária para reduzir por um fator de 1×10^{12} o número de esporos mais resistentes do gênero *Clostridium*).

Intervalo de dose:

20 a 60 kGy.

APLICAÇÃO DA IRRADIAÇÃO NO CONTROLE DE MICRORGANISMO DETERIORANTES E PATOGÊNICOS.

3) RADAPERTIZAÇÃO:

$$D_{10} = \frac{\text{Dose}}{(\log N_0 - \log N)}$$

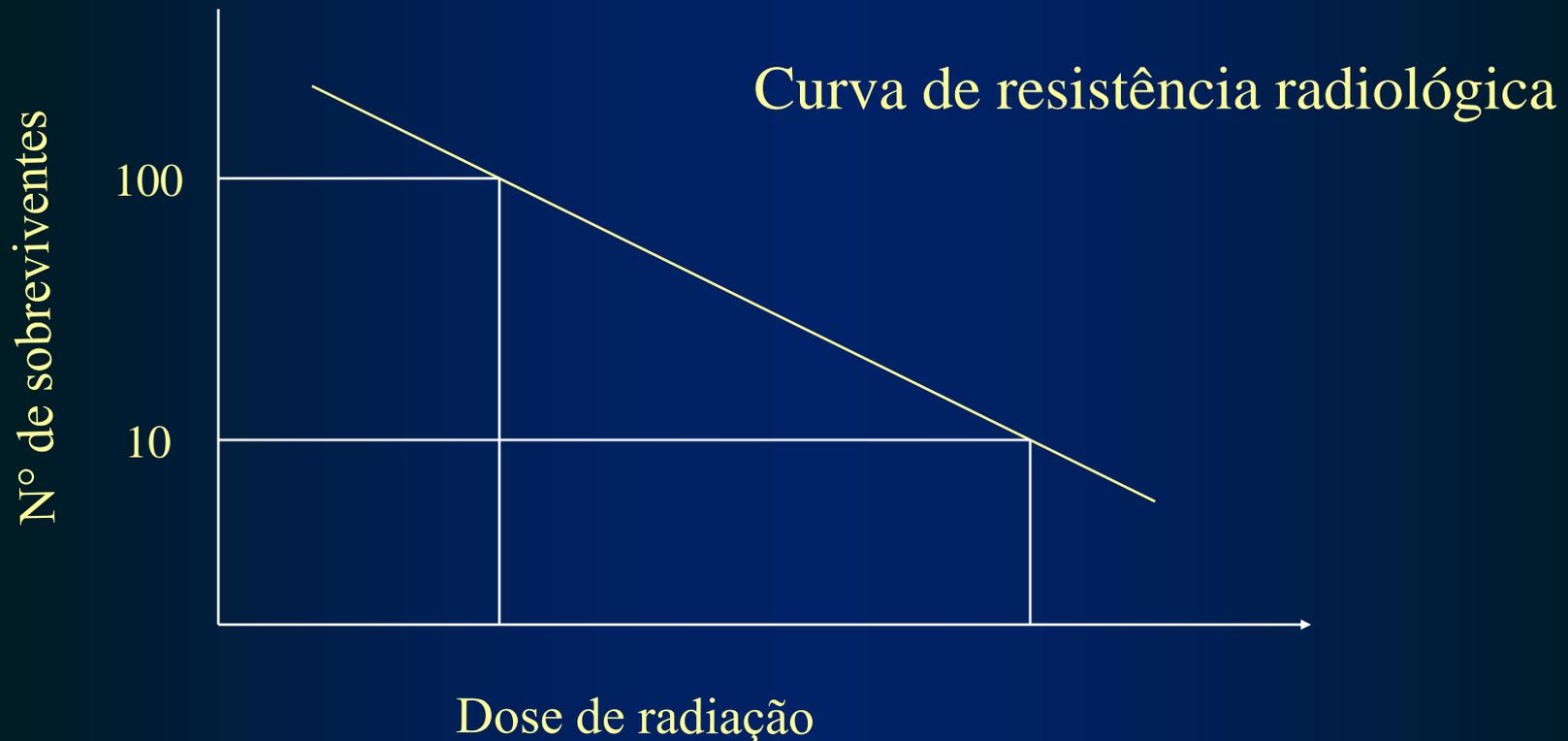
N_0 = n° inicial de microrganismos

N = n° de microrganismos sobreviventes à dose de radiação

A resposta da população microbiana à irradiação pode ser expressa pela dose necessária para produzir uma redução de 10 vezes na população de microrganismos (valor D_{10}).

APLICAÇÃO DA IRRADIAÇÃO NO CONTROLE DE MICRORGANISMO DETERIORANTES E PATOGÊNICOS.

3) RADAPERTIZAÇÃO:



APLICAÇÃO DA IRRADIAÇÃO NO CONTROLE DE MICRORGANISMO DETERIORANTES E PATOGÊNICOS.

3) RADAPERTIZAÇÃO:

Alimentos:

Produtos enlatados ou embutidos em geral, (pH elevado).

Tratamentos combinados:

Irradiação a baixas temperaturas (-30°C);

Aquecimento + Irradiação;

Ausência de O_2 ,

RESISTÊNCIA À IRRADIAÇÃO DE ESPOROS DE *C. botulinum** EM PRODUTOS CARNEOS CONGELADOS

ALIMENTO	T°C DE IRRADIAÇÃO	VALOR D10 (kGy)
Filé bovino*	-30±10	1,0-2,6
Filé de frango*	-30±10	0,7-1,8
Lingüiça suína*	-30±10	0,7-3,3
Pescado*	-30±10	2,5-3,6
Produto assado*	-29	4,0-6,8
Filé Bovino**	-196	5,9-7,1

- * *C. botulinum* tipo A + B
- ** *C. botulinum* tipo A

DETERMINAÇÃO DA $12D_{10}$ - DOSE MÍNIMA REQUERIDA (DMR) PARA A ESTERILIZAÇÃO POR IRRADIAÇÃO.

1. Inoculação do alimento com as linhagens mais resistentes de *C. botulinum* (10^6 esporos por linhagem);
2. Enlatamento a vácuo;
3. Irradiação com diferentes doses de 5 a 50 kGy, com acréscimos de 4 a 5 kGy, a $-30 \pm 10^\circ\text{C}$ – utilizando-se de 100-1000 amostras por dose;
4. Incubação das amostras por 6 meses a $+30^\circ\text{C}$ para avaliação do *C. botulinum* recuperável.

PRECAUÇÕES PARA EVITAR EFEITOS INDESEJÁVEIS E GARANTIR A SEGURANÇA DE CERNES RADAPERTIZADAS

1. Uso de pelo menos 10 linhagens de *C. botulinum*;
2. Variações no valor D_{10} relacionadas à composição do produto e temperatura de irradiação;
3. Temperatura de irradiação abaixo do congelamento – assegurar sabor satisfatório

PRECAUÇÕES PARA EVITAR EFEITOS INDESEJÁVEIS E GARANTIR A SEGURANÇA DE CERNES RADAPERTIZADAS

4. As carnes radapertizadas não podem estar cruas, devem ser aquecidas moderadamente.
 - As enzimas causam proteólise e formação de aminoácidos livres em consequentes alterações na textura e sabor;
 - Doses na faixa das MDR são inadequadas para inativar essas enzimas.

Aminoácidos livres em carne bovina crua irradiada a 50 kGy e armazenada a 38°C.

Aminoácido	Dias de armazenamento		
	0	60	200
Leucina	0,7	8,9	91,7
Fenilalanina	-	6,8	14,1
Valina	0,7	7,7	45,3
Metionina	0	8,2	14,6
Alanina	0,6	17,6	65,6
Treonina	0	14,7	17,9
Glicina	-	9,7	16,4
Serina	0	9,7	19,3
Ácido glutâmico	1,4	11,6	46,9
Lisina	0	2,4	13,0
Tirosina	0,7	25,1	142,0
Histidina	0	41,0	124,0
Arginina	3,2	22,1	109,0
Prolina	1,8	13,1	52,8

EMBALAGEM - FUNÇÃO

- Evitar a recontaminação através de microrganismos deteriorantes;
- Evitar deterioração pelo O_2 atmosférico;
- Evitar perda de umidade;
- Evitar oxidações catalizadas pela radiação por O_2 ou O_3 .

EMBALAGENS RECOMENDADAS

Latas de folhas de flandres com revestimento epoxy-fenólicos e vedação feita com misturas de:

- elastômeros de estireno e butadieno;
- Neopreno e elastômero de estireno e butadieno;
- Neopreno e elastômero butírico de látex não aerados

EMBALAGENS RECOMENDADAS

Embalagens flexíveis laminadas, constituídas de:

- polietilenotereftalato ligado ao poliestireno de baixa densidade (62 micra) – camada em contato com o alimento;
- Folha de alumínio (9 micra) – camada do meio;
- Nylon – camada externa.

VANTAGENS DA RADAPERTIZAÇÃO EM RELAÇÃO AO PROCESSO TÉRMICO

- A irradiação não altera significativamente a capacidade de retenção de água na carne;
- A irradiação é um processo a seco (não libera nenhum líquido);
- Produtos secos como carne assada e frita podem ser radapertizadas;
- Maior uniformidade do processo de esterilização.

VANTAGENS DA RADAPERTIZAÇÃO EM RELAÇÃO AO PROCESSO TÉRMICO

- A irradiação aumenta a solubilidade do colágeno, principal componente do tecido conjuntivo – isso acarreta no aumento da maciez da carne;
- a irradiação pode ser usada para substituir ou reduzir o uso de nitrito em carnes curadas – reduzindo a potencialidade para a formação da nitrosamina, agente cancerígeno.

Irradiação de alimentos

Aprovado por 34 países, para mais de 40 tipos de alimentos.

Dose global = 10 kGy

Brasil

- A ANVISA determinou no Decreto nº 72.718, de 29 de agosto de 1973 as normas gerais para a obtenção, manipulação, comercialização, pesquisa e consumo dos alimentos irradiados.
- A Resolução - RDC nº 21, de 26 de janeiro de 2001 aprovou o REGULAMENTO TÉCNICO PARA IRRADIAÇÃO DE ALIMENTOS, que dispõe sobre todas as formas de manipulação de alimentos irradiados no Brasil, inclusive a instalação de unidades industriais e de centros de pesquisa.

Irradiação de alimentos

- Resolução - RDC nº 21, de 26 de janeiro de 2001 - Vigente
- " irradição de alimentos é definida como um processo físico de tratamento que consiste em submeter o alimento, já embalado ou a granel, a doses controladas de radiação ionizante, com finalidades sanitária, fitossanitária e ou tecnológica".
- "qualquer alimento poderá ser tratado por radiação desde que sejam observadas alguns condições, dentre elas: a dose mínima absorvida deve ser suficiente para alcançar a finalidade pretendida e a dose máxima absorvida deve ser inferior àquela que comprometeria as propriedades funcionais ou os atributos sensoriais do alimento"