

Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

**Qualidade do camarão da espécie *Xyphopenaeus kroyeri* mediante a ação
dos agentes antimelanóticos**

Viviane Angeli Yokoyama

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em
Ciências. Área de concentração: Ciência e Tecnologia de
Alimentos.

Piracicaba

2007

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Yokoyama, Viviane Angeli

Qualidade do camarão da espécie *Xyphopenaeus kroyeri* mediante a ação dos agentes antimelanóticos / Viviane Angeli Yokoyama. - - Piracicaba, 2007.
124 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2007.
Bibliografia.

1. Ácidos graxos 2. Aditivos alimentares 3. Camarão 4. Consumo de alimentos
Melanose animal 6. Microbiologia de alimentos 7. Qualidade dos alimentos I. Título

CDD 664.94

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

Viviane Angeli Yokoyama
Engenheiro Agrônomo

Qualidade do camarão da espécie *Xyphopenaeus kroyeri* mediante a ação dos agentes antimelanóticos

Orientadora:

Prof.^a Dra. **MARÍLIA OETTERER**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Piracicaba

2007

Dedico aos meus irmãos, Fábio, Márcio e Daniele, pela lealdade e proteção.

Ofereço aos meus pais, Eurico e Varlene, principalmente, pela Educação, sem a qual não teria chegado até aqui.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida.

À minha família, por ser meu ponto de retorno e partida a cada novo desafio.

À Prof^a. Dra. Marília Oetterer, pela orientação e pelo exemplo de amor e dedicação ao trabalho.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, pela formação acadêmica, em especial ao Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição.

À Juliana Antunes Galvão e Luciana Kimie Savay da Silva, pela amizade e dedicação à presente pesquisa.

Ao Sr. Manoel e Sr. Élvio, por colaborarem na aquisição das amostras para pesquisa.

Aos estagiários, Juliana, Tatiana, Adriana, Michelle, Bruna, Thiago, Talita, Luiza, Alessandra, Letícia, Priscila, Thaís, Amanda, João Ricardo, Ivanilda e Clarissa pela companhia e disposição durante as análises.

Ao professor Dr. Ernani Porto, pelo uso das instalações de seu laboratório para as análises microbiológicas e pelos conselhos e sugestões.

Aos professores Drs, Severino Matias Alencar, Carmem Contreras, Solange Guidolin Canniatti Brazaca e Décio Barbin, pelas importantes sugestões.

À Silvana Albertin, por repassar um pouco da sua considerável experiência em laboratório.

À Denise de Almeida Leme Baptista, pelo auxílio nas análises microbiológicas e conhecimentos laboratoriais transmitidos.

À Ivani Marchetto Moreno, pela realização da análise cromatográfica.

Ao amigo Yury Rodolfo Reyes, pelas observações pertinentes e cooperação.

Ao amigo Mateus Figueiredo Santos, pelo auxílio nas análises estatísticas.

Às bibliotecárias, Midiam Gustinelli e Beatriz Helena Giongo, pelo auxílio nas buscas de referências e pela correção desta dissertação.

Às secretárias, Márcia Regina Severino Bertarelli, Regina Célia Cardoso Marafon, Gislaine Maria Martins Nóbilo, Regina Lúcia de Melo Lourenço e Maria Amábile S. Vendemiatti, pelos serviços burocráticos prestados.

Aos funcionários Fábio Benedito Rodrigues, Luiz Carlos Rodrigues, Rubens César

Pereira, pelo auxílio com as mídias eletrônicas.

Aos funcionários, Jefferson Zambon, Dito e Wilson, pelos serviços necessários de manutenção e reparo do laboratório.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para o êxito da presente pesquisa.

A todos os meus amigos, pelo fortalecimento emocional imprescindível.

Especialmente, às amigas da República Poisé, por estarem ao meu lado durante muitos dos momentos importantes da minha vida.

“A vida é uma oportunidade, aproveite-a....

A vida é beleza, admire-a...

A vida é felicidade, deguste-a...

A vida é um sonho, torne-o realidade...

A vida é um desafio, enfrente-o...

A vida é um dever, cumpra-o...

A vida é uma riqueza, conserve-a...

A vida é amor, goze-o...

A vida é um mistério, descubra-o...

A vida é tristeza, supere-a...

A vida é aventura, arrisque-a...

A vida é alegria, mereça-a...

A vida é vida, defenda-a...”

(Madre Teresa de Calcutá)

SUMÁRIO

RESUMO.....	10
ABSTRACT	11
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	12
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	15
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Revisão Bibliográfica.....	17
1.1.1 Consumo de pescado na dieta humana.....	17
1.1.2 Importância social e econômica do camarão	20
1.1.3. Comércio e produção de camarão em Ubatuba/SP.....	24
1.1.4 Perecibilidade do camarão.....	25
1.1.5 Controle de qualidade do camarão	31
1.1.6 Composição bioquímica do pescado	33
1.1.7 Microbiologia do camarão	34
1.1.8 Melanose ou “black spot”	38
1.1.8.1 Fatores que contribuem para o desenvolvimento da melanose.....	40
1.1.8.2 Detecção de melanose.....	40
1.1.8.3 Utilização de sulfito em camarão	41
1.1.8.4 Efeitos adversos provocados pelo uso de sulfito em alimentos.....	44
1.1.8.5 Sulfito residual em alimentos	45
1.1.8.6 Sulfito em combinação com outros aditivos.....	48
1.1.8.7 Aditivos alternativos ao sulfito	49
1.1.8.8 Utilização de 4-hexylresorcinol em camarão.....	49
1.1.8.9 Sulfito X 4-hexylresorcinol	51
Referências	52
2 O USO DO 4-HEXYLRESORCINOL COMO AGENTE ANTIMELANÓTICO PARA O CAMARÃO DA ESPÉCIE <i>Xyphopenaeus kroyeri</i> EM ALTERNATIVA AO METABISSULFITO DE SÓDIO.....	62
Resumo	62

Abstract	62
2.1 Introdução	63
2.2 Desenvolvimento	64
2.2.1 Material e Métodos	64
2.2.1.1 Obtenção da matéria-prima	64
2.2.1.2 Tratamento	64
2.2.1.3 Análises físico-químicas	69
2.2.1.3.1 Bases nitrogenadas voláteis totais (BNVT)	69
2.2.1.3.2 Trimetilamina (TMA)	69
2.2.1.3.3 Nitrogênio não protéico (NNP)	70
2.2.1.3.4 Mensuração de pH	70
2.2.1.4 Análises microbiológicas	70
2.2.1.4.1 Estafilococos coagulase positiva	70
2.2.1.4.2 <i>Salmonella</i>	71
2.2.1.4.3 Coliformes a 45°C e totais	71
2.2.1.4.4 Microrganismos mesófilos e psicrotróficos	72
2.2.1.5 Avaliação de melanose	72
2.2.1.6 Análise instrumental para cor	74
2.2.1.7. Análise de sulfito residual	74
2.2.1.7.1 Retenção de sulfito pelo camarão	74
2.2.1.8 Análise estatística	75
2.2.2 Resultados e discussão	75
2.2.2.1 Análises físico-químicas	75
2.2.2.1.1 BNVT	75
2.2.2.1.2 TMA	79
2.2.2.1.3 NNP	82
2.2.2.1.4 pH	84
2.2.2.2 Análises microbiológicas	86
2.2.2.2.1 Estafilococos coagulase positiva e <i>Salmonella</i>	86
2.2.2.2.2 Coliformes a 45°C e totais	87
2.2.2.2.3 Microrganismos mesófilos e psicrotróficos	89

2.2.2.2.3.1 Contagem de mesófilos.....	89
2.2.2.2.3.2 Contagem de psicrotóxicos	91
2.2.2.3 Análise de Melanose	93
2.2.2.4 Análise instrumental para cor	97
2.2.2.5 Análise de sulfito residual	97
2.2.2.5.1 Retenção de sulfito pelo camarão.....	100
2.3 Conclusões	101
Referências	101
3 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS E MINERAIS DO CAMARÃO DA ESPÉCIE <i>Xyphopenaeus kroyeri</i> CAPTURADO NO LITORAL NORTE DE SÃO PAULO	108
Resumo	108
Abstract	108
3.1 Introdução	108
3.2. Desenvolvimento	110
3.2.1 Material e métodos	110
3.2.1.1 Amostras.....	110
3.2.1.2 Composição centesimal	110
3.2.1.3 Composição em ácidos graxos	111
3.2.1.4 Composição em minerais	111
3.2.2 Resultados e discussão.....	112
3.2.2.1 Composição centesimal	112
3.2.2.2 Ácidos graxos	113
3.2.2.3 Minerais.....	116
3.3. Conclusões	117
Referências	117
ANEXOS	120

RESUMO

Qualidade do camarão da espécie *Xyphopenaeus kroyeri* mediante a ação dos agentes antimelanóticos

O camarão marinho capturado no litoral brasileiro representa um importante segmento do setor pesqueiro devido, particularmente, ao valor de mercado. Sendo um alimento altamente perecível, requer cuidados especiais para a comercialização, conservação e industrialização; o controle da qualidade inicia-se na manipulação pós-captura ainda no barco. As operações imediatas realizadas após a captura do camarão no porto de desembarque de Ubatuba/SP, são conduzidas em condições inadequadas e, assim, colaboram para a alteração do camarão a ser utilizado como matéria-prima, através da decomposição autolítica, decomposição bacteriana e formação de melanose. Foram estudadas etapas do pré-processamento do camarão, entre elas, a recepção no entreposto de desembarque, a lavagem com hipoclorito e o tratamento com antimelanóticos. Camarões da espécie *Xyphopenaeus kroyeri* foram submetidos a quatro concentrações de antimelanóticos, sendo duas de metabissulfito de sódio (1,25 e 2,5%) e duas de 4-hexylresorcinol (0,01 e 0,1%), buscando verificar o desempenho destes conservantes a partir de observações de parâmetros físico-químicos, microbiológicos, sensoriais e de cor instrumental. Paralelamente estudaram-se camarões, comercializados e tratados com metabissulfito de sódio, do “Mercado de Peixes” de Ubatuba/SP. Avaliaram-se os níveis residuais de SO₂ dos camarões submetidos aos tratamentos com metabissulfito. Foram avaliadas as composições centesimal, mineral e de ácidos graxos em camarões não tratados com antimelanóticos. Os camarões submetidos ao tratamento com metabissulfito não apresentaram boa conservação, não diferindo estatisticamente do tratamento controle. Os camarões obtidos do “Mercado de Peixes” sofreram a mais rápida perda de frescor; este tratamento também foi o que apresentou maior variação nos componentes avaliados, indicando a falta de padronização nos processamentos pós-captura realizados em Ubatuba/SP. O tratamento com 4-hexylresorcinol (0,1%) conservou adequadamente o produto por pelo menos 10 dias, do ponto de vista da melanose e, em relação às demais análises, manteve os teores sempre menores. O sulfito residual nos tratamentos com metabissulfito excedeu os limites máximos permitidos pela legislação vigente para camarão resfriado (100 g de SO₂ residual/kg de camarão) estando inapropriadas para utilização na prática. O tempo de armazenamento influenciou significativamente ($P < 0,05$) nos níveis de sulfito residual, porém não foram suficientes para uma redução para os níveis legais. O 4-hexylresorcinol é uma alternativa ao tradicional sulfito podendo evitar o efeito residual deste. Os camarões foram considerados fontes expressivas de proteínas e minerais, principalmente, cálcio, fósforo, zinco, cobre e magnésio; e as quantidades de lipídeos e calorias foram baixas. O camarão teve proporção de ácidos graxos saturados de 30,54 a 33,97% e de ácidos graxos poliinsaturados de 21,84 a 36,89%. Os ácidos graxos ômega-3 (n-3), eicosapentaenóico (EPA) e docasahexaenóico (DHA) apresentaram proporção de 6,98 a 10,7% e de 6,67 a 14,72%, respectivamente.

Palavras chave: Camarão; *Xyphopenaeus kroyeri*; Melanose; Metabissulfito de sódio; 4-Hexylresorcinol; Ácidos graxos; Minerais.

ABSTRACT

Quality of shrimp *Xyphopenaeus kroyeri* submitted to antimelanotic agents

Sea shrimp captured in the Brazilian coast represents an important segment of the seafood particularly due to the market value. Being a highly perishable food, it requests special cares for commercialization, conservation and industrialization. The control of the quality begins as soon as post-capture in the vessel. The immediate operations accomplished after the capture in the port of Ubatuba/SP are lead in inadequate conditions and, like this, they collaborate for the degradation of the shrimp to be used as raw material, through the autolysis, bacterial decomposition and melanosis or black spot formation. *Xyphopenaeus kroyeri* were studied of the previous processing, among them, the reception in the warehouse, the wash with hypochlorite and the treatment with conservants. Shrimps were submitted to four conservants concentrations, being 1.25 and 2.5% of sodium metabisulphite and 0.01 and 0.1% of 4-hexylresorcinol being looked for the best concentration starting from observations of physical-chemical, microbiologicals, colour parameters and melanosis score. In the same moment shrimps were obtained from commercial fishing at the Seafood Market in Ubatuba/SP, which were previously treated with sodium metabisulphite. It was also evaluated the residual levels of SO₂ in the shrimps submitted to metabisulphite. Samples not submitted to melanosis inhibitor were analyzed to centesimal, mineral and fatty acid composition. The metabisulphite treatments had not presented good conservation in relation to the others being similar to control treatment. The tratment of Seafood Market quickly degraded; this treatment presented a large variation in the components, indicating the lack of standardization. The treatment with 4-hexylresorcinol (0.1%) conserved properly the product for at least 10 days of the melanosis score, and in relation to the other analyses it always maintained the smaller values. The metabisulphite treatments exceeded the maximum limits allowed by the legislation for cold shrimp (100g of SO₂ shrimp residual.kg⁻¹) being inappropriate for consumers. The time of storage influenced significantly (P<0.05) in the sulphite levels, however they were not enough for a reduction at levels of Brazilian legislation. The 4-hexylresorcinol is an alternative to the traditional sulphite. Shrimps were considered an expressive source of the proteins and minerals, particulary, calcium, phosphorus, zinc, copper and magnesium; while quantities of lipids and calories were low. Shrimp had a low proportion of saturated (30.54 to 33.97%) and a higher proportion of polyunsaturated fatty acids (21.84 to 36.89%). Long chain omega-3 (n-3) polyunsaturated fatty acids (PUFA) eicosapentaenoic (EPA) (6.98 to 10.7%) and docosahexaenoic (DHA) (6.67 to 14.72%) were observed.

Keywords: Shrimp; *Xyphopenaeus kroyeri*; Black spot; Sodium metabisulphite; 4-Hexylresorcinol; Fatty acids; Minerals.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Formação de melanose.....	26
Figura 2 - Camarão “in natura” em processo avançado de melanose após 6 h em temperatura ambiente.....	39
Figura 3 - Estágios de detecção de melanose (BARTOLO; BIRK, 1998).....	40
Figura 4 - Dissociação do metabissulfito de sódio em meio aquoso.....	42
Figura 5 - Separação dos lotes de camarão e preparo de soluções antimelanóticas.....	66
Figura 6 - Tratamento antimelanótico para camarão.....	66
Figura 7 - Acondicionamento dos camarões tratados em embalagens para amostragem	67
Figura 8 - “Mercado de Peixes” de Ubatuba/SP	67
Figura 9 - Descabeçamento do camarão.....	68
Figura 10 - Armazenamento das amostras	68
Figura 11 - Identificação dos tratamentos	68
Figura 12 - Estágios de melanose.....	73
Figura 13 - BNVT (mg N/100 g) em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento.....	77
Figura 14 - TMA (mg N/100 g) em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento.....	81
Figura 15 - pH em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento.....	85
Figura 16 - Microrganismos mesófilos (log UFC/g) em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento.....	89
Figura 17 - Microrganismos psicrótróficos (log UFC/g) em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento.....	91
Figura 18 - Notas para estágios de melanose em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento.....	94
Figura 19 - Sulfito residual (mg/kg) em camarões submetidos aos tratamentos com sulfito, durante o armazenamento.....	98
Figura 20 - Cromatograma de camarão descabeçado no mês de junho.....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Desembarque (kg) de pescado marinho em Ubatuba/SP em 2003	25
Tabela 2 - BNVT (mg N/100g) em camarões inteiros e descabeçados submetidos aos tratamentos com antimelanóticos	76
Tabela 3 - Análise de variância para BNVT em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos	76
Tabela 4 - BNVT (mg N/100 g) em camarões inteiros e descabeçados, durante o armazenamento	77
Tabela 5 - TMA (mg N/100 g) em camarões inteiros e descabeçados submetidos aos tratamentos com antimelanóticos	79
Tabela 6 - Análise de variância para TMA em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos	80
Tabela 7 - Análise de variância para NNP em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos	82
Tabela 8 - NNP (mg N/100 g) em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos..	83
Tabela 9 - NNP (mg N/100 g) em camarões inteiros e descabeçados, durante o armazenamento	83
Tabela 10 - pH em camarões inteiros e descabeçados, durante o armazenamento	84
Tabela 11 - Análise de variância para pH em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos	85
Tabela 12 - Evolução da população de coliformes a 45°C e totais em camarões inteiros e descabeçados submetidos aos tratamentos com antimelanóticos	88
Tabela 13 - Análise de variância da população de mesófilos em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos	90
Tabela 14 - Análise de variância da população de psicrotróficos em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos	92
Tabela 15 - Análise de variância da melanose em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos	94
Tabela 16 - Valor L* em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos	97
Tabela 17 - Análise de variância do sulfito residual em camarões submetidos aos tratamentos com sulfito	97

Tabela 18 - Sulfito residual (mg/kg) em camarões inteiros, descabeçados e descabeçados/descascados.....	100
Tabela 19 - Composição centesimal média (g/100 g) dos camarões inteiros e descabeçados	112
Tabela 20 - Composição centesimal (g/100 g) em camarões inteiros e descabeçados em diferentes meses	113
Tabela 21 - Composição de ácidos graxos em camarões inteiros e descabeçados em diferentes meses (g/100 g da fração lipídica).....	114
Tabela 22 - Composição de minerais em camarões inteiros e descabeçados.....	116

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AGPI - ácidos graxos poliinsaturados
APPCC - Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle
ABCC - Associação Brasileira de Criadores de Camarão
AOAC - Association of Official Analytical Chemists
BPF - Boas Práticas de Fabricação e Higiene
DHA - ácido docosahexanóico
EPA - ácido eicosapentanóico
FAO - Food and Agriculture Organization
FAPESP - Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo
FDA - Food and Drug Administration
HACCP - Hazard Analysis Critical Control Points
HDL - lipoproteína de alta densidade (high density lipoproteins)
HPLC - High pressure liquid chromatograph
ICMSF - International Commission on Microbiological Specification for Foods
IDA - Ingestão Diária Aceitável
JECFA - Joint Expert Committee on Food Additives
LDL - lipoproteína de baixa densidade (low density lipoproteins)
MAPA - Ministério de Agricultura Pecuária e Abastecimento
PFO - polifenoloxidasas
SIF - Serviço de Inspeção Federal
TCA - ácido tricloroacético
WHO - World Health Organization

1 INTRODUÇÃO

O camarão é uma espécie de valor comercial significativo na produção pesqueira, havendo tendência de aumento do consumo. Esta espécie é capturada em quase todo o mundo e, além das capturas naturais, o cultivo de camarões está expandindo consideravelmente. Em 2005, a produção mundial de camarão marinho, chegou a 6,08 milhões de t, sendo o volume anual de captura da ordem de 3,42 milhões de t (FAO, 2007). Isto significa que apesar do acentuado crescimento da produção de camarão derivada do cultivo, o camarão advindo do extrativismo continua a ter o maior peso em relação à oferta global do produto. O Brasil é o 6º exportador mundial de camarão.

O volume registrado de pescado desembarcado em Ubatuba/SP no ano de 2003 foi de 3,86 mil t, sendo que 10,9% foram de camarão de captura (SÃO PAULO, 2007). Há um entreposto de desembarque, o “Mercado de Peixes”, que atende a população local, para venda do pescado fresco “in natura”. Este comércio não atinge de forma plena as prerrogativas normativas de sanidade e higiene. Como não há um entreposto que atenda às exigências higiênico-sanitárias, o pescador não pode transportar o seu produto legalmente para outros mercados consumidores, pois o Serviço de Inspeção Federal - SIF, do Ministério de Agricultura Pecuária e Abastecimento - MAPA, não contempla a atividade da forma como é desenvolvida neste mercado. O pequeno tempo de comercialização do camarão “in natura”, apenas mantido no gelo, resulta em volumes enormes de descarte.

Um dos principais fatores de deterioração do camarão é o escurecimento da sua carapaça, este processo é denominado de melanose ou “black spot”. A melanose pode ser evitada ou reduzida através de aplicação de conservantes que atuam sobre o processo de oxidação iniciado por enzimas polifenoloxidasas - PFO, as quais são responsáveis pela formação de melanina. Estes conservantes são os antimelanóticos, entre os quais estão os derivados de sulfito, derivados do resorcinol e ácidos orgânicos. A conservação do camarão pós-captura é um ponto crítico devido a sua perecibilidade, mesmo sob refrigeração (gelo), tornando-se necessário estabelecer regras de higiene para manipulação do camarão a ser vendido “in natura”, em Ubatuba/SP, e que se constitui na matéria-prima para o beneficiamento e obtenção do produto na forma de congelado.

Com o objetivo de verificar a qualidade do camarão, como matéria-prima, foram

monitoradas as etapas do pré-processamento, a partir da recepção no entreposto de desembarque, lavagem com hipoclorito, tratamento com antimelanóticos e vida útil do camarão mantido sob refrigeração. O camarão da espécie *Xiphopenaeus kroyeri* foi submetido ao tratamento com diferentes doses de antimelanóticos para a prevenção da melanose, visando buscar alternativa ao metabissulfito. O monitoramento do pré-processamento foi feito através de análises físico-químicas, microbiológicas, sensoriais e de cor instrumental. Analisou-se complementarmente a composição em ácidos graxos e minerais do camarão.

O presente estudo complementa outras pesquisas em andamento sob um projeto de Políticas Públicas da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, que contempla a instalação de unidade modular de processamento de mexilhões (*Perna perna*), e que deve diversificar a sua produção com o camarão (OETTERER, 2007). A instalação de uma beneficiadora deverá aumentar a oferta de novos produtos e o emprego da mão-de-obra local. A disponibilização de produtos congelados pode representar uma opção economicamente viável para a região. Em consequência, haverá o aumento do aproveitamento dos produtos em função da maior vida útil e do valor agregado alcançado pelo congelamento.

1.1 Revisão Bibliográfica

1.1.1 Consumo de pescado na dieta humana

Os consumidores devem aumentar o consumo de pescado em busca de uma alimentação balanceada e saudável. O pescado contribui com 16% do fornecimento de proteína animal para a alimentação humana em nível mundial (BRASIL, 2007). O consumo per capita mundial de pescado está em torno de 16,4 kg. A contribuição de pescado na dieta do brasileiro está em torno de 6,4 kg/hab/ano, menor que a média da América do Sul, de 8,7 kg/hab/ano. Em países como Canadá e Estados Unidos o consumo per capita é em média de 22,7 kg (FAO, 2007). A recomendação da Organização Mundial de Saúde (WHO) para consumo mínimo de pescado é de 12 kg/habitante/ano (BRASIL, 2007).

De acordo com Rosa e Nunes (2003) os crustáceos são fontes de proteína e lipídeos de qualidade para a alimentação humana. O uso deste alimento numa dieta regular, especialmente quando em substituição a outras fontes protéicas de origem animal, apresenta vantagens devido

ao baixo conteúdo lipídico e, relativo, alto conteúdo de ácidos graxos poliinsaturados, podendo ser aceito inclusive em dietas de restrição a lipídeos e colesterol. Para esses autores, o valor nutricional não é significativamente afetado entre as diferentes épocas do ano, pois os principais processos metabólicos e bioquímicos que ocorrem no período de reprodução ocorrem em tecidos não comestíveis como nas gônadas e no hepatopâncreas.

As proteínas do pescado apresentam balanceamento de aminoácidos essenciais, comparável à proteína padrão da Food and Agriculture Organization - FAO sendo, especialmente, rica em lisina. Por ser rico em proteínas miofibrilares e pobre em proteínas do estroma e sendo pouco compacta a conjugação das fibras, o músculo do pescado é mais frágil que o músculo dos mamíferos. Esta fragilidade apresenta a vantagem de conferir a esta proteína uma maior digestibilidade quando comparada à carne bovina, mas, em se tratando de conservação, é mais suscetível aos microrganismos (OGAWA; MAIA, 1999). Cem gramas de carne de pescado fornecem quantidade semelhante de proteínas que as carnes de mamíferos e aves, porém as proteínas do pescado apresentam uma digestibilidade de 90 a 100%, valores ligeiramente maiores que o apresentado pela carne bovina e de frango (CONTRERAS-GUZMÁN, 1994).

Nos animais marinhos, os lipídeos, mesmo sob baixas temperaturas, encontram-se na forma fluida, devido à grande quantidade de ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa e aos lipídeos não glicerídeos, o que os diferenciam dos animais terrestres. Os ácidos graxos insaturados mais comuns no pescado são principalmente ácido oléico (C18:1 n-9), ácido linoléico (C18:2 n-6), ácido linolênico (C18:3 n-3), ácido araquidônico (C20:4 n-6), ácido eicosapentaenóico - EPA (C20:5 n-3) e ácido docosaheptaenóico - DHA (C22:6 n-3) (OGAWA; MAIA, 1999). O pescado é fonte de lipídeos ricos em ácidos graxos poliinsaturados - AGPI, principalmente do grupo ômega-3 (n-3) e em menor proporção de ômega-6 (n-6) (LUZIA, 2000; YANAR; ÇELIK, 2005).

A família n-3 compreende o ácido graxo essencial α -linolênico (C18:3 n-3), do qual, por alongamento e dessaturação, são gerados os ácidos EPA (C20:5 n-3) e DHA (C22:6 n-3). A família n-6 compreende o ácido graxo essencial linoléico, que pode originar o ácido araquidônico (C20:4 n-6) (LIRA et al., 2004). O EPA e o DHA atuam como reguladores do ácido araquidônico, sendo que este último ácido pode causar inflamação quando seus metabólitos são produzidos em excesso (FREITAS et al., 2002). A estes ácidos graxos foi dada maior importância a partir da constatação de poderem diminuir os níveis de triacilgliceróis, colesterol e lipoproteínas

de baixa densidade - LDL no sangue, prevenindo, através da ingestão, o risco de doenças cardiovasculares. Além disto, são precursores de um conjunto de substâncias com atividades fisiológicas e farmacológicas denominadas eicosanóides, que abrangem as tromboxanas, prostaglandinas (efeitos hipotensores), prostaciclina (inibição da agregação plaquetária e aumento de lipoproteínas de alta densidade - HDL) e leucotrienos. O equilíbrio entre a produção de prostaglandinas e tromboxanas inibe o aparecimento de doenças cardiovasculares (LIRA et al., 2004).

O extrato lipídico do camarão é composto em sua maior parte por fosfolípidos (60,1%), seguido pelos lípidos neutros (36%) e glicolípidos (1,9%) (JOHNSTON et al., 1983). Dentre os esteróis componentes da fração lipídica neutra, o colesterol corresponde a valores entre 94 e 99% do total (KRZYNOWEK; PANUNZIO, 1989). O fato de o camarão apresentar valores elevados de colesterol em relação a outras espécies de pescado é, de certa forma, compensado pelo baixo teor de lípidos e elevados níveis de AGPI, especialmente, EPA e DHA, fazendo com que seja tolerado, inclusive, em dieta hipocolesterolêmica (BRAGAGNOLO; RODRIGUEZ-AMAYA, 2001; ROSA; NUNES, 2003). Em humanos, o colesterol no plasma sanguíneo não depende somente do componente colesterol, mas também da composição dos ácidos graxos da dieta. A ingestão de ácidos graxos saturados aumenta os níveis de colesterol sérico, enquanto que os níveis de colesterol no plasma sanguíneo diminuem quando há ingestão de ácidos graxos insaturados (VISENTAINER et al., 2005).

Em camarão sete-barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*) o valor médio de colesterol é de 165 mg/100 g (LUZIA et al., 2003). Procópio de Moura et al. (2002) estudaram os teores de colesterol livre em amostras comerciais refrigeradas de camarão-rosa (*Penaeus brasiliensis* e *P. paulensis*), utilizando o método de cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC e verificaram teores de colesterol entre 92 e 136 mg/100 g, correspondendo a um valor médio de 118 mg/100 g, o que representou de 7,7 a 11,9% do conteúdo lipídico, esta parcela é expressiva quando comparada aos demais músculos, como o de aves, onde o colesterol oscila entre 1 e 4% em relação ao total de lípidos. Foi constatada a presença de 7-cetocolesterol livre, demonstrando a oxidação do colesterol, em níveis de 0,19 a 0,37 µg/g. Bragagnolo e Rodriguez-Amaya (2001) encontraram níveis de 114 a 139 mg/100 g de colesterol em 4 espécies de camarão (*Xiphopenaeus kroyeri*, *Macrobrachium rosebergii*, *Penaeus brasiliensis* e *P. schimitti*). Krzynowek e Panunzio (1989) observaram valores maiores, de 147 a 153 mg/100g em camarão-

brando-do-pacífico (*Litopenaeus vanammei*). A variabilidade de valores de colesterol observada em diversos estudos tem sido atribuída a fatores, tais como, a espécie de camarão analisada e o local de origem, as variações sazonais, o tipo de alimentação, e também às diferentes metodologias utilizadas na quantificação de colesterol (BOHAC et al., 1988; BRAGAGNOLO; RODRIGUEZ-AMAYA, 1997).

O pescado é fonte de minerais fisiologicamente importantes, tais como K, Ca, P, Mg, Mn, Zn e Cu. É rico em vitaminas hidrossolúveis do complexo B, destacando-se como majoritárias as vitaminas lipossolúveis A e D. No entanto, nos processos de conservação, podem ocorrer perdas vitamínicas devido à lixiviação, à ação do calor, luz, O₂ e enzimas (CONTRERAS-GUZMÁN, 1994; OGAWA; MAIA, 1999).

De acordo com Brasil (2006) a população mundial cresce e continuará crescendo até o ano de 2030, sendo que, neste cenário a urbanização será a característica deste crescimento populacional. A urbanização traz significativas mudanças nos hábitos alimentares: a migração de um consumo baseado em alimentos ricos em carboidratos (cereais), para uma dieta mais protéica (carnes, pescado e laticínios) e o consumo de alimentos de médio e alto valor agregado (alimentos processados, de rápida preparação e com características funcionais). Em decorrência disto, o pescado é um alimento que se destaca. Além das características citadas, o consumidor demanda por produtos com qualidade, rastreabilidade e certificação de conformidade. O valor agregado em produtos provindos da aquicultura não necessariamente está vinculado à elaboração de produtos sofisticados e modernos, e sim, prioritariamente à qualidade intrínseca do pescado ou matéria-prima utilizada. Então, o processamento do pescado deve ser tal, que conserve ao máximo suas qualidades sensoriais e nutritivas, como também a segurança para o consumo (NEIVA, 2006).

1.1.2 Importância social e econômica do camarão

Em 2005, a produção pesqueira mundial alcançou 141,4 milhões de t, das quais 75% foram utilizadas para a alimentação humana. O pescado de captura correspondeu a 93,25 milhões de t, das quais 83,72 milhões de t representaram a captura marinha. Os principais grupos de pescado, em volume de captura marinha, são os peixes, seguidos pelos moluscos. Os crustáceos (5,55 milhões de t) ocupam o terceiro lugar em volume de captura, mas o valor comercial das

espécies que compõem este grupo, em média US\$ 3.350/t, o torna o principal produto em relação ao montante financeiro gerado pela atividade pesqueira (FAO, 2007). Em 2004, representou 16,5% do valor total do comércio internacional de pescado (FAO, 2006). Não obstante, 25% da captura total são desperdiçadas (LIMA DOS SANTOS, 2006). A utilização eficiente dos recursos aquáticos pode reduzir este desperdício melhorando a qualidade do produto através de métodos sistemáticos de preservação de pescado e dos seus produtos (CAKLI et al., 2007).

Em 2004, 86 milhões de t, cerca de 61% da produção pesqueira, passaram por transformação industrial, sendo 59% do pescado elaborado para o consumo humano direto na forma de produtos congelados, curados e enlatados. As possibilidades de processamento do pescado permitem dispor de ampla variedade de sabores e formas de apresentação, o que faz deste, um alimento versátil (FAO, 2006).

O Brasil ocupa o 37º lugar na relação dos países exportadores de pescado. Em 2005 foram produzidas 750,28 mil t (FAO, 2007). Segundo os dados do IBAMA, em 2000 a pesca artesanal foi responsável por 51% da produção total, enquanto a pesca empresarial (industrial) por 28,1% e a aquicultura por 20,9%. A tendência é a aquicultura se tornar o setor mais produtivo de pescado no Brasil, o que poderá vir a colocar o país, em futuro próximo, entre os 15 maiores produtores mundiais (NEIVA, 2006).

Em 2005, a produção mundial de camarão marinho, chegou a 6,08 milhões de t, sendo o volume anual de captura da ordem de 3,42 milhões de t (FAO, 2007). Isto significa que apesar do acentuado crescimento da produção de camarão derivada do cultivo, de 251 mil t em 1985, para 2,67 milhões de t, o camarão extraído dos mares continua a ter maior peso em relação à oferta global do produto. A Ásia é responsável pela maior parte da produção mundial do camarão (83,37%), sendo o principal centro produtor o sudoeste do continente, que inclui os seguintes países: China, Tailândia, Vietnã, Indonésia, Índia e Filipinas. Em relação à América do Sul e Central, a produção de 2003 chegou a 271 mil t, volume que representou 16,63% do total mundial, dentre os países produtores sobressaem o Equador, Brasil, México, Honduras, Panamá, Colômbia e Peru (SAMPAIO; COUTO, 2003).

Analisando o comércio de exportação/importação no ano de 2005, observa-se que o camarão representou um dos produtos de produção pesqueira e aquícola de grande importância econômica. No Japão, primeiro importador mundial de pescado, os camarões representaram 29% das importações de pescado e nos Estados Unidos, segundo maior importador, os camarões

representaram 37% das importações de produtos pesqueiros comestíveis (FAO, 2007). O Brasil é o 6º exportador mundial de camarão. Em 2005, foram produzidas 91 mil t sendo 78% desta produção destinada ao mercado norte-americano e europeu (CAMPOS, 2004).

Apesar de todas as dificuldades encontradas para a exportação do pescado desde o ano de 2001, a balança comercial brasileira do pescado é superavitária. O principal produto de exportação é o camarão cultivado produzido, principalmente, nos estados do Nordeste, que concentram 95% da produção brasileira. Em 2003, os produtores dos Estados Unidos e do Sudeste Asiático, assustados com o volume de camarão exportado pelo Brasil, começaram a articular uma ação “antidumping” contra o camarão brasileiro e uma alternativa para esta ameaça foi abrir mercado na Europa, sendo que, em 2004, o mercado europeu superava a demanda dos Estados Unidos (SOUZA-FILHO, 2005). Os camarões brasileiros são exportados principalmente para os Estados Unidos, França, Espanha, Holanda e Bélgica. Em geral, os Estados Unidos preferem a cauda de camarões, enquanto os europeus e asiáticos, preferem o camarão inteiro (NEIVA, 2006).

Segundo a Associação Brasileira de Criadores de Camarão - ABCC, em 2004, o setor apresentou crescimento significativo porque os países importadores ampliaram as compras para formar estoques e evitar problemas com a ação “antidumping” promovida pelos Estados Unidos. Muitos produtores, em especial os grandes exportadores estocam parte da produção à espera de preços melhores no mercado externo (SAMPAIO; COUTO, 2003).

O camarão congelado é na atualidade um produto com mercado internacional estabelecido, estando incluído entre os principais “commodities” do setor primário. O seu preço, para o mercado internacional, é fixado na Bolsa de “Commodities” dos Estados Unidos. O congelamento é o principal método de processamento, em 2004, representou 53% do total de pescado produzido para a alimentação humana. O fato de a produção brasileira ser relativamente nova para os três grandes centros internacionais de consumo, Estados Unidos, Europa e Japão, exige que o Brasil estabeleça ações estratégicas bem estruturadas para ajustar o produto nacional às especificações da demanda, o que inclui, atribuir maior valor agregado ao produto final e conceber um amplo plano de marketing internacional do camarão brasileiro (ABCC, 2002).

Segundo FAO (2006) a empregabilidade aumentou nos setores da produção primária de pesca e aqüicultura durante os últimos três decênios de forma mais acelerada que em outros setores da agricultura tradicional. Os trabalhadores da pesca e aqüicultura representam 3,1% dos

1,36 bilhões de pessoas economicamente ativas na agricultura mundial. Estima-se que 41 milhões de pessoas foram empregadas, em jornada completa, em 2004, a maioria em países em desenvolvimento, especialmente na Ásia, sendo 75% na pesca e 25% na aquicultura. Este dado é importante por mostrar a contribuição deste setor de produção no emprego de mão-de-obra, além da produção de alimentos protéicos e geração de riqueza, com utilização de áreas reduzidas, comparativamente a outras culturas.

A solução dos problemas de logística e infra-estrutura da cadeia produtiva do pescado criará condições para o crescimento da produção e maior rentabilidade para o setor, haja visto a necessidade de escoamento a longas distâncias no território brasileiro. A não realização dos investimentos necessários poderá refletir em perda de competitividade internacional e na estagnação deste setor do agronegócio brasileiro (BRASIL, 2006).

O cultivo do camarão em menos de uma década demonstrou viabilidade técnica e econômica despontando como uma das alternativas mais promissoras do setor primário da economia nacional, em termos de geração de emprego e renda, contribuindo para o desenvolvimento regional (ABCC, 2002; CASEIRO; WAKATSUKI, 2004; VIEGAS, 2000). Segundo Salvador (2005), a rentabilidade da carcinicultura é umas das maiores do agronegócio. Um hectare de camarão marinho equivaleria em rentabilidade a 186 hectares de bovinocultura, 37 hectares de soja e 32 hectares de cana-de-açúcar. Com este desempenho, o camarão cultivado poderia despontar na pauta de exportações superando produtos tradicionais como cacau, castanha de caju, café torrado e fruticultura irrigada.

Do ponto de vista econômico, o sucesso recente da carcinicultura e suas relações com a pesca ainda não foram analisados em profundidade. Na Ásia, o custo da produção de 1 kg de camarão é o mesmo, US\$ 4, tanto na atividade produtiva, como na extrativista. Em função do pequeno número de horas que a atividade de cultivo necessita para sua realização, a pesca e o cultivo de camarões podem ser atividades complementares. A história da pesca no Brasil foi marcada pela crença de que os recursos eram fartos e inesgotáveis. Esta concepção aliada a outros fatores como a poluição, a agricultura moderna, o uso indiscriminado de artefatos de pesca, o não respeito aos períodos de reprodução, contribuíram significativamente para a exaustão dos estoques pesqueiros. Medidas a exemplo do defeso e a organização de debates para estabelecer normas entre os segmentos envolvidos, são iniciativas importantes para este setor (HOLZ, 2001).

O mercado globalizado impõe desafios para os agentes envolvidos na cadeia do pescado. Estes devem se concentrar em ações que apresentem vantagens comparativas, tais como padronização de processos, inovações tecnológicas, preservação nutricional e das qualidades funcionais, inocuidade, além de práticas comerciais responsáveis, preservação ambiental e responsabilidade social. O pescador é a pedra fundamental da cadeia de produção do pescado, pois não existe procedimento posterior à colheita que reconstitua a qualidade inicial da matéria-prima a ser utilizada pelos elos transformadores. Cabe às instituições governamentais, indústrias e órgãos de ensino e pesquisa aproximar a comunidade de pescadores dos avanços científicos e da realidade do comércio globalizado.

1.1.3. Comércio e produção de camarão em Ubatuba/SP

No município de Ubatuba, nos anos de 2000 a 2003, foi registrada a atividade de 527 embarcações. A produção foi da ordem de 3,86 mil t/ano, com os maiores volumes de produção entre o 2º e 3º trimestres. Entre as capturas expressivas da região estão a pesca de camarão sete-barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*) e camarão-rosa (*Farfantepenaeus brasiliensis* e *F. paulensis*). O camarão é capturado por embarcações de arrasto-de-fundo de porte pequeno, que geralmente arrastam em profundidade de 10 a 30 metros, já o camarão-rosa é capturado por arrasteiros de porte médio que operam em profundidade de 30 a 80 metros. A sazonalidade observada é influenciada por medidas de ordenamento pesqueiro que buscam proteger as fêmeas na época de desova. Na Tabela 1, estão os dados de desembarque em Ubatuba no ano de 2003, sendo que das 3,86 mil t de pescado provenientes da pesca extrativa, 421,5 t corresponderam a pesca de camarão, sendo 320,5 t de camarão sete-barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*), 57 t de camarão-rosa (*Farfantepenaeus brasiliensis* e *F. paulensis*) e 44 t de camarão-legítimo (*Litopenaeus schmitti*) (SÃO PAULO, 2007).

Há um entreposto de desembarque, o “Mercado de Peixes”, que atende a população local, para venda do pescado fresco “in natura”. As embarcações, que abastecem o “Mercado de Peixes”, são constituídas de barcos de pequeno porte. A pesca de camarão sete-barbas é realizada a aproximadamente 2 km da costa durante todo o ano. Os camarões recém despescados são depositados em caixas de isopor, juntamente com gelo, e o conjunto recebe o sulfito em forma de pó, este último numa quantidade que pode variar de 0,5% a 5%, pois a adição é realizada sem

nenhuma medida padrão. Em seguida, pulveriza-se água sobre o gelo até que se complete o volume da caixa de isopor. O produto permanece desta forma até que o pescador o separe para a venda em sua banca no “Mercado de Peixes”. Os pescadores comerciantes expõem à venda camarões inteiros, descabeçados, e descabeçados e descascados, cuja manipulação é feita diretamente no balcão do Mercado. O comércio realizado no “Mercado de Peixes” não atinge as prerrogativas normativas de sanidade e higiene. Como não há um entreposto que atenda às exigências higiênico-sanitárias o pescador não pode transportar o seu produto legalmente para outros mercados consumidores, pois o Serviço de Inspeção Federal (SIF) do Ministério de Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) não contempla a atividade da forma como é desenvolvida neste mercado. O tempo de comercialização do camarão “in natura” mantido apenas no gelo implica em descarte antecipado desta matéria-prima ¹ (informação pessoal).

Tabela 1 - Desembarque (kg) de pescado marinho em Ubatuba/SP em 2003

Espécie	Desembarques (kg)	
Corvina (<i>Plagioscion</i> spp)	1.928,31	50%
Camarão	421,48	10,9%
camarão sete-barbas (<i>Xyphopanaeus kroyeri</i>)	320,41	8,3%
camarao-rosa (<i>Farfantepenaeus brasiliensis</i>)	57,11	1,5%
camarão legítimo (<i>Litopenaeus schimitti</i>)	43,96	1,1%
Dourado (<i>Salminus maxillosus</i>)	322,54	8,4%
Cação (<i>Carcharrhinus</i> spp)	267,91	7%
Outros	919,64	24%
Total	3.859,88	100%

Fonte: São Paulo (2007)

1.1.4 Percibilidade do camarão

O pescado é perecível em condições normais de manuseio e armazenagem. Após a morte, reações bioquímicas e químicas de origem autolítica degradam componentes do músculo, quebrando as macromoléculas de proteínas e lipídeos em compostos de menor peso molecular; paralelamente, são produzidos compostos com odores indesejáveis, próprios de putrefação (CONTRERAS-GUZMAN, 1982; SAKER-SAMPAIO; VIEIRA, 2004). A deterioração também ocorre pela ação dos microrganismos que encontram nos tecidos deste animal um substrato

¹ YOKOYAMA, V. A. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - USP

nutritivo (BEIRÃO; TEIXEIRA; MEINERT, 2000). Com o desenvolvimento da deterioração, os músculos tornam-se progressivamente moles, e em casos extremos, podem chegar até à liquefação.

De acordo com Fieger e Friloux (1954) dois tipos de alterações respondem pela perda de qualidade e deterioração do camarão armazenado refrigerado. A primeira é a perda de sabor e amolecimento do músculo que resulta em perda qualitativa, não deteriorativa. Estas mudanças ocorrem durante os sete primeiros dias e provavelmente são catalisadas por enzimas do próprio camarão. A segunda ocorre após cerca de sete dias, como resultado da multiplicação das bactérias. Alguns dos compostos produzidos pela ação bacteriana resultam em aromas característicos de deterioração. Geralmente, considera-se que as perdas na qualidade em pescado durante o período de armazenamento são o resultado da ação combinada de enzimas do tecido e contaminação microbiana (ERKAN, 2005).

Segundo Mayer (2000) o pescado é, dos alimentos protéicos, o mais suscetível à autólise, oxidação e hidrólise das gorduras. As alterações se iniciam pela ação autolítica das enzimas musculares que hidrolisam proteínas e lipídeos, seguido da ação de microrganismos sobre os compostos formados (KAI; MORAIS, 1988). As alterações no sabor, odor, textura e cor refletem o nível de frescor ou decomposição e são decorrentes, principalmente, da presença de níveis elevados de compostos nitrogenados, no músculo do pescado. Além disto, no caso específico do camarão, a tirosina, oriunda do desdobramento de proteínas por ação de bactérias, pode ser oxidada, na presença de oxigênio molecular, por enzimas do grupo das polifenoloxidasas - PFO, transformando-se em melaninas, através de uma seqüência de reações bioquímicas e, como conseqüência, produzindo manchas negras na carapaça do camarão e, em graus mais avançados, no músculo do camarão. Este processo é denominado melanose ou “black spot” (MORAIS; KAI, 1981). A retirada das cabeças minimiza os problemas relacionados com o enegrecimento do camarão (“black spot”).

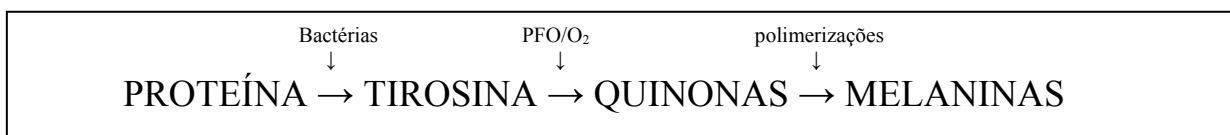


Figura 1 - Formação de melanose

As proteínas não são utilizadas no início da deterioração de pescado em função do

tamanho de suas moléculas. Somente após o esgotamento das reservas das substâncias nitrogenadas não protéicas - NNP, é que há a interrupção da repressão das proteases e se inicia o processo de hidrólise de proteínas, com formação de compostos nitrogenados voláteis. Entre as substâncias nitrogenadas não protéicas, estão os aminoácidos livres e as bases nitrogenadas voláteis totais - BNVT, tais como, amônia, trimetilamina - TMA, creatina, taurina, cadaverina, putrescina, histamina e outras. A presença de aminoácidos livres (1 a 5 g/100 g de aminoácidos ligados às proteínas), juntamente com o baixo conteúdo de tecido conjuntivo e o alto teor de umidade são os responsáveis pela perecibilidade do camarão (FRANCO; LANDGRAF, 1996; VIEIRA, 2004a).

O primeiro estágio de alteração pelo qual passa o pescado é o “rigor mortis” (KAI; MORAIS, 1988). O “rigor mortis” é o estágio de rigidez cadavérica do músculo, onde as proteínas constituintes, miosina e actina, se complexam formando a actomiosina; esta reação é provocada pela enzima adenosina trifosfatase - ATPase na presença de adenosina trifosfato - ATP. Flick e Lovell (1972) avaliaram a evolução do “rigor mortis” em função da quantidade do ATP em camarão marrom *Penaeus aztecus* estocado a 0°C por 10 dias. A concentração inicial de 6,1 µg/kg de ATP indicou uma condição de animal não estressado e teve um decréscimo relativamente lento, sendo que após 96 horas ainda foi possível detectar a presença de ATP. Segundo os autores não foi possível correlacionar este parâmetro com o rigor, pois o camarão manteve-se tenro e macio durante os primeiros 10 dias de estocagem, não exibindo características comumente associadas ao rigor; para que o rigor seja definido no camarão as alterações na composição química devem ser constatadas. Segundo Ogawa e Maia (1999), o conteúdo de glicogênio do músculo do peixe é baixo, mesmo após uma captura sem grande esforço do animal. Portanto, após a morte do animal, é baixa a quantidade de ácido láctico formada, o que reflete em apenas um pequeno decréscimo no valor do pH do músculo (escuro: pH 5,6 a 6; branco: pH 6 a 6,4), fato que não tem efeito marcante na inibição do desenvolvimento de bactérias como ocorre com a carne bovina.

O pescado é bastante suscetível à deterioração microbiana. O desenvolvimento de microrganismos deterioradores leva à redução do óxido de trimetilamina - OTMA a trimetilamina - TMA em pescado marinho e a redução de aminoácidos a aldeídos e cetonas. Alguns destes compostos causam alteração de odor e sabor, mesmo em quantidades pequenas, como por exemplo, a TMA, a amônia e compostos sulfurados (SARANTÓPOULOS; OLIVEIRA;

CANAVESI, 2001).

Os padrões de qualidade do pescado e derivados, no Brasil, estão baseados na análise de compostos como bases nitrogenadas voláteis totais - BNVT, trimetilamina - TMA e pH. A legislação brasileira considera deteriorado e, portanto, impróprio para o consumo, o pescado com teor de BNVT superior ou igual a 30 mg/100 g (BRASIL, 1997a). Outros parâmetros de frescor citados na legislação são o TMA, superior ou igual a 4 mg/100 g, pH inferior ou igual a 6,8 na superfície e inferior ou igual a 6,5 no interior da carne e determinação de indol, que deve ser negativa para pescado, com exceção dos crustáceos onde o limite é de no máximo 4 mg/100 (BRASIL, 1952). Para Botta (1995), estes parâmetros não são capazes de identificar estágios iniciais de perda de frescor, indicando apenas se o produto encontra-se em estágios avançados de deterioração. O autor alerta que estudos visando o estabelecimento de limites críticos mais adequados são necessários, devendo-se monitorar as amostras logo após a captura e ao longo de armazenamento sob condições ideais e de temperaturas de abuso.

Alguns dos índices de decomposição de pescado mais utilizados são as alterações do pH, dos teores de TMA, NNP, aminoácidos livres, BNVT, cadaverina, putrescina, histamina e indol. O aumento do pH em espécies marinhas pode ser atribuído ao acúmulo de bases nitrogenadas, tais como TMA, dimetilamina, amônia e algumas bases orgânicas, produzidas pela hidrólise bacteriana de compostos nitrogenados do músculo, e em menor grau, à autólise (SIKORSKI, 1994).

Substâncias nitrogenadas não protéicas como inosina, ribose, uréia, e óxidos de trimetilamina - OTMA de baixo peso molecular são resultantes da ação enzimática no músculo do pescado, constituindo-se em substratos preferenciais para a utilização e decomposição microbiana, responsáveis por profundas alterações organolépticas. A ação microbiana sobre o OTMA modifica sensivelmente a concentração deste composto. O OTMA age como um receptor de elétrons na respiração e produz TMA. O odor da TMA caracteriza o pescado que perdeu parte do seu frescor (BEIRÃO; TEIXEIRA; MEINERT, 2000). O OTMA existe nos peixes e invertebrados marinhos. Este composto está presente em quantidade variável nas diferentes espécies, sendo particularmente elevado nos cações (*Carcharrhinus* spp) e arraias (*Potamotrygon* spp), nos quais atinge até 1.500 mg/100 g. Na corvina (*Plagioscion* spp), pescada (*Cynoscion* sp), pargo (*Pagrus pagrus*) e outros peixes de carne branca também se apresenta com elevados teores entre 200 e 300 mg/100 g. No atum (*Tunnus* spp) encontra-se teores abaixo de 20 mg/100 g,

porém nos peixes de parentesco próximo, como bonito (*Euthynnus alleteratus*) e cavalinha (*Scomber japonicus*), os teores de TMA estão entre 20 e 60 mg/100 g. Apenas uma pequena fração do OTMA se torna TMA durante o período de vida útil do pescado no gelo, e esta quantidade depende não apenas do teor de OTMA, mas também, das condições de manuseio e conservação (CONTRERAS-GUZMAN, 1994).

Segundo Sikorski (1994), o NNP é considerado um índice de frescor, por ser a primeira fração a ser utilizada pelos microrganismos, servindo de fonte de energia para os mesmos. O aumento do NNP ao longo do armazenamento pode ser atribuído à hidrólise de proteínas por enzimas bacterianas ou por proteases musculares.

Kirschnik e Viegas (2004) avaliaram as alterações de qualidade em camarão de água doce *Macrobrachium rosenbergii* durante armazenamento com contato direto com gelo e sem contato direto com gelo; verificaram, em ambas as condições, aumento nos valores de NNP, BNVT, TBA e pH, sem diferença estatística significativa. Estes parâmetros permaneceram aceitáveis durante os 10 dias de armazenamento. No entanto, após o 4º dia, ocorreu o fenômeno denominado de “muchiness”, caracterizado por pronunciada perda da integridade, principalmente no primeiro segmento da cauda, tornando o músculo macio e excessivamente desintegrável, indicando que, sob o ponto de vista sensorial, o *Macrobrachium rosenbergii* permanece apto ao consumo até o 4º dia de armazenamento, nas duas condições avaliadas. Para Leitão e Rios (2000) a vida útil do *Macrobrachium rosenbergii* é de 10 dias quando armazenado a 0°C, sendo reduzida para 5 dias quando a temperatura de armazenamento é aumentada para 5°C. Joseph; Perigreen e Iyer (1998) acompanharam o período de vida útil de camarão de cultivo *Penaeus indicus* estocado no gelo e à temperatura ambiente (30°C); a vida útil a 30°C foi de 12 h, e em gelo o camarão permaneceu com características organolépticas aceitáveis por 15 dias. A descoloração foi percebida após 6 h a 30°C e após 4 dias em gelo.

De acordo com Chang et al. (1983), desde 1940, a determinação de indol tem sido proposta como indicador de decomposição em camarões e ostras. Embora a legislação indique esta análise, a indústria de pescado não a utiliza como análise rotineira de controle de qualidade. Segundo Erkan (2005); Oehlenschlager e Luten (2005) a temperatura é o principal fator que afeta a formação de indol em camarão “in natura”, sendo a habilidade de converter triptofano em indol própria das bactérias mesófilas, e a formação de indol relacionada ao emprego de temperaturas elevadas durante o armazenamento.

Outros métodos como determinação de nucleotídeos e seus metabólitos (ATP, ADP, AMP, IMP, inosina, hipoxantina), aminas biogênicas e DNA são capazes de avaliar estágios iniciais de deterioração. Entretanto, apresentam desvantagens, dentre elas por exigir o uso de equipamentos especializados e dispendiosos (VECIANA-NOGUÉS; MARINÉ-FONT; VIDAL-CAROU, 1997).

A oxidação lipídica é uma deterioração comum em pescado armazenado sob baixa temperatura e em presença de ar. O pescado por possuir ácidos graxos poliinsaturados sofre a auto-oxidação liberando derivados carbonílicos, podendo se tornar rapidamente rançoso, especialmente quando se elaboram produtos salgados e secos. Este fato não apenas diminui a qualidade, mas também acarreta riscos, devido ao teor de peróxidos resultante da oxidação lipídica (BEIRÃO; TEIXEIRA; MEINERT, 2000). O índice de ácido tio-barbitúrico - TBA é um indicador usado para a avaliação do grau de oxidação de lipídeos (BOONSUMREJ et al., 2007; MORRIS; DAWSON, 1979). Em um alimento de ótima qualidade o valor de TBA deverá ser menor que 3 mg malonaldeído/kg e no caso de boa qualidade, não mais que 5 mg malonaldeído/kg (CADUN; CAKLI; KISLA, 2005). A legislação vigente no Brasil, não apresenta limite máximo para malonaldeído/kg em produtos cárneos. Os valores de TBA encontrados na literatura revisada estão abaixo dos valores correspondentes à deterioração lipídica e indicam que o camarão, devido ao baixo conteúdo lipídico, não favorece a oxidação (CADUN; CAKLI; KISLA, 2005; GUIMARÃES-LOPES, 2006; KIRSCHINIK; VIEGAS, 2004). A presença do exoesqueleto serve como barreira ao contato do oxigênio com o músculo e retarda a oxidação dos lipídeos (SRINIVASAN; XIONG; BLANCHARD, 1997).

Após a despesca, o músculo do pescado pode sofrer uma série de alterações que o leva a deterioração. A decomposição do pescado é um processo complexo, sendo impossível o uso de apenas um método para avaliar sua qualidade, o mais correto é a aplicação de métodos combinados. A determinação de qualidade deve ser criteriosa porque o curso de deterioração é diferente quando se comparam as espécies, indivíduos da mesma espécie e até mesmo partes de um mesmo indivíduo (OGAWA; MAIA, 1999).

O uso do frio como método de preservação retarda a ação de agentes deteriorantes como microrganismos e enzimas, prolongando a vida útil do pescado. Porém, a inocuidade da matéria-prima é de fundamental importância para a obtenção de um produto de qualidade (CARNEIRO, 1999). O gelo, de boa procedência, elaborado com água potável e mantido em ambiente

higiênico, aplicado ao camarão imediatamente após a captura, minimiza o surgimento e crescimento de microrganismos e confere um efeito crioprotetor ao produto, preservando a qualidade até a chegada à unidade de beneficiamento (TORRES, 2005).

As reações de decomposição são aceleradas com o longo tempo do manuseio, a exposição demasiada do camarão ao oxigênio do ar e o resfriamento tardio. O processo deteriorativo certamente ocorrerá, mas a velocidade com que se instala pode ser reduzida por adoção de práticas adequadas de manipulação do produto, tais como baixas temperaturas, pouco tempo de manipulação e higiene durante todo o processo de beneficiamento, desde o momento da captura do camarão, continuando nas fases de transporte no próprio barco pesqueiro, nas linhas de processamento até a estocagem nas câmaras frias (SAKER-SAMPAIO; VIEIRA, 2004). De acordo com Nort (1970), o manuseio rápido através do uso de máquinas para separar peixes de camarões, a decapitação do camarão a bordo, a lavagem adequada, a imersão do camarão em solução de metabissulfito de sódio e o resfriamento rápido, aliados a uma rigorosa higiene dos barcos pesqueiros contribuem para que a indústria receba uma matéria-prima de ótima qualidade.

O processo de refrigeração utiliza temperaturas entre -1°C e 10°C . Este processo retarda as atividades microbianas existentes e impede o surgimento de novos microrganismos deteriorantes. A refrigeração possibilita a manutenção da qualidade nutritiva da carne, bem como promove a manutenção dos caracteres sensoriais. As temperaturas utilizadas no congelamento diminuem ou paralisam a deterioração causada por microrganismos, enzimas ou agentes químicos, além disto, o congelamento é um dos melhores métodos para manter a cor, o aroma e a aparência do alimento (BEN, 1999).

1.1.5 Controle de qualidade do camarão

As análises microbiológicas, sensoriais e físico-químicas são usadas para caracterizar o grau de frescor de um lote de pescado. O Food and Drug Administration - FDA (1988) define o estado de decomposição como o “desarranjo bacteriano dos tecidos e as mudanças químicas e enzimáticas induzidas subseqüentes, estas mudanças são manifestadas por odor, gosto, textura e cor anormais”. A qualidade do pescado pode ser interpretada a partir de características como frescor, valor nutritivo, higiene, propriedades sensoriais, inocuidade, podendo ser avaliada pelo grau de conformidade com especificações previamente definidas e/ou pelo grau com que satisfaz

a expectativa do consumidor.

Fatores como capacidade de estocagem deficiente, técnicas de captura e manuseio inadequados e temperaturas abusivas, comprometem a qualidade do pescado e são responsáveis por desperdícios e baixos rendimentos. Por isto, a aplicação de controles sistemáticos visando à manutenção do frescor do pescado deve ser buscada visando à elaboração de produtos de boa qualidade e aceitação internacional (OGAWA; MAIA, 1999).

Durante a despesca deve-se evitar o empilhamento dos camarões para não causar danos aos órgãos internos o que acelera as alterações, principalmente, enzimáticas, que podem provocar o desprendimento do cefalotórax. Recomenda-se lavar os camarões com água clorada, imediatamente após a despesca, pois a lama e os detritos são fontes de contaminação; a contaminação microbiana pode aumentar cerca de 10 vezes após 15 min em contato com esse material (MADRID, 1998).

O camarão deve ser despesado e transportado para os centros de processamento dentro das seguintes especificações: não deve ser excessivamente exposto à luz do sol, deve ser abatido pelo sistema do choque térmico, logo que retirado da água, tratado com o metabissulfito e acondicionado em caixas apropriadas, com camadas alternadas de gelo e mantido a uma temperatura em torno de 0°C. Nestas condições, o camarão permanece em boas condições por até 48 h, tempo suficiente para que o produto chegue ao atacadista/distribuidor nacional ou às plantas de classificação, embalagem e congelamento (ABCC, 2002).

Independente dos cuidados tecnológicos que tenham sido adotados a bordo, o camarão deverá ser submetido a uma inspeção antes de ser beneficiado pela indústria. A inspeção é realizada mediante análise das características organolépticas, análises físico-químicas e bacteriológicas, objetivando garantir a qualidade, para satisfazer o mercado consumidor (MACHADO, 1988).

A análise sensorial deve ser usada como um parâmetro coadjuvante na determinação de qualidade em pescado. A cor é um dos principais indicativos de qualidade em alimentos e está, intimamente, relacionada a outras, como pH, capacidade de retenção de água, capacidade emulsificante e textura (PINO, 2005). A análise sensorial é uma metodologia subjetiva de avaliação das propriedades organolépticas. Um número adequado de indivíduos, em condições normais, pode auxiliar na obtenção de resultados confiáveis e reprodutíveis. Apresenta vantagens como, o baixo custo e rapidez, e está diretamente relacionada aos padrões de aceitação do

consumidor.

Atualmente, as iniciativas que tenham por finalidade garantir a inocuidade dos alimentos devem estar focalizadas no controle dos perigos potenciais de contaminação, sendo necessário enfatizar a implementação de medidas preventivas para o controle destes perigos, através da colaboração entre as autoridades governamentais e os setores responsáveis da indústria de alimentos. O sistema preventivo de controle utilizado em alimentos é o sistema de Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle - APPCC ou Hazard Analysis and Critical Control Points - HACCP. Este é um processo que tem por finalidade construir, através de aplicação de princípios técnicos e científicos a inocuidade nos processos de produção. Um sistema HACCP só pode ser eficiente se baseado nas boas práticas de fabricação e higiene - BPF (ALMEIDA, 1998).

Na cadeia produtiva do pescado são muitos os elos fundamentais responsáveis pela manutenção da qualidade desta fonte alimentar: autoridades governamentais, produtores e pescadores, transportadores, indústrias processadoras, atacadistas, varejistas, universidades, empresas de marketing e o consumidor.

1.1.6 Composição bioquímica do pescado

São vários os fatores que determinam a composição bioquímica de uma espécie de pescado. Pode-se citar a alimentação, genética, sexo, tipo e época de desova, estágio reprodutivo, além de fatores ambientais relacionados com variações em seus habitats e formas de criação. A variação na temperatura e no volume de água e a estação do ano afetam diretamente a disponibilidade do alimento e, conseqüentemente, a composição do tecido muscular, principalmente, a composição química de ácidos graxos dos tecidos (OGAWA; MAIA, 1999; VISENTAINER et al., 2005).

A determinação da composição bioquímica permite classificar o alimento dentro dos grandes grupos alimentares de acordo com os teores de umidade, lipídeos, proteínas e minerais, além de auxiliar na consecução dos objetivos das etapas industriais como seleção de equipamentos certos para a escolha econômica e tecnológica, acompanhamento das mudanças dos componentes químicos e a padronização dos produtos na base de critérios nutricionais (CONTRERAS-GUZMÁN, 1994).

De acordo com Ogawa e Maia (1999) o músculo do pescado pode conter de 60 a 85% de

umidade, aproximadamente 20% de proteína, entre 0,6 a 36% de lipídeos, 1 a 2% de cinza e menos de 1% de carboidrato (exceção aos moluscos). Há ainda as vitaminas lipossolúveis e hidrossolúveis, principalmente A, D e B. Existe uma relação inversa bem caracterizada entre os teores de umidade e lipídeos, onde a soma destes dois componentes está em torno de 80%.

1.1.7 Microbiologia do camarão

Logo após a morte, os complexos sistemas que controlam os processos vitais deixam de funcionar e as enzimas continuam a agir, possibilitando acesso dos microrganismos ao músculo estéril do camarão. Os microrganismos, neste ambiente altamente nutritivo, têm rápido desenvolvimento, resultando em um acelerado processo de deterioração.

Os microrganismos podem ser divididos em deteriorantes e patógenos. Os deteriorantes são aqueles capazes de provocar a deterioração do pescado pela sua capacidade proteolítica, pectinolítica, lipolítica e outras. Alguns destes microrganismos crescem à temperatura ambiente, outros, podem se desenvolver sob refrigeração. Os patógenos são aqueles, geralmente associados a condições de higiene deficientes e que podem causar problemas de saúde, estando representados basicamente pela *Escherichia coli*, *Salmonella* e *Staphylococcus aureus*. Estes microrganismos geralmente não se desenvolvem em temperatura de refrigeração.

As bactérias que compõem a microbiota do pescado tropical tendem a um comportamento mesofílico. A microbiota mesofílica é pouco adaptada à multiplicação em temperatura de refrigeração e tem uma menor produção de compostos de degradação, bem como uma atividade metabólica diferente daquela psicofílica. A deterioração, especialmente em pescado conservado a baixas temperaturas é causada, principalmente, por bactérias psicrófilas. Os processos de deterioração não ocorrerão até que os microrganismos psicrófilos tenham se multiplicado em níveis capazes de produzir maus odores. O frescor do pescado estocado em gelo se correlaciona bem com as análises sensoriais, juntamente com a contagem de bactérias em placas de bactérias a 20°C (VIEIRA, 2004a; VIEIRA, 2004b).

O fator principal de controle microbiano no pescado “in natura” é a temperatura. A refrigeração exerce uma ação seletiva na população bacteriana da superfície do pescado. As bactérias mesófilas não se multiplicam e algumas morrem com o transcorrer do tempo, porém, as cepas de psicrotóxicos se desenvolvem devido a sua resistência (INTERNATIONAL

COMMISSION ON MICROBIOLOGICAL SPECIFICATION FOR FOODS, 1998).

No pescado proveniente de regiões temperadas, as bactérias se mantêm, a 0°C, na fase de latência, por 1 a 5 dias, o crescimento logarítmico ocorre entre o 6º e 14º dia seguida da fase estacionária. Sob condições comerciais, a vida útil determinada, sensorialmente, é de 12 dias. A carga bacteriana do pescado tropical, a 0°C, mantêm-se na fase de latência por um período mais longo e com uma velocidade de multiplicação menor, o que se traduz numa vida útil de cerca de 30 dias. Fato este que, provavelmente, ocorre devido à baixa concentração de bactérias capazes de crescer a baixas temperaturas e a uma menor velocidade de crescimento das espécies psicrotróficas presentes nesse pescado. Por este motivo, a refrigeração do pescado deve ser realizada o mais rápido possível, já que a microflora mesofílica multiplica-se rapidamente a temperatura ambiente (ICMSF, 1998).

A microbiota do pescado marinho é predominantemente halotolerante (ICMSF, 1998). Em relação ao aspecto nutricional e bioquímico, as bactérias do pescado fresco são descritas como proteolíticas, uma vez que crescem mais rapidamente em meios contendo proteínas, peptídeos ou aminoácidos como principal fonte de carbono. Isto reflete o interesse da maioria dos investigadores em estudar a quebra dos constituintes protéicos dos tecidos musculares do pescado. Os vibrios, os quais podem ser encontrados na microbiota de animais marinhos, alocam e utilizam a quitina como fonte de carbono para suas necessidades energéticas (VIEIRA, 2004a).

As contagens microbianas em crustáceos são determinadas no músculo do animal e apresentam um número semelhante àqueles apresentados para pescado, geralmente, alcançam populações entre log 3 e 6 UFC/g (ICMSF, 1998; VIEIRA, 2004a). Segundo o International Commission on Microbiological Specification for Foods - ICMSF (1998); Sales e Sales (1990) e Vieira (2004a), os gêneros predominantes no pescado capturado em águas tropicais e subtropicais são *Bacillus*, *Micrococcus*, grupos das bactérias corineformes e Gram positivas. Vieira e Telles, 1976 apud Vieira (2004a) encontraram em músculo de camarão sete-barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*), por ordem de frequência, *Escherichia coli*, *Pseudomonas*, *Proteus*, *Staphylococcus*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Acinetobacter* e *Moraxella*.

A microbiota do camarão pode ser influenciada pelo método de captura. Capturas de rede ou de arrasto de fundo resultam na exposição excessiva a populações bacterianas, o que reflete nas contagens iniciais dos microrganismos. É importante que também se estude a água de onde provém o pescado, pois o pescado reflete precisamente a natureza da água onde vive, quanto mais

poluída, tanto maior a população microbiana em sua superfície. Um pescado capturado na zona costeira terá sua microbiota aumentada em relação àqueles que são capturados em águas profundas. A temperatura natural do local de onde o pescado foi capturado determinará uma microbiota própria, a qual, influenciará no tempo de vida útil do pescado quando estocado em gelo (VIEIRA, 2004a). A imersão do camarão sete-barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*) em solução de hipoclorito de sódio a 5 ppm durante 15 minutos é eficiente na redução da contaminação bacteriana inicial (VIEIRA, 2004c). A refrigeração adequada é necessária para o controle de microrganismos, inclusive os patógenos.

As alterações bioquímicas endógenas de nucleotídeos e lipídeos ocorrem prejudicando o flavor e odor originais do pescado. No entanto, estas alterações não são as causas dos odores amoníacais e sulfurosos. Tais efeitos são o resultado da atividade microbiana com a redução do OTMA a TMA, da desaminação oxidativa de aminoácidos e peptídios a amônia, da liberação de ácidos graxos e da degradação dos aminoácidos sulfurosos a metil mercapitana e ácido sulfúrico. As bactérias que deterioram o pescado se caracterizam por sua capacidade de produção de compostos da decomposição (ICMSF, 1998).

Germano, Germano e Oliveira (1998) alertam para os problemas do consumo de pescado quanto ao fato deste alimento poder ser um veículo de microrganismos patogênicos para os seres humanos, a maior parte deles, fruto da contaminação ambiental, a destacar, o gênero *Vibrio*, causador de gastroenterite aguda caracterizada por quadro disentérico, principalmente, após o consumo de peixes, camarões e ostras “in natura”. Os mesmos autores também citam a relevância da contaminação por *V. cholerae*, *Salmonella typhi*, *Salmonella paratyphi*, *Shigella* spp, *Streptococcus* sp., *Staphylococcus aureus* e *Bacillus cereus*. No pescado manipulado sob condições higiênicas adequadas observa-se a ausência de bactérias indicadoras de contaminação fecal, bem como de enteropatógenos como *Salmonella* e *Staphylococcus aureus* (KAI; MORAIS, 1988).

As doenças provocadas por alimentos contaminados estão entre as maiores preocupações da sociedade moderna. Neste sentido, a legislação brasileira contempla os microrganismos potencialmente perigosos à Segurança Alimentar, como os patógenos. A Resolução RDC nº 12, de 02 de janeiro de 2001, instrui sobre o Regulamento técnico dos padrões microbiológicos para alimentos. Sobre camarão "in natura", resfriado ou congelado legisla os microrganismos a serem analisados e os respectivos limites: estafilococos coagulase positiva, log 3 UFC/g e *Salmonella*

sp, ausência em 25 g. O resultado deve ser descrito: “produto ou lote de acordo com os padrões legais vigentes”, “produto ou lote impróprio para o consumo humano por apresentar ...” (BRASIL, 2001).

Os estafilococos são bactérias mesófilas, pertencentes à família *Micrococcaceae*, esférica, imóvel, gram positiva, que tendem a formar agrupamentos semelhantes a cachos de uva, anaeróbia facultativa, com maior crescimento sob condições aeróbias, quando produzem catalase. Apresentam temperaturas de crescimento na faixa de 7°C a 47,8°C, com um ótimo entre 30 e 37°C e produção de enterotoxinas, entre 10°C e 46°C (BARRETO, 2004). Colônias típicas apresentam cor negra brilhante, com zona de precipitação branca ao seu redor e circundada por um halo transparente. A intoxicação alimentar provocada por esse microrganismo é devido à ingestão de enterotoxinas produzidas e liberadas pela bactéria durante sua multiplicação no alimento. A enterotoxina estafilocócica é termoestável e está presente no alimento mesmo após o cozimento, possibilitando desta forma, a instalação de um quadro de intoxicação de origem alimentar (CUNHA NETO; MAIA da SILVA; STAMFORD, 2002). A espécie mais importante desse grupo é a *Staphylococcus aureus*, que embora seja raramente encontrada em alimentos marinhos recém-capturados, é uma bactéria responsável pela incidência de surtos de intoxicações alimentares relacionados à manipulação inadequada de produtos pesqueiros.

A presença de estafilococos coagulase positiva em alimentos indica a possível presença de enterotoxina estafilocócica, entretanto, a ausência ou presença de pequeno número deste microrganismo, sobretudo em alimentos processados submetidos a tratamento térmico, não indica que estes produtos não possam ocasionar intoxicação (CUNHA NETO; MAIA da SILVA; STAMFORD, 2002). Alimentos, que em geral estão envolvidos em intoxicações estafilocócicas, são os que apresentam elevado teor protéico, altas concentrações de sal ou foram termicamente processados e, posteriormente, contaminados por manipuladores (BRYAN, 1973).

Segundo Cunha Neto; Maia da Silva e Stamford (2002) as condições de higiene em que os alimentos são beneficiados ou preparados é um dos fatores responsáveis pelo crescimento de microrganismos. A contaminação por *Staphylococcus* spp, no camarão, ocorre durante os estágios de produção ou estocagem, por cepas de origem ambiental ou humana, devido a práticas inadequadas de higiene no manuseio e armazenamento. O gênero *Staphylococcus* é um dos agentes patogênicos mais comum, responsável por aproximadamente 45% das toxinfecções no mundo.

A *Salmonella* sp é uma bactéria pertencente à família *Enterobacteriaceae*, bastonete, móvel por flagelos peritríquios, fermentadora, não esporulada, Gram negativa, anaeróbia facultativa, com maior crescimento sob condições aeróbias. Apresentam temperaturas de crescimento na faixa de 5°C a 47°C, com ótimo de crescimento entre 35 e 37°C. Não toleram pH maior que 9 e menor que 4, sendo ótimo um pH 7. O controle desta bactéria é feito através da higiene dos manipuladores, durante o processamento do pescado. Embora não seja isolada normalmente de pescado capturado em mar aberto, pode ser isolada em produtos marinhos capturados em águas contaminadas. Em produtos “in natura” que serão posteriormente submetidos à cocção, a *Salmonella* sp não apresenta perigo direto à saúde, uma vez que o calor a destrói. Por outro lado, existe sempre a preocupação com produtos consumidos “in natura” e com produtos prontos para o consumo que não tenham passado por processamento térmico. Pode ser ainda, transmitida para outros alimentos através de contaminação cruzada. Seu habitat natural é o trato intestinal do homem e de animais, portanto, sua presença indica contaminação fecal direta ou indireta (SAMPAIO; COUTO, 2005).

O grupo dos coliformes é formado por bactérias da família *Enterobacteriaceae*, capazes de fermentar a lactose produzindo ácido e gás em um período de 48 h a 35°C em caldo verde-brilhante. São bacilos Gram negativos, não esporulados, sendo aeróbios ou anaeróbios facultativos (SILVA; JUNQUEIRA; SILVEIRA, 1997). A bactéria *Escherichia coli* pertence ao grupo dos coliformes a 45°C, aqueles que fermentam a lactose com produção de gás dentro de 48 h, em temperatura entre 44,5-45,5°C. Esta bactéria é um dos principais agentes etiológicos das infecções entéricas, onde sua presença em alimentos indica contaminação de origem fecal e um possível risco à saúde (TÔRRES, 2004).

1.1.8 Melanose ou “black spot”

Melanose ou “black spot” é um processo bioquímico iniciado, em presença de oxigênio, pela ação de um complexo enzimático endógeno do camarão, as polifenoloxidasas (PFO) (BARTOLO; BIRK, 1998; McEVILY; IYENGAR; OTWELL, 1991). A principal enzima deste complexo é a tirosinase (TAYLOR; HIGLEY; BUSH, 1986). As PFO catalisam a hidroxilação de O-dihidroxifenóis para benzoquinonas, estas por autoxidação reagem não enzimaticamente com uma variedade de compostos, tais como aminas e aminoácidos e são polimerizadas dando origem

a melaninas que são pigmentos escuros, insolúveis e de alto peso molecular (OTWELL; MARSHALL, 1986). O “black spot” é inevitável após o trauma de captura, sendo o início e a taxa de expansão diferente entre as espécies, variando com o ciclo de muda, os métodos de despesca, a manipulação e temperaturas de armazenamento. A melanose em camarão e em outros crustáceos é um processo rápido, provocando pigmentação em 1 a 4 dias após a captura, mesmo sob estocagem refrigerada, aparece antes que o produto deixe de ser inócuo à saúde humana, caracterizando-se como uma perda organoléptica, que leva o consumidor a rejeitar o produto. O cefalotórax é uma região de intensa irrigação que concentra a maior quantidade de PFO, assim, o descabeçamento (retirada do cefalotórax) imediatamente após a despesca previne que as PFO se espalhem rapidamente e deteriore o produto pelo enegrecimento do músculo (McEVILY; IYENGAR; OTWELL, 1991; MARTINEZ-ALVAREZ; MONTERO; GÓMEZ-GUILLÉN, 2005; ROTLLANT et al., 2002).

As PFO catalisam os primeiros passos da formação de “black spot” permanecendo ativa ao longo do processamento pós-captura. O congelamento ou cozimento reduz sua atividade, mas este complexo pode voltar a ter alta atividade no camarão resfriado e descongelado (FRANKOS et al., 1991; IYENGAR; BOHMONT; McEVILY, 1991).



Figura 2 - Camarão “in natura” em processo avançado de melanose após 6 h em temperatura ambiente

Algumas medidas são empregadas para prevenção da melanose, tais como a adição de inibidores de melanose (antimelanóticos), modificações no processo de estocagem ou a combinação destes fatores. O congelamento rápido é um método coadjuvante na prevenção do “black spot”, permitindo a estocagem durante 3 meses sem alteração na aparência do camarão (ROTLLANT et al., 2002).

1.1.8.1 Fatores que contribuem para o desenvolvimento da melanose

Bartolo e Birk (1998) identificaram que a maior atividade das PFO coincide com o estágio de muda do camarão, e que existe uma correlação positiva entre o estresse sofrido pelo animal no abate e a maior atividade deste complexo enzimático. Os autores não encontraram correlação entre a atividade de PFO e o desenvolvimento inicial de melanose; estes resultados podem indicar que os eventos bioquímicos que ocorrem durante o armazenamento interferem mais no desenvolvimento da melanose do que o nível e atividade inicial de PFO. Portanto, a atividade inicial deste complexo enzimático não deveria ser usada como um indicador de melanose, e sim o seu desenvolvimento, ao longo da estocagem refrigerada.

De acordo com Montero; Martinez-Alvarez e Gómez-Guillén (2004) a manifestação da melanose é mais suscetível no outono e inverno, época que coincide com o período de muda do camarão *Parapenaeus longirostris*. A maior atividade da PFO e a baixa disponibilidade de alimento influenciam na eficiência da dose do inibidor de melanose. Os autores verificaram que baixas concentrações, da ordem de 0,05 a 0,1% de um antimelanótico, o 4-hexylresorcinol, foram suficientes para prevenir a melanose por 9 dias em camarão *Parapenaeus longirostris* refrigerado no mês de março (primavera), enquanto que em outubro (outono) uma concentração mais alta, de 0,25% foi necessária para o mesmo efeito.

1.1.8.2 Detecção de melanose

O desenvolvimento da melanose é geralmente avaliado por inspeção visual por um painel de julgadores treinados. Bartolo e Birk (1998) e Martinez-Alvarez et al. (2007) fizeram adaptações da escala proposta por Otwell e Marshall (1986) diminuindo o número de estágios de melanose em camarão de 10 para 4 ou 5 estágios. Na Figura 3 são apresentados os estágios de melanose proposto por Bartolo e Birk (1998), desenvolvido para a lagosta (*Nephrops norvegicus*)

Estágio 1	Nenhum “black spot”
Estágio 2	Início da formação do “black spot” na cabeça e nas extremidades da carapaça, cauda e junções
Estágio 3	“Black spot” não suficientemente sério para causar rejeição
Estágio 4	“Black spot” é bastante aparente, mas a cauda ainda pode ser utilizada em produtos congelados.
Estágio 5	“Black spot” é severo

Figura 3 - Estágios de detecção de melanose (BARTOLO; BIRK, 1998)

1.1.8.3 Utilização de sulfito em camarão

Na cadeia do pescado, os riscos à saúde e ao próprio desempenho comercial poderiam ser evitados se o setor investisse, com mais rigor, na boa manipulação das matérias-primas, desde a captura até a armazenagem para comercialização, treinando e educando adequadamente, principalmente, os pescadores, iniciadores desta cadeia produtiva (TORRES, 2005).

Após a captura, o pescado passa por uma série de reações bioquímicas e microbiológicas. Estas reações aumentam ainda mais a suscetibilidade à contaminação microbiana externa, resultando em condições que facilitam a degradação da carne. Os aditivos são compostos químicos que, se utilizados com discernimento, são importantes aliados na conservação e no beneficiamento do pescado. O uso dos aditivos deve ser limitado a alimentos específicos, em condições específicas e ao menor nível para alcançar o efeito desejado (BRASIL, 1997b). Existe a obrigatoriedade de discriminação do uso de sulfito, em rótulos e/ou embalagens, quanto a sua presença e quantidade. A legislação brasileira estabelecida com base na segurança de uso e necessidade tecnológica segue as recomendações da FAO.

Os termos “agente sulfitante” e “sulfito” referem-se ao dióxido de enxofre gasoso (SO_2) ou aos sais de sódio, potássio e cálcio de sulfito hidrogênio (bissulfito), dissulfito (metabissulfito) ou íons de sulfito. Entre os produtos derivados de sulfito utilizados como aditivos alimentares e permitidos pela legislação brasileira, o mais utilizado em camarão é o metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ - INS 223), pois é o composto de maior estabilidade e que dispõe de maior quantidade de SO_2 quando diluído em água, sendo desta forma o produto mais indicado para o tratamento do camarão, e segundo Machado; Toledo e Vicente (2006), com um rendimento de SO_2 de 67,4%.

O metabissulfito de sódio é um pó cristalino de coloração branca a levemente amarelada, usado para prevenir a formação da melanose em camarões durante a fase de processamento, logo após a despesca. Nesta fase, os camarões devem ser submetidos ao choque térmico e, imediatamente após ou concomitantemente, expostos a uma solução de água, gelo e conservante. O objetivo deste tratamento visa à eliminação do oxigênio (O_2), possibilitando a redução drástica no escurecimento do produto e na formação da melanose. É um agente antioxidante que também apresenta um efeito inibidor da proliferação de microrganismos. A concentração de metabissulfito de sódio e a duração da imersão devem ser adaptadas em função do tamanho dos camarões, visto que evidentemente um camarão pequeno absorve o produto muito mais rápido do

que um camarão maior. O teor de SO₂ disponível em solução varia em função do teor de oxigenação da água, pois o metabissulfito de sódio é um sequestrante do oxigênio (QUÍMICA GERAL DO NORDESTE S.A, 2007).

As concentrações de metabissulfito de sódio e o tempo de exposição dos camarões à solução com conservante são muito variáveis, não existindo, no Brasil, padronização para esta prática. Esta realidade, ameaça a sustentabilidade da atividade em relação ao comprometimento da qualidade do produto e às perdas econômicas por rejeição do lote.

O sulfito pode atuar por dois mecanismos, reagindo com quinonas intermediárias na reação de melanose e formando sulfoquinonas ou inativando a PFO impedindo a participação destes compostos nas reações que levam à formação de pigmentos escuros (TAYLOR; HIGLEY; BUSH, 1986; WARNER; DIACHENKO; BAILY, 2000).

Os agentes sulfitantes são quimicamente equivalentes após incorporação no alimento, uma vez que, são convertidos às mesmas espécies iônicas ou não-iônicas em um determinado pH, força iônica, concentração não-eletrolítica e temperatura (MACHADO; TOLEDO; VICENTE, 2006). A Figura 4 demonstra a dissociação do metabissulfito de sódio (Na₂S₂O₅) em meio aquoso. O íon bissulfito predomina em alimentos com pH entre 3 e 7, enquanto que em valores de pH menores que 3 e maiores que 7, há formação de SO₂ molecular e íon sulfito, respectivamente (WARNER; DIACHENKO; BAILY, 2000).

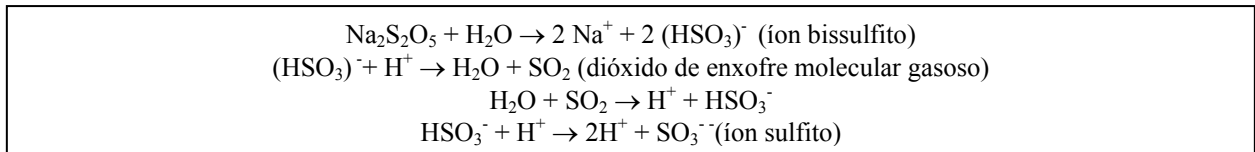


Figura 4 - Dissociação do metabissulfito de sódio em meio aquoso

O efeito antioxidante do sulfito é parcialmente responsável pela inibição do escurecimento e se baseia, principalmente, em sua capacidade de sequestrar agentes oxidantes que são formados quando o oxigênio entra em contato com o alimento. A atividade antimicrobiana dos sulfito é dependente de sua forma química, sendo mais pronunciada em valores de pH inferior a 3 e maiores que 7, devido à maior liberação de dióxido de enxofre molecular (TAYLOR; HIGLEY; BUSH, 1986).

Góes et al. (2006) demonstraram a atividade antimicrobiana do metabissulfito em camarão *Litopenaeus vannamei*, verificando o decréscimo de unidades formadoras de colônia -

UFC em função do aumento da concentração do conservante. Esta inibição foi atribuída ao fato do metabissulfito de sódio ser um sequestrante de oxigênio, formando um ambiente anaeróbico. A perda de oxigênio beneficia populações de microrganismos anaeróbicos e/ou facultativos, que se encontravam inibidos pela aerobiose ou pela predominância de microrganismos aeróbicos. Do contrário, Aubourg et al. (2007) não encontraram efeito antimicrobiano significativo no uso de metabissulfito de sódio a 5% em lagostas *Nephrops norvegicus*, para bactérias aeróbias, psicrotróficas, proteolíticas e coliformes fecais.

Segundo Montero; Martinez-Alvarez; Gómez-Guillén (2004) as altas concentrações de sulfito requeridas para a prevenção efetiva da melanose proporcionam altos níveis residuais de sulfito, chegando a ultrapassar os limites estabelecidos pelas autoridades regularizadoras do seu uso. Na Europa, a quantidade de sulfito permitida na parte comestível de crustáceos frescos da família Penaeidae é de 150 a 300 mg SO₂/kg, sendo que as doses de tratamento não são especificadas (UNIÃO EUROPÉIA, 2006; GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2005). No Brasil é permitido o uso de metabissulfito de sódio (Na₂S₂O₅.H₂O) e bissulfito de sódio (NaHSO₃) no camarão, desde que o nível residual de SO₂ não ultrapasse 100 mg/kg de músculo comestível (BRASIL, 1988).

De acordo com Ogawa et al. (2003) a concentração da solução de sulfito usada para tratamento dos camarões, no Brasil, varia em torno de 6% e um tempo de imersão de 15 a 20 minutos. A solução é preparada, em geral, em tanques de 400 L contendo gelo e 24 kg de metabissulfito de sódio, onde é adicionado o camarão. A fim de que o tratamento seja padronizado para todos os lotes, deve ser feita uma correção da concentração de sulfito cada vez que a solução for reutilizada, tendo em vista a diluição pela água de degelo, absorção de sulfito pelos camarões e perda natural da eficácia do sulfito em solução, adiciona-se 3 kg de sulfito a cada reutilização da solução, sendo esta correção feita sem embasamento técnico, o que acarreta em resíduo excessivo de SO₂.

A imersão de camarões das espécies *Penaeus aztecus* e *Penaeus duorarum* por 1 min em solução de 1,25% de metabissulfito permitiram uma vida útil de 7 dias, após este tempo os camarões começaram a apresentar melanose. Esta dose é utilizada em embarcações comerciais, onde é praticada a estocagem em gelo ou salmoura refrigerada para subsequente transporte e manipulação (McEVILY; IYENGAR; OTWELL, 1991).

É corrente o uso de altas concentrações de sulfito ou imersão por longos períodos, porque

na indústria, a lavagem e o procedimento de armazenamento reduzem o SO₂ residual. No entanto, embora o nível de SO₂ possa ser reduzido durante a estocagem, os valores altos iniciais favorecem a degradação do óxido de trimetilamina - OTMA, uma amina naturalmente presente em pescado marinho, em dimetilamina - DMA e formaldeído (CINTRA et al., 1999). Sob o ponto de vista tecnológico, a consequência da produção destes compostos inclui a perda da capacidade de retenção de água, com o endurecimento do músculo após o cozimento, diminuindo a aceitabilidade.

Martínez-Alvarez et al. (2007) observaram que o sulfito inibe eficientemente a atividade de PFO no início do armazenamento refrigerado de camarão, porém, ao longo do armazenamento ocorre o aumento da atividade desta enzima; o sulfito é consumido gradualmente e quinonas acumulam-se dando forma a polímeros de melanose implicando que toda a PFO não é inibida completamente por este conservante. Por outro lado, fórmulas com outro antimelanótico, o 4-hexylresorcinol, são menos eficazes nos primeiros dias de armazenamento refrigerado do camarão, porém apresentam uma tendência em diminuir a atividade de PFO ao longo do armazenamento.

Para Montero; Lopez-Caballero e Perez-Mateo (2001) as formulações a base de sulfito são ineficazes porque não previnem completamente a melanose, sendo necessária a procura de alternativas com efeito inibidor efetivo sobre a melanose, e que não propiciem a formação de alto teor de sulfito residual. Por outro lado, para Rotllant et al. (2002) a aplicação de sulfito é o método mais prático e eficiente para o controle da melanose quando comparado a alguns produtos químicos alternativos. No entanto, a concentração e o tempo de imersão ainda precisam ser estabelecidos para as diferentes espécies para que se utilize a menor concentração possível que leve a um menor nível de resíduo, no pescado.

1.1.8.4 Efeitos adversos provocados pelo uso de sulfito em alimentos

Reações adversas a sulfito, em particular nas pessoas asmáticas, estão bem documentadas. Apesar da ampla utilização de sulfito na indústria de alimentos, alguns efeitos adversos à saúde humana são relacionados à ingestão deste aditivo alimentar, entre eles náusea, irritação gástrica local, urticária e broncoespasmos em indivíduos asmáticos sensíveis (MACHADO; TOLEDO; VICENTE, 2006). O sulfito é instável e pode decompor o dióxido de enxofre em gás que em

contato com umidade pode resultar em problemas de saúde para os pescadores, inclusive óbitos em embarcações camaroneiras (IYENGAR; BOHMONT; McEVILY, 1991).

Quando em excesso, o metabissulfito de sódio produz teores elevados de SO_2 , um gás incolor que pode causar intoxicação aguda se inalado em concentrações elevadas. A mucosa nasal o absorve rapidamente pelas vias aéreas superiores onde ocorre a maioria dos efeitos. Logo após a absorção, distribuí-se pelo organismo, atingindo tecidos e o cérebro. Os sintomas de intoxicação são irritações intensas das mucosas das vias aéreas, ocasionando dificuldade para respirar, desconforto, extremidades arroxeadas; distúrbios da consciência; podendo levar à morte por espasmo da laringe (TORRES, 2005).

A avaliação da exposição a sulfito, conduzida pelo Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives - JECFA, no âmbito da Norma Geral Codex para Aditivos Alimentares, em conjunto com os dados de ingestão de alimentos fornecidos por alguns países, concluiu que frutas secas, geléias, sucos de frutas e vinhos são as principais fontes da ingestão de sulfito. O consumo destes alimentos pode resultar em valores de ingestão acima da Ingestão Diária Aceitável – IDA, quando o nível residual de sulfito nestes alimentos se aproximar do limite máximo permitido. A IDA representa a quantidade de uma substância, expressa em mg/kg de peso corpóreo, que pode ser ingerida diariamente, por toda a vida, sem afetar a saúde humana, com base em informações toxicológicas disponíveis na época da avaliação. A IDA para sulfito corresponde a 0,7 mg SO_2 /kg de peso corpóreo/dia (FAO, 2004).

O Comitê do Codex sobre Aditivos e Contaminantes de Alimentos propõe que a exposição diária a sulfito, a partir de todos os alimentos e bebidas seja novamente avaliada pelo JECFA (FAO, 2004). Apesar da utilidade e versatilidade dos agentes sulfitantes como aditivos alimentares, recomenda-se que métodos alternativos de conservação sejam utilizados pela indústria de alimentos e bebidas, particularmente, nas aplicações em que são adicionadas concentrações elevadas desses aditivos (MACHADO; TOLEDO; VICENTE, 2006).

1.1.8.5 Sulfito residual em alimentos

Os níveis de sulfito adicionados em alimentos não refletem os níveis que permanecem nos alimentos a serem ingeridos, devido a perdas durante o processo e armazenamento (MACHADO; TOLEDO; VICENTE, 2006). Por exemplo, legumes secos podem conter até 5000 mg/kg de

sulfito, porém, antes da ingestão são reidratados e cozidos, resultando em baixas concentrações de sulfito no consumo (FAO, 1999).

Hardisson et al. (2002) analisaram 80 amostras de camarão provenientes de diferentes pontos de venda do mercado espanhol e observaram que os teores de sulfito residual em 46% das amostras extrapolavam o limite de 150 mg/kg, na porção comestível, permitidos pela legislação europeia (UNIÃO EUROPÉIA, 2006); os teores variaram de 10,7 a 546 mg/kg o que indica a desuniformidade e falta de controle da aplicação destes produtos. Cintra et al. (1999) trabalhando com camarão da espécie *Penaeus schmitti* refrigerado em gelo encontraram redução do teor de SO₂ residual para 79 mg/kg após 48 h, a partir de 138 mg/kg no início da refrigeração. Como o SO₂ é solúvel em água, há a tendência deste composto ser lixiviado com o degelo.

O máximo de SO₂ residual é observado na carapaça do camarão, sendo esta, uma boa protetora do músculo comestível, porque permite a passagem de apenas 10% do sulfito para a carne, sendo que quanto maior a concentração da solução maior será a concentração de resíduo, no camarão, na parte comestível (GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2005; ROTLLANT et al., 2002). O nível de sulfito residual depende do tamanho do camarão, das condições de captura, da dose de sulfito adicionada, do tratamento, manipulação e processamento das espécies (GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2005).

Na etapa de beneficiamento, os camarões recebem uma lavagem com água clorada à concentração de 5 µL/L tendo em vista eliminar microrganismos como *Vibrio cholerae*, coliformes, *Salmonella* sp, e outros. O uso de altas concentrações de cloro ativo na água de lavagem acarreta numa diminuição no teor residual de SO₂ em camarão congelado (OGAWA et al., 2003).

O procedimento de Monier-Williams foi o primeiro de muitos métodos analíticos desenvolvidos para a determinação de sulfito residual em alimentos e bebidas (MACHADO; TOLEDO; VICENTE, 2006). O método baseia-se na separação do dióxido de enxofre da matriz alimentar, através do aquecimento com ácido clorídrico por, aproximadamente, 1 h e 45 minutos. O dióxido de enxofre liberado é coletado em uma solução de peróxido de hidrogênio, onde é oxidado a ácido sulfúrico e, em seguida, titulado com solução de hidróxido de sódio. A concentração de dióxido de enxofre é relacionada diretamente com a quantidade de ácido sulfúrico gerado. Este método quantifica sulfito total no alimento, que correspondem ao sulfito livre mais uma fração do sulfito ligado (HILLERY et al., 1989).

Em 1989, o FDA propôs alterações no método de destilação de Monier-Williams, que permitiram a quantificação de sulfito em concentrações iguais ou superiores a 10 mg/kg em alimentos. As modificações estabelecem especificações adicionais para se obter maior sensibilidade. Uma das alterações foi a redução da concentração do titulante por um fator de 10, que permitiu medidas mais exatas e sensíveis dos níveis residuais de SO₂. Além disto, o risco da co-destilação de substâncias interferentes foi diminuído através de novas especificações para temperatura de resfriamento do condensador, taxa de refluxo e fluxo de nitrogênio (HILLERY et al., 1989).

Em diversos países, incluindo o Brasil, a indústria de vinhos utiliza a titulação iodométrica, este método não é adotado pela Association of Official Analytical Chemists - AOAC devido à baixa precisão e grande erro sistemático (MACHADO; TOLEDO; VICENTE, 2006). De acordo com Simpson et al. (1988), o método de destilação rápida, seguido de titulação iodométrica, pode ser utilizado com precisão em amostras que contenham menos que 100 mg/kg de sulfito residual. Este método utiliza 10 min para a destilação.

Os métodos de determinação de sulfito podem parecer conceitualmente diferentes, mas na realidade, o aspecto mais importante da análise é a conversão das várias formas de sulfito em dióxido de enxofre. As diferenças entre os métodos são devido às diferenças na cinética das reações de derivados de sulfito em reagir e formar o dióxido de enxofre. O isolamento de dióxido de enxofre deu origem à tradição de expressar o conteúdo de sulfito em alimentos em termos de dióxido de enxofre, através do peso. O método Monier-Williams reproduz as condições que ocorrem no estômago de animais; qualquer substância que se transforma em dióxido de enxofre no fluido gástrico também produzirá dióxido de enxofre sob as condições do método (WARNER; DIACHENKO, BAILY, 2000).

Parte do sulfito adicionado em alimentos pode se ligar reversível ou irreversivelmente a outras moléculas presentes na matriz, como aldeídos, cetonas, açúcares, taninos e proteínas, originando diferentes formas combinadas de sulfito. A fração de sulfito que não se liga a outros compostos do alimento é definida como sulfito livre, esta fração é convertida rapidamente em dióxido de enxofre molecular quando o alimento é acidificado. O sulfito ligado reversivelmente transforma-se em dióxido de enxofre molecular quando soluções acidificadas são aquecidas até a ebulição; já o ligado irreversivelmente forma ácidos sulfônicos não sendo recuperados em meio ácido (MACHADO; TOLEDO; VICENTE, 2006). Sulfito, livre e ligado, atuam no organismo da

mesma forma, sendo que as diferenças ocorrem somente na intensidade e velocidade com que as reações de sensibilidade se iniciam (TAYLOR; HIGLEY; BUSH, 1986).

Embora atualmente vários métodos estejam disponíveis na literatura para a determinação de sulfito em alimentos e bebidas e muitas pesquisas estarem sendo desenvolvidas com o intuito de buscar um método simples, rápido e sensível que possa ser utilizado em uma ampla faixa de amostras, a destilação Monier-Williams ainda é o procedimento recomendado pela AOAC, sendo adotado como método oficial em muitos países (MACHADO; TOLEDO; VICENTE, 2006).

1.1.8.6 Sulfito em combinação com outros aditivos

Nos produtos comerciais é comum a mistura do metabissulfito de sódio com outros aditivos que possam contribuir na prevenção da melanose. No camarão congelado (*P. longirostris*), tratado com 6% de uma solução comercial contendo 40% de metabissulfito de sódio, os primeiros sinais de melanose apareceram após 27 h de degelo; o aumento da concentração do produto reduz a melanose, porém não é viável aumentar a dosagem de sulfito, pois excederia a concentração permitida (MARTÍNEZ-ALVAREZ; MONTERO; GOMEZ-GUILLÉN, 2005).

Gómez-Guillén et al. (2005) avaliaram a efetividade de diferentes concentrações de sulfito, diferentes métodos de aplicação (imersão e aspersão) e sinergia com outros compostos, tais como ácido cítrico e quelantes, na prevenção de melanose em camarão da espécie *Parapeaneus longirostris*. O tratamento mais efetivo foi o que utilizou imersão por 1 h em solução de 50 g/kg de metabissulfito, 20 g/kg de ácido cítrico e 30,45 g/kg de quelante, prevenindo a melanose por mais de uma semana. Com menos de 50 g/kg de metabissulfito o tratamento não foi eficiente. A associação com ácido cítrico e quelantes aumenta o nível de resíduo e enfraquece a carapaça do camarão; os níveis de resíduo tendem a diminuir após o quarto dia, provavelmente devido à lixiviação resultante da fusão do gelo.

Com o aumento de órgãos governamentais reguladores do uso de sulfito e a maior consciência por parte do consumidor em relação aos danos do excesso de sulfito, surgem então, o interesse e a necessidade por pesquisas de substâncias alternativas ao sulfito e por padronização nos procedimentos de beneficiamento e estocagem.

1.1.8.7 Aditivos alternativos ao sulfito

Os inibidores de melanose alternativos ao sulfito encontrados na literatura são os antioxidantes, entre eles o ácido ascórbico, ácido benzóico, ácido sórbico, ácido kójico, ácido fítico; os inibidores de proteases e os derivados de resorcinol. O mecanismo de ação destes compostos difere; os antioxidantes (ácido ascórbico e derivados) atuam reduzindo o nível de quinonas através da reconversão em fenóis ligando-se diretamente à enzima; os derivados fenólicos de ácido benzóico, por exemplo, agem como agentes quelantes do cobre (metal necessário para ativação da PFO) (MONTERO; LOPEZ-CABALLERO; PEREZ-MATEO, 2001). Os derivados de resorcinol, principalmente o 4-hexylresorcinol, são compostos que controlam o escurecimento enzimático através da inibição específica da PFO e tem um potencial de aplicação em uma variedade de alimentos e bebidas, tais como, maçãs, batatas, abacates, sucos de uvas, vinhos e pescado (McEVILY; IYENGAR; OTWELL, 1991).

Embora existam boas propostas de aditivos alternativos ao sulfito, como o 4-hexylresorcinol, os compostos a base de sulfito ainda são os mais empregados para prevenir o “black spot” (HARDISSON et al., 2002).

1.1.8.8 Utilização de 4-hexylresorcinol em camarão

O uso de 4-hexylresorcinol é proposto para a prevenção de melanose em camarão como uma alternativa ao usual sulfito. O 4-hexylresorcinol ($C_{12}H_{12}O_2$, CAS Reg. n. 136-77-6) ou 4-hexyl-1,3-benzenodiol é um dihidroxibenzeno com um grupo hexyl nos 4 grupos da posição e de hidroxil nas posições 1 e 3 do anel aromático. O poder de toxicidade - LD50 é de 550 mg/kg. Seu uso é permitido nos Estados Unidos, Canadá, Austrália, e em alguns países latino-americanos (MARTINEZ-ALVAREZ et al., 2007).

O 4-hexylresorcinol é um inibidor específico da PFO, já o sulfito também reage quimicamente com outros precursores de escurecimento. A funcionalidade do 4-hexylresorcinol como inibidor de melanose, em camarão, foi demonstrada em testes de laboratório com camarão previamente congelado e fresco, onde diversas concentrações de 4-hexylresorcinol foram testadas e comparadas ao tratamento tradicional que utiliza solução de 1,25% de metabissulfito de sódio. Neste teste, uma concentração de 0,005% (50 mg/kg) manteve o desenvolvimento da melanose

baixo por um período de armazenamento refrigerado de 12 dias em camarão das espécies *Penaeus aztecus* e *Penaeus duorarum* (McEVILY; IYENGAR; OTWELL, 1991). Doses muito maiores, de 0,5% de 4-hexylresorcinol foram consideradas por Montero; Lopez-Caballero e Perez-Mateo (2001) em camarão da espécie *Penaeus japonicus* e de 0,1% por Montero; Martínez-Alvarez e Gómez-Guillén (2004) e Martínez-Alvarez; Lopez-Caballero e Montero (2005) ambos em camarão da espécie *Parapenaeus longirostris*. A variação da eficácia das concentrações utilizadas pode ser devido à espécie, a diferenças de suscetibilidade fisiológica, ou ao volume de camarão e do modo de aplicação utilizado.

Montero; Lopez-Caballero e Perez-Mateo (2001) verificaram, em camarão *Penaeus japonicus*, que o 4-hexylresorcinol, aplicado individualmente ou em associação com ácido cítrico ou ácido ascórbico, a uma concentração de 0,5% apresenta melhor efeito inibidor de melanose em relação a outros compostos, sendo eficiente por pelo menos 10 dias de estocagem no gelo. Os autores não constataram efeito inibidor de melanose quando utilizada uma concentração de 0,5% de ácido ascórbico ou cítrico, em relação ao controle, pois sob este tratamento as quinonas não foram reduzidas aos fenóis originais. No entanto, quando estes dois ácidos foram combinados com 4-hexylresorcinol, a efetividade foi aumentada, sugerindo que cada uma destas substâncias pode suprimir o mecanismo de formação de pigmentos em diferentes estágios ou também favorecer a ação do 4-hexylresorcinol; houve menor contagem de bactérias nesta combinação de compostos, o que foi relacionado ao efeito antimicrobiano dos ácidos.

Montero; Martínez-Alvarez e Gómez-Guillén (2004) prosseguindo os seus estudos com a espécie *Parapenaeus longirostris* verificaram o efeito de diferentes formulações de 4-hexylresorcinol na prevenção de melanose. Os autores verificaram que concentrações consideradas altas (0,25 a 0,05%) retardam eficientemente a melanose; concentrações consideradas muito altas (1 a 0,5%) também previnem a melanose, mas promovem separação das cabeças, esverdeamento das vísceras e leve odor de amônia. A combinação deste composto com ácido cítrico, ácido ascórbico e ácido acético não colabora na inibição de melanose, mas melhora a aparência acentuando a coloração natural do camarão tornando-o mais atrativo para o consumidor. A combinação com ácidos também tem efeito positivo na prevenção da deterioração microbiana por um período de 12 dias de armazenamento no gelo.

Para Frankos et al. (1991) o tratamento com 4-hexylresorcinol não causa impacto negativo na qualidade do produto, como alteração de gosto, textura, cor, e aparência total; e os

procedimentos do tratamento não requerem nenhuma alteração em relação ao procedimento tradicional com sulfito.

Embora os dados sejam limitados, por enquanto, não há evidência que o 4-hexylresorcinol produza reações de hipersensibilidade nos seres humanos. Os dados publicamente disponíveis cobrem uma escala larga de interesses: toxicidade, carcinogenicidade, mutagenicidade e alergenicidade potenciais. Estes dados demonstram que o 4-hexylresorcinol não apresenta risco, nos níveis propostos, para o tratamento de camarão, sendo considerado um aditivo do tipo Geralmente Reconhecido Como Seguro – GRAS (FRANKOS et al., 1991). Para calcular o consumo de 4-hexylresorcinol, como consequência de seu uso em camarão, foram quantificados níveis residuais de 4-hexylresorcinol em camarão sob várias condições de processo. Estabeleceu-se uma IDA, quantidade máxima do aditivo que pode ser consumido com segurança em uma base diária por toda a vida, de 0,11 mg/kg/dia (IYENGAR; BOHMONT; McEVILY, 1991). Na diretiva 2006/52/CE do parlamento europeu, de 5 de julho de 2006, estabelece-se que o nível residual de 4-hexylresorcinol não deve ultrapassar 2 mg/kg (UNIÃO EUROPÉIA, 2006).

1.1.8.9 Sulfito X 4-hexylresorcinol

O 4-hexylresorcinol é estável durante o armazenamento refrigerado e sob aquecimento, o uso em excesso não controla o “blackspot”, como o sulfito, assim uma concentração muito alta não melhora a funcionalidade do aditivo, pelo contrário, é funcional a baixos níveis (McEVILY; IYENGAR; OTWELL, 1991). Segundo Iyengar; Bohmont e McEvily (1991) os níveis residuais de 4-hexylresorcinol em camarão não excedem 1 mg/kg, após aplicações em concentrações de até 0,01% (100 mg/kg). Segundo Montero; Martínez-Alvarez e Gómez-Guillén (2004) a imersão de camarões em solução de 4-hexylresorcinol pode causar danos mecânicos aos crustáceos, como a separação de cabeças. Por outro lado, o uso de formulações com 4-hexylresorcinol, sob a forma de pó, pode ser uma alternativa aos produtos comerciais à base de sulfito, sendo um método de fácil aplicação e que não promove danos mecânicos como os obtidos com a imersão.

Segundo Martinez-Alvarez et al. (2007), o tipo do antimelanótico e a forma de aplicação podem causar efeitos mais significativos em lagostas da Noruega (*Nephrops norvegicus*) do que a concentração do antimelanótico utilizado. Estes autores pulverizaram sobre as lagostas uma solução de concentração 4% de um produto comercial a base de sulfito (13%) e duas soluções de

4-hexylresorcinol em concentrações de 0,1% e 0,05%, combinadas com ácido cítrico (0,5%), ácido ascórbico (0,5%), ácido acético (0,3%), EDTA (500 mg/kg) e dissódio dihidrogênio pirofosfato (1,5%). As soluções foram dissolvidas em água salgada (3,5%). As lagostas tratadas com solução comercial a base de sulfito apresentaram uma vida útil de 5 dias já o uso de formulações com 4-hexylresorcinol permitiu dois dias a mais de comercialização. As soluções com 4-hexylresorcinol melhoraram a aparência das lagostas, em comparação à solução com sulfito, dado que corrobora o obtido por Montero; Martinez-Alvarez e Gómez-Guillén (2004).

A substituição dos agentes que contém sulfito para o 4-hexylresorcinol apresenta várias vantagens em relação à segurança, sendo este último uma substância quimicamente estável e, aparentemente, que não oferece riscos aos pescadores e manipuladores de pescado, tanto na forma sólida como quando em solução (McEVILY; IYENGAR; OTWELL, 1991). O sulfito é quimicamente instável, altamente reativo, não específico, e desenvolvem vapores de SO₂ quando exposto à umidade; assim, altas concentrações de gás sulfito são relacionadas ao prejuízo à saúde dos pescadores. Além do mais, sulfito é um potente agente redutor e o uso de maiores concentrações do que as permitidas podem branquear o “black spot”. Esta capacidade encoraja o uso de concentrações excessivas, inclusive o polvilhamento de sulfito sólido sob o produto que já sofreu pigmentação acentuada. Já o 4-hexylresorcinol não apresenta este efeito, e seu desempenho não é aumentado quando se aumenta a concentração ou a imersão é prolongada. Esta propriedade limita o uso abusivo deste aditivo alternativo.

Referências

ALMEIDA, C. R. O sistema HACCP como instrumento para garantir a inocuidade dos alimentos. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 12, n. 53, p. 12-20, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CRIADORES DE CAMARÃO. **Agronegócio do camarão marinho cultivado**, jun. 2002. Disponível em: <www.aqualider.com.br/download.php>. Acesso em: 25 set. 2007.

AUBOURG, S. P.; LOSADA, V.; PRADO, M.; MIRANDA, J. M.; BARROS-VELÁZQUEZ, J. Improvement of the commercial quality of chilled Norway lobster (*Nephrops norvegicus*) stored in slurry ice: Effects of a preliminary treatment with an antimelanotic agent on enzymatic browning. **Food Chemistry**, Barking, v. 103, p. 741-748, 2007.

BARRETO, N. S. E. *Staphylococcus aureus*. In: VIEIRA, R. H. S. F. **Microbiologia, higiene e qualidade do pescado**: teoria e prática. São Paulo: Varela, 2004. cap. 8, p. 95-103.

BARTOLO, I; BIRK, E. O. Some factors affecting Norway lobster (*Nephrops norvegicus*) cuticle polyphenol oxidase activity and blackspot development. **International Journal of Food Science and Technology**, London, v. 33, p. 329–336, 1998.

BEIRÃO, H.; TEIXEIRA, E.; MEINERT, E. M. Processamento e industrialização de moluscos. In: **SEMINÁRIO E WORKSHOP TECNOLOGIAS PARA APROVEITAMENTO INTEGRAL DO PESCADO**, 2000, Campinas. Campinas: ITAL, Centro de Tecnologia de Carnes, 2000, p. 38-84.

BEN, A. M. Effect of freezing and microbial growth on myoglobin derivatives of beef. **Food Chemistry**, Barking, v. 147, n. 10, p. 4093, 1999.

BOHAC, C. E.; RHEE, K. S.; CROSS, H. R.; ONO, K. Assessment of methodologies for colorimetric cholesterol assay of meats. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 53, n. 6, p. 1642-1644, 1988.

BOONSUMREJ, S.; CHAIWANICH SIRI, S.; TANTRATIAN, S.; SUZUKI, T.; TAKAI, R. Effects of freezing and thawing on the quality changes of tiger shrimp (*Penaeus monodon*) frozen by air-blast and cryogenic freezing. **Journal of Food Engineering**, London, v. 80, p. 292-299, 2007.

BOTTA, J. R. **Evaluation of seafood freshness quality**. New York: VCH Publisher, 1995. 180 p.

BRAGAGNOLO, N.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. Otimização da determinação de colesterol por CLAE e teores de colesterol, lipídios totais e ácidos graxos em camarão rosa (*Penaeus brasiliensis*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 17, n. 3, p. 275-280, set./dez. 1997.

_____. Total lipid, cholesterol, and fatty acids of farmed freshwater prawn (*Macrobrachium rosebergii*) and wild marine shrimp (*Penaeus brasiliensis*, *Penaeus schimitti*, *Xiphopenaeus kroyeri*). **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 14, p. 359-369, 2001.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano estratégico** – Brasília: MAPA/AGE, 2006. 38 p.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regulamento da inspeção industrial e sanitária de produtos de origem animal** – RIISPOA. Brasília, 1997a. 217p.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Decreto nº 30.691, de 29 de março de 1952. **Regulamento da inspeção industrial e sanitária de produtos de origem animal** - RIISPOA. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/servlet/VisualizarAnexo?id=9127>>. Acesso em: 3 abr. 2007.

_____. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997b. **Regulamento técnico sobre aditivos alimentares** - definições, classificação e emprego. Disponível em: <<http://e-legis.bvs.br/leisref/public>>. Acesso em: 22 set. 2007.

_____. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC n. 12, de janeiro de 2001. **Regulamento técnico sobre padrões microbiológicos em alimentos**. Disponível em: <<http://e-legis.bvs.br/leisref/public>>. Acesso em: 22 set. 2007.

_____. Ministério da Saúde. Conselho Nacional de Saúde. Resolução CNS/MS N.º 04, DE 24 de novembro de 1988. **Aditivos intencionais**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/04_cns.pdf>. Acesso em: 22 set. 2007.

_____. Secretaria Especial de Aquicultura e Pesca. **Aqüicultura e pesca: um grande negócio brasileiro nas próximas décadas**. Disponível em: <www.presidencia.gov.br/seap>. Acesso em: 22 set. 2007.

BRYAN, F. L. Activities of the center for disease control in public health problems related to the consumption of fish and fishery products. In: CHICHESTER, C. O.; GRAHAM, H. D. **Microbial safety of fishery products**. New York: Academic Press, 1973. p. 275-301.

CADUN, A.; CAKLI, S.; KISLA, D. A study of marination of deepwater pink shrimp (*Parapenaeus longirostris*, Lucas, 1846) and its shelf life. **Food Chemistry**, Barking, v. 90, p. 53-59, 2005.

CAKLI, S.; KILINC, B.; CADUN, A.; DINCER, T.; TOLASA, S. Quality differences of whole ungutted sea bream (*Sparus aurata*) and sea bass (*Dicentrarchus labrax*) while stored in ice. **Food Control**, Guilford, v. 18, p. 391-397, 2007.

CAMPOS, M. C. R. Qualidade, produtividade e vendas. **Revista Aqüicultura e Pesca**, São Paulo, n. 2, p. 16, 2004.

CARNEIRO, M. J. M. **Congelamento de filés de sardinha por imersão e avaliação física e sensorial de sua qualidade durante a estocagem**. 1999. 135 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimento, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

CASEIRO, A.; WAKATSUKI, A. C. Status da produção de peixes de água doce no Brasil. **Revista Aqüicultura e Pesca**, São Paulo, n. 2, p. 20-24, 2004.

CHANG, O.; CHEUK, W. L.; NICKLSON, R.; MARTIN, R.; FINNE, G. Indole in Shrimp: Effect of Fresh Storage Temperature, Freezing and Boiling. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 48, p. 813-816, 1983.

CINTRA, I. H. A.; OGAWA, N. B. P.; SOUZA, M. R.; DINIZ, F. M.; OGAWA, M. Decomposition of trimethylamine oxide related to the use of sulfites in shrimp. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 19, n. 3, p. 314-317, Sept./Dec. 1999.

CONTRERAS-GUZMAN, E. S. **Bioquímica de pescados e derivados**. Jaboticabal: FUNEP, 1994. 409 p.

_____. “Pescado e produtos” marinhos”. In: VAN DENDER, A.G.F. **Armazenamento de gêneros e produtos alimentícios**. São Paulo: Secretária de Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982. p. 201-225.

CUNHA NETO, A.; MATA da SILVA, C. G.; STAMFORD, T. L. M. *Staphylococcus* enterotoxigênicos em alimentos “in natura” e processados no Estado de Pernambuco, Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 3, p. 263-271, set./dez. 2002

ERKAN, N. Changes in quality characteristics during cold storage of shucked mussels (*Mytilus galloprovincialis*) and selected chemical decomposition indicators. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 85, p. 2625–2630, 2005.

FAO. Departamento de pesca y acuicultura. **El estado mundial de la pesca y la acuicultura, 2006**. Disponível em: <<http://fao.org/docrep/005/y7300s/y7300s04.pdf>>. Acesso em: 16 Oct. 2007.

_____. **Evaluation of certain food additives**. Technical Report Series, n. 928. Geneva, 2004. Disponível em: <http://whq.libdoc.who.int/trs/WHO_TRS_928.pdf>. Acesso em: 3 Mar. 2007.

_____. **Evaluation of national assessments of intake of sulfites**. Food Additives Serie, n. 42. Geneva, 1999. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v042je25.htm>>. Acesso em: 3 Mar. 2007.

_____. **Yearbook of fishery: statistic summary tables**. Disponível em: <<http://ftp.fao.org/fi/stat/summary/default.htm>>. Acesso em: 25 Sept. 2007.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **The food defect action levels**. Washington, 1998. Disponível em: <<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/dalbook.html>>. Acesso em: 22 Sept. 2007.

FIEGER, E. A.; FRILLOUX, J. J. A comparison of objective test for quality of gulf shrimp. **Food Technology**, Campaing, v. 8, n. 1, p. 35-38, Jan. 1954.

FLICK, G. J.; LOVELL, R. T. Post-mortem biochemical changes in the muscle of Gulf shrimp, *Penaeus aztecus*. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 37, n. 4, p. 609-611, 1972.

FRANCO, B. D. G. M.; LANDGRAF, M. Conservação de alimentos pelo emprego da radiação ionizante. In: _____. **Microbiologia de alimentos**. São Paulo: Atheneu, 1996. p. 134-139.

FRANKOS, V. H; SCHMITT, D. F; HAWS, L. C; McEVILY, A. J; IYENGAR, R; MILLER, S. A; MUNRO, I. C; CLYDESDALE, F. M; FORBES, A. L; SAUER, R. M. Generally recognized as safe (GRAS) evaluation of 4-hexylresorcinol for use as a processing aid for prevention of melanosis in shrimp. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Orlando, v. 14, n. 2, p. 202-212, Oct. 1991.

FREITAS, A. S.; BORGES, J. T. S.; COSTA, R. K.; CORNEJO, F. E. P.; WILBERG, V. C. Teores de lípidios totais, ácidos graxos e colesterol em resíduos desidratados de camarão setebarras (*Xiphopenaeus kroyeri*, Heller 1862) capturado no estado do Rio de Janeiro. **Boletim Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 20, n. 2, p. 355-362, jul./dez. 2002.

GERMANO, P. M. L.; GERMANO, M. I. S.; OLIVEIRA, C. A. F. Aspectos da qualidade do pescado de relevância em saúde pública. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 12, n. 53, jan./fev. 1998.

GÓES, L. M. N. B.; MENDES, P. P.; MENDES, E. S.; RIBEIRO, C. M. F.; PINHEIRO SILVA, R. P. Uso do metabissulfito de sódio no controle de microrganismos em camarões marinhos *Litopenaeus vannamei* (Boone, 1931). **Acta Scientiarum Biological Sciences**, Maringá, v. 28, n. 2, p. 153-157, Apr./June, 2006.

GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; MARTÍNEZ-ALVAREZ, O.; LLAMAS, A.; MONTERO, P. Melanosis inhibition and SO₂ residual levels in shrimps (*Parapenaeus longirostris*) after different sulfite-based treatments. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 85, p. 1143–1148, 2005.

GUIMARÃES-LOPES, T. G. **Efeito sinérgico da radiação gama e da refrigeração na conservação de camarão-branco-do pacífico (*Litopenaeus vannamei*)**. 2006. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

HARDISSON, A.; RUBIO, C.; FRIAS, I.; RODRÍGUEZ, I.; REGUERA, J. I. Content of sulphite in frozen prawns and shrimps. **Food Control**, Guildford, v. 13, p. 275–279, 2002.

HILLERY, B. R.; ELKINS, E. R.; WARNER, C. R.; DANIELS, D.; FAZIO, T. Optimized Monier-Williams for determination of sulfites in foods: collaborative study. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, Washington, v. 72, n. 3, p. 470-475, May/June 1989.

HOLZ, R. E. **Análise econômica preliminar entre a pesca e o cultivo do camarão-rosa *Farfantepenaeus paulensis* no estuário da Lagoa dos Patos, RS**. Rio Grande: Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 2001. 48 p.

INTERNATIONAL COMMISSION ON MICROBIOLOGICAL SPECIFICATION FOR FOODS. Pescados y productos derivado. In: _____. **Microorganismos de los alimentos: ecología microbiana de los productos alimentarios**. Zaragoza: Acribia, 1998. p. 121-166.

IYENGAR, R.; BOHMONT, C. W.; McEVILY, A. J. 4-Hexylresorcinol and Prevention of Shrimp Blackspot: Residual Analyses. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 4, p. 148-157, 1991.

JOHNSTON, J. J.; GHANBARI, H. A.; WHEELER, W. B.; KIRK, J. R. Characterization of shrimp lipids. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 48, n. 1, p. 33-35, 1983.

- JOSEPH, J; PERIGREEN, P. A.; IYER, T. S. G. Storage characteristics of cultured *Penaeus indicus* in ice and at ambient temperature. **Fishery Technology**, Kochi, v. 35, n. 2, p. 84-89, 1998.
- KAI, M.; MORAIS, C. Vias de deterioração do pescado. In: KAI, M.; RUIVO, U.E. **Controle de qualidade do pescado**. Santos: Leopoldianum, 1988. p. 13-20.
- KIRSCHNIK, P. G.; VIEGAS, E. M. M. Alterações na qualidade do camarão de água doce *Macrobrachium rosenbergii* durante estocagem em gelo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 3, p. 407-412, jul./set. 2004.
- KRZYNOWEK, J, PANUNZIO, L. J. Cholesterol and fatty acids in several species of shrimp. **Journal of Food Science**, Oxford, v. 54, n. 2, p. 237-239, Mar./Apr.1989.
- LEITÃO, M. F. F.; RIOS, D. P. A. Microbiological and chemical changes in freshwater prawn (*Macrobrachium rosenbergii*) stored under refrigeration. **Brazilian Journal of Microbiology**, São Paulo, v. 31, n. 3, p. 178-183, July/Sept., 2000.
- LIMA DOS SANTOS, C. A. M. **A qualidade do pescado e a segurança alimentar**. II SIMCOPE (Simpósio de Controle de Pescado), 2006. Disponível em: <ftp.sp.gov.br/ftppeca/qualidade_pescado.pdf>. Acesso em: 28 maio 2007.
- LIRA, G. M.; FILHO, J. M.; SANT'ANA, L. S.; TORRES, R. P.; OLIVEIRA, A. C. D.; OMENA, C. M. B. D.; NETA, M. D. L. D. S. Perfil de ácidos graxos, composição centesimal e valor calórico de moluscos crus e cozidos com leite de coco da cidade de Maceió-Al. **Revista Brasileira de Ciências Farmacológicas**, São Paulo, v. 40, n. 4, p. 529-537, out./dez. 2004.
- LUZIA, L. A. **Influência da sazonalidade no valor nutricional e perfil lipídico em cinco espécies populares de pescado**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000. 109 p.
- LUZIA, L. A.; SAMPAIO, G. R.; CASTELLUCCI, C. M. N.; TORRES, E. A. F. S. The influence of season on the lipid profiles of five commercially important species of brazilian fish. **Food Chemistry**, Barking, v. 83, p. 93-97, 2003.
- MACHADO, Z. L. **O camarão marinho, cultivo, captura, conservação, comercialização**. Recife: Sudene, 1988. 249 p.
- MACHADO, R. M. D.; TOLEDO, M. C. F.; VICENTE, E. Sulfitos em Alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 9, n. 4, p. 265-275, Oct./Dec. 2006.
- MADRID, R. M. M. Características intrínsecas e tratamento pós-colheita. In: SILVA, C. A.; PROENÇA, C. E. M.; SAMPAIO, C. M. S. **Carcinicultura de água doce: tecnologia para produção de camarões**. Brasília: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, 1998, p. 279-308.

MARTÍNEZ-ALVAREZ, O; MONTERO, P.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Controlled atmosphere as coadjuvant to chilled storage for prevention of melanosis in shrimps (*Parapenaeus longirostris*). **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 220, n. 2, p. 125-130, 2005.

MARTÍNEZ-ALVAREZ, O.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; MONTERO, P.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Spraying of 4-hexylresorcinol based formulations to prevent enzymatic browning in Norway lobsters (*Nephrops norvegicus*) during chilled storage. **Food Chemistry**, Barking, v. 100, p. 147–155, 2007.

MAYER, M. D. B. **Alterações microbiológicas, físico-químicas e sensoriais durante a vida útil do camarão-rosa (*Penaeus brasiliensis* e *Penaeus paulensis*) submetidos a radiação gama**. 2000. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

McEVILY, A. J.; IYENGAR, R.; OTWELL, S. Sulfite alternative prevents shrimp melanosis. **Food Technology**, Chicago, v. 45, n. 9, p. 80-86, 1991.

MONTERO, P.; LOPEZ-CABALLERO, M. E.; PEREZ-MATEO, M. The effect of inhibitors and high pressure treatment to prevent melanosis and microbial growth on chilled prawns (*Penaeus japonicus*). **Journal of Food Science**, Chicago, v. 66, n. 8, p. 1201-1206, 2001.

MONTERO, P; MARTÍNEZ-ALVAREZ, O; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Effectiveness of Onboard Application of 4-Hexylresorcinol in Inhibiting Melanosis in Shrimp (*Parapenaeus longirostris*). **Journal of Food Science**, Chicago, v. 69, n. 8, p. 643-647, 2004.

MORAIS, C.; KAI, M. Considerações sobre o enlatamento de camarão em salmoura. **Boletim Instituto de Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 18, n. 4, p. 425-448, out./dez., 1981.

MORRIS, D. M.; DAWSON, L. E. Storage stability of mechanically deboned sucher (*Castotomidae*) flesh. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 44, n. 4, p. 1093-1096, 1979.

NEIVA, C. R. P. **Valor agregado x qualidade do pescado**. Disponível em: <<http://www.pesca.sp.gov.br/textos.php>>. Acesso em: 15 nov. 2006.

NORT, E. **Industrialização do camarão**. Rio de Janeiro: Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Pesqueiro do Brasil, 1970. 21 p.

OEHLENSCHLAGER, J; LUTEN, J. B. Review: Indole as a quality indicator in shrimps and prawns. **Archiv Fur Lebensmittelhygiene**, Hanoover, v. 56, n. 3, p. 52-57, May/June 2005. Abstract. In: Web of Science. Disponível em: <<http://portal.isiknowledge.com/portal.cgi?DestApp=WOS&Func=Frame>>. Acesso em: 20 Sept. 2006.

OETTERER, M. **Diagnóstico e intervenções emergentes para viabilizar a comercialização e o beneficiamento do pescado e derivados - mexilhões no Litoral Norte de São Paulo**. Piracicaba, 2007. Relatórios do Projeto de Políticas Públicas da FAPESP 01/12919.

OGAWA, M.; MAIA, E. L. **Manual de pesca: ciência e tecnologia do pescado**. São Paulo: Varela, 1999. 423 p.

OGAWA, M.; MAIA, E. L.; OGAWA, N. B. P.; LUCENA, L. H. L.; ARAÚJO, V. F.; OLIVEIRA, V. (projeto) **Ajuste da concentração de metabissulfito de sódio na solução para imersão de camarão após a despesca e verificação da interferência do cloro residual sobre o teor de SO₂**. jun. 2003. Disponível em: <<http://www.abccam.com.br/download/metabissulfito.pdf>>. Acesso em: 28 fev. 2007

OTWELL, W. S.; MARSHALL, M. **Studies on the use of sulfites to control shrimp melanosis (Blackspot)**. Gainesville, University of Florida, 1986. (Florida Sea Grant College Technical Paper, n. 46).

PINO, L. M. **Estabilidade oxidativa de carne de frangos alimentados com diferentes fontes lipídicas, armazenadas sob congelamento**. 2005. 60 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

PROCÓPIO DE MOURA, A. F.; TORRES, R. P.; MANCINI-FILHO.; TENUTA FILHO, A. Caracterização da fração lipídica de amostras comerciais de camarão-rosa. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, Carácas, v. 52, n. 2, p. 207-211, 2002.

QUÍMICA GERAL DO NORDESTE S.A. **Metabissulfito de sódio – Carcinicultura**. Disponível em: <<http://www.qgn-carbonor.com.br/includes/arquivos/artigos/industriais/carcinicultura>>. Acesso em: 22 set. 2007.

ROTLLANT, G.; ARNAU, F.; GARCÍA, J. A.; GARCÍA, N.; RODRÍGUEZ, M.; SARDÀ, F. Note. Effect of metabisulphite treatments and freezing on melanosis inhibition in rose shrimp *Aristeus antennatus* (Risso, 1816). **Food Science Technology International**, London, v. 8, n. 4, p. 243-247, 2002.

ROSA, R.; NUNES, M. L. Nutritional quality of red shrimp, *Aristeus antennatus* (Risso), pink shrimp, *Parapenaeus longirostris* (Lucas), and Norway lobster, *Nephrops norvegicus* (Linnaeus). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 84, p. 89-94, 2003

SAKER-SAMPAIO; VIEIRA, R. H. S. F. Manuseio do pescado a bordo. In: VIEIRA, R. H. S. F. **Microbiologia, higiene e qualidade do pescado: teoria e prática**. São Paulo: Varela, 2004, cap. 1, p. 25-34.

SALES, R. O.; SALES, A. M. Estudo da composição química e rendimento de dez espécies de pescado de água doce de interesse comercial nos açudes do nordeste brasileiro. **Ciências Agronômicas**, Lourenço Marques, n. 21, p. 27-30, 1990.

SALVADOR, V. **Opinião**. Jornal da Cidade/SE. Colunas, 03 jul. 2005. Disponível em: <www.aqualider.com.br>. Acesso em: 20 jul. 2005.

SAMPAIO, Y; COUTO, E. **Geração de empregos diretos e indiretos na cadeia produtiva do camarão cultivado no Brasil**. Universidade Federal de Pernambuco, fev. 2003. Disponível em: <<http://www.abccam.com.br>>. Acesso em: 25 abr. 2005.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de agricultura e abastecimento. Agencia paulista de tecnologia dos agronegocios. Instituto de pesca. Centro avançado de pesquisa tecnológica do agronegocio do pescado marinho. **A pesca marinha em Ubatuba: análise da descarga de pescado nos anos 2000 a 2003**. Disponível em: <<http://200.198.202.145/seap/pdf/ProPesqSP2003.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2007.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; CANAVESI, E. **Requisitos de conservação de alimentos em embalagens flexíveis**. Campinas: CETEA/ITAL, 2001. p. 144-145.

SIKORSKI, Z. E. Refrigeración del pescado. In: _____. **Tecnología de los productos del mar: recursos, composición nutritiva y conservación**. Zaragoza: Acribia, 1994. cap. 5, p. 127-148.

SILVA, N.; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. A. **Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos**. São Paulo: Varela, 1997. 295 p.

SIMPSON, M. V.; OTWELL, S. W.; MARSHAL, M. R.; CORNELL, J. A. Analysis os sulfites in shrimp using rapid distillation followed by redox titration. **Journal of Food Protection**, Gainesville, v. 51, n. 2, p. 137-138, Feb. 1988.

SOUZA-FILHO, J. **Síntese anual da agricultura de Santa Catarina: camarão marinho**. ICEPA. Disponível em: <<http://www.icepa.com.br/infconj/ultimos/pdfs/sint2002camar.pdf>>. Acesso em: 26 abr. 2005.

SRINIVASAN, S.; XIONG, Y. L.; BLANCHARD, S. P. Effects of freezing and thawing methods and storage time on thermal properties of freshwater prawns (*Macrobrachium rosenbergii*). **Journal of Science Food Agriculture**, London, v. 75, p. 37-44, 1997.

TAYLOR, S. L.; HIGLEY, N. A.; BUSH, R. K. Sulfites in foods: uses, analytical methods, residues, fate, expose assessment, metabolism, toxicity, and hypersensitivity. **Advances in Food Research**, New York, v. 30, n. 1, 1986.

TÔRRES, R. C. *Escherichia coli*. In: VIEIRA, R. H. S. F. **Microbiologia, higiene e qualidade do pescado: teoria e prática**. São Paulo: Varela, 2004. cap. 11, p. 125-139.

TORRES, R. Pescado beneficiado e setor integrado: o mix do desenvolvimento. **Revista Aqüicultura e Pesca**, São Paulo, n. 8, p. 22-28, mar. 2005.

UNIÃO EUROPÉIA. Directiva 2006/52/ce del parlamento europeo y del consejo de 5 de julio de 2006. EUROPEAN COMMISSION. **Report from the commission on dietary food additive intake in the European Union**. Final report submitted, Brussels, 2001. Disponível em: <http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/additives/intake_en.html>. Acesso em: 3 Mar. 2007.

VECIANA-NOGUÉS, M. T.; MARINÉ-FONT, A.; VIDAL-CAROU, M. C. Biogenic amines as hygienic quality indicators of tuna. Relationships with microbial counts, ATP- related compounds, volatile amines, and organoleptic changes. **Journal Agriculture Food Chemistry**, Washington, v. 45, p. 2036-2041, 1997.

VIEGAS, E. M. M. A aqüicultura e o processamento de pescado no Brasil. **Revista Nacional da Carne**, São Paulo, n. 278, p. 18-23, abr. 2000.

VIEIRA, R. H. S. F. Microbiota natural do pescado fresco. In:_____. **Microbiologia, higiene e qualidade do pescado: teoria e prática**. São Paulo: Varela, 2004a. cap. 3, p. 45-58.

_____. Alterações do pescado por microrganismos. In:_____. **Microbiologia, higiene e qualidade do pescado: teoria e prática**. São Paulo: Varela, 2004b. cap. 4, p. 59-66.

_____. Pescado comercializado cru, congelado ou cozido. In:_____. **Microbiologia, higiene e qualidade do pescado: teoria e prática**. São Paulo: Varela, 2004c. cap. 5, p. 67-78.

VISENTAINER, J. V.; SALDANHA, T.; BRAGAGNOLO, N.; FRANCO, M. R. B. Relação entre teores de colesterol em filés de tilápias e níveis de óleo de linhaça na ração. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 2, p. 310-314, abr./jun. 2005.

WARNER, C. R.; DIACHENKO, G. W.; BAILY, C. J. **Sulfites**: an important food safety issue. *Food Testing & Analysis*, aug./sep., 2000. Disponível em: <<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/fssulfit.html>>. Acesso em: 2 Mar. 2007.

YANAR, Y.; ÇELIK, M. Note. Seasonal variations of fatty acid composition in wild marine shrimps (*Penaeus semisulcatus* De Haan, 1844 and *Metapenaeus monoceros* Fabricus, 1789) from the Eastern Mediterranean Sea. **Food Science and Technology International**, London, v. 11, n. 5, 2005.

2 O USO DO 4-HEXYLRESORCINOL COMO AGENTE ANTIMELANÓTICO PARA O CAMARÃO DA ESPÉCIE *Xyphopenaeus kroyeri* EM ALTERNATIVA AO METABISSULFITO DE SÓDIO

Resumo

O camarão representa um segmento importante do comércio de pescado no Brasil, sendo uma das espécies mais capturadas e comercializadas alcançando, quase sempre, preços elevados. A melanose é responsável pelo enegrecimento do camarão e, conseqüente, reduzido tempo de comercialização, devendo ser controlada por meio da aplicação planejada de antimelanóticos. Camarões da espécie *Xyphopenaeus kroyeri*, com peso médio de $5,91 \pm 2,34$ g e tamanho de $9,45 \pm 1,73$ cm, recém capturados no Litoral Norte de São Paulo/Ubatuba ($23^{\circ}26'13''S$ - $45^{\circ}04'08''W$) foram submetidos a duas concentrações de metabissulfito de sódio (1,25 e 2,5%) e duas de 4-hexylresorcinol (0,01 e 0,1%), buscando-se verificar o desempenho destes conservantes a partir de observações de parâmetros físico-químicos, microbiológicos, sensoriais e de cor instrumental. Paralelamente, estudaram-se os camarões comercializados e tratados com metabissulfito. Avaliaram-se, também, os níveis residuais de SO_2 nos camarões tratados com metabissulfito. Os tratamentos com metabissulfito excederam os limites máximos da legislação vigente para camarão resfriado (100 g de SO_2 residual/kg de camarão) estando, portanto, inapropriadas. O tempo de armazenamento influenciou significativamente ($P < 0,05$) nos níveis de sulfito, porém não foram suficientes para uma redução para os níveis legais. Os camarões submetidos ao tratamento com metabissulfito não apresentaram boa conservação, não diferindo estatisticamente do tratamento controle. Os camarões obtidos do comércio sofreram a mais rápida perda de frescor, este tratamento também foi o que apresentou maior variação nos componentes avaliados, indicando a falta de padronização no processamento pós-captura. O 4-hexylresorcinol conservou adequadamente o produto por pelo menos 10 dias do ponto de vista da melanose. Conclui-se que as concentrações de metabissulfito de sódio atualmente utilizadas na prática estão excessivas. É viável que se substitua o metabissulfito de sódio pelo 4-hexylresorcinol a fim de evitar o efeito residual do primeiro.

Palavras chave: Camarão; *Xyphopenaeus kroyeri*; Metabissulfito de sódio; 4-Hexylresorcinol; Refrigeração; Sulfito residual.

Abstract

Shrimp is one of the most important seafood landed in Brazil, reaching high prices. The melanosis is a cause of deleterious changes in crustaceans in the sensories properties, to shorter shelf-life. It should be controlled through inhibition of melanosis. Shrimps *Xyphopenaeus kroyeri* (5.91 ± 2.34 g and 9.45 ± 1.73 cm), caught in Ubatuba/SP ($23^{\circ}26'13''S$ - $45^{\circ}04'08''W$) were dipping in 1.25 and 2.5% of sodium metabisulphite (1.25 and 2.5%) and 0.01 e 0.1% of 4-hexylresorcinol (0.01 and 0.1%) for to establish the performance of the additives like the physical-chemical, microbiological and melanosis score. In the same time shrimps were obtained from commercial fishing, which previously treated with sodium metabisulphite. Was evaluated the residual levels of SO_2 in the shrimps. Metabisulphite treatments exceeded the maximum

limits of the effective legislation (100 g of SO₂ shrimp residual.kg⁻¹) being inappropriate for consumers. The time of storage influenced significantly ($P < 0.05$) in the sulphite level, however they were not enough for a reduction at levels of Brazilian legislation. Treatments with metabisulphite not have good conservation in relation to the others being similar to control treatment. The shrimps from commercial fishing suffered quick degradation, this treatment presented a large variation in the components, indicating the lack of standardization. The 4-hexylresorcinol (0.1%) conserved properly the product for at least 10 days of the melanosis score over that of all others treatments. The concentrations of sodium metabisulphite in this kind of product are generally excessive. It is viable to control melanosis with 4-hexylresorcinol in order to avoid the residual effect.

Keywords: Shrimps; *Xiphopenaeus kroyeri*; Sodium metabisulphite; 4-Hexylresorcinol; Chilled storage; Residual sulphite.

2.1 Introdução

O Brasil é o 6º maior exportador mundial de camarão. Em 2005, foram produzidas 91 mil t sendo 78% desta produção destinada ao mercado norte-americano e europeu. As espécies de camarão do comércio internacional atingem o valor de US\$ 3,35/kg (FAO, 2007). Em Ubatuba/SP, no ano de 2005 foram desembarcados 495,58 t de crustáceos, sendo 372,02 t da espécie camarão sete-barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*), sendo que o preço varia de R\$ 7,00 a 16,00/kg (SÃO PAULO, 2007).

Os camarões estão sujeitos a perdas de frescor que podem ser inerentes à espécie e, também, resultantes das condições de captura e tratamentos de conservação. Os atuantes da cadeia de produção do camarão podem, através de métodos sistemáticos e eficientes de manipulação e preservação, reduzir a velocidade de deterioração, aumentando a vida útil e preservando a qualidade original do produto. A melanose ou “black spot” é um dos fatores primários de deterioração do camarão, sendo responsável pelo escurecimento da carapaça, que pode aparecer em pontos isolados do músculo, ou na base dos segmentos. Ocorre devido a ação de um complexo enzimático endógeno do camarão, as polifenoloxidasas (PFO), sendo a tirosinase a principal enzima atuante. As PFO, por autoxidação, reagem com aminas e aminoácidos, principalmente a tirosina, dando origem a melaninas, pigmentos escuros, insolúveis e de peso molecular elevado, responsáveis pela melanose (BARTOLO; BIRK, 1998; GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2005). A exposição dos camarões a situações de estresse durante o cultivo e processo de despesca acelera este processo. Conservantes a base de sulfito são usualmente utilizados para prevenir a formação de melanose mediante a eliminação do oxigênio e redução do pH, condições essenciais para a reação enzimática (ABCC, 2005). Quando em excesso, o sulfito

pode ocasionar reações adversas ao consumidor sensível e por isso há obrigatoriedade de sua discriminação, em rótulos e/ou embalagens, quanto a sua presença e quantidade. No Brasil, o limite máximo permitido é de 100 mg de SO₂ residual/kg de músculo comestível de camarão (BRASIL, 1988). Atualmente, tratamentos adequados de sulfito e outros agentes inibidores de melanose (antimelanóticos) têm sido pesquisados visando à segurança alimentar. O 4-hexylresorcinol é um conservante alternativo que tem sido estudado em diferentes espécies de camarão e doses (FRANKOS et al., 1991; GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2005; MARTINEZ-ALVAREZ et al., 2007), no entanto, ainda não foi estudado nas espécies brasileiras de importância, entre elas a *Xyphopenaeus kroyeri*.

Tendo em vista a intenção da utilização da espécie de camarão *Xyphopenaeus kroyeri*, advindas da pesca extrativa, como matéria-prima para obtenção de produtos processados, a presente pesquisa buscou elucidar a adição dos antimelanóticos, metabissulfito de sódio e 4-hexylresorcinol e respectivos benefícios à qualidade através dos parâmetros físico-químicos, microbianos, sensoriais e instrumental para cor. Foi investigado o teor de sulfito residual, tendo em vista a adequação aos limites legais estabelecidos, evitando assim, os eventos toxicológicos derivados do uso em excesso deste aditivo.

2.2 Desenvolvimento

2.2.1 Material e Métodos

2.2.1.1 Obtenção da matéria-prima

Foram utilizados camarões da espécie *Xyphopenaeus kroyeri* de peso médio de $5,91 \pm 2,34$ g e tamanho de $9,45 \pm 1,73$ cm, recém capturados no Litoral Norte de São Paulo, Ubatuba ($23^{\circ}26'13''S$ - $45^{\circ}04'08''W$). Foram realizadas 3 coletas entre abril e agosto de 2007, totalizando 135 kg de camarão.

2.2.1.2 Tratamento

Em cada uma das coletas, no entreposto de desembarque de pescado, um lote de 40 kg de camarões foi mantido em gelo proveniente da embarcação durante a viagem do mar à terra. A

seguir, o lote foi dividido em 5 sub-lotes (Figura 5) que receberam os seguintes tratamentos: controle (sem adição de antimelanótico) - C; metabissulfito de sódio (97%, Synth, M1006.01.AG) 1,25% (150 g) – S1; metabissulfito de sódio 2,50% (300 g) – S2; 4-hexylresorcinol (99%, Sigma-Aldrich, 209465) 0,01% (1,2 g) – H1; e 4-hexylresorcinol 0,1% (12 g) – H2 (Figura 6). Cada um destes sub-lotes foi imerso em recipientes com soluções de antimelanóticos previamente preparadas. Todas as soluções foram preparadas adicionando-se 0,02 mL de hipoclorito de sódio, gelo e água para completar o volume de 12 litros. A temperatura da água permaneceu em torno de 5°C. Após 5 min os camarões foram drenados, embalados em sacos plásticos (Figura 7), identificados e imediatamente acondicionados em caixas isotérmicas com gelo elaborado com água potável (3 camarão:1 gelo), o suficiente para manter a temperatura próxima a 0°C até serem conduzidos à planta de processamento do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da ESALQ/USP. Paralelamente, 2,5 kg de camarões inteiros e 2,5 kg de camarões descabeçados foram adquiridos no “Mercado de Peixes” de Ubatuba/SP (Figura 8). Estes haviam sido capturados ao mesmo tempo que o lote anteriormente descrito, porém neste o próprio pescador havia aplicado sulfito. A aplicação feita pelo pescador consistiu em polvilhar sobre os camarões uma quantidade considerada “adequada” e preencher o recipiente (isopor) com água. Os camarões permanecem neste preparado até a exposição para a venda² (informação verbal).

Cada um dos tratamentos foi dividido em 2 grupos: inteiro (I) e descabeçado (D) (com retirada do cefalotórax) (Figura 9). Procedeu-se à lavagem dos camarões I e D, com água clorada (5 mg/kg), drenagem e embalagem em bandejas de poliestireno com filme plástico de EVOH. As bandejas foram devidamente identificadas e mantidas sob refrigeração a 1°C ± 1°C, até o momento das análises (Figura 10). Os camarões adquiridos no mercado também foram submetidos ao mesmo procedimento. As análises físico-químicas, microbiológicas e de sulfito residual foram realizadas no 1º, 4º, 8º e 12º dias de armazenamento. As análises foram realizadas em triplicata, exceto para as microbiológicas e de sulfito residual, que foram realizadas em duplicata. A análise de melanose e de cor instrumental foram realizadas no 1º, 2º, 4º, 6º, 8º, 10º e 12º dia de armazenamento. Na Figura 11 estão apresentados e identificados os tratamentos.

² YOKOYAMA, V.A. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - USP



Figura 5 - Separação dos lotes de camarão e preparo de soluções antimelanóticas



Figura 6 - Tratamento antimelanótico para camarão



Figura 7 - Acondicionamento dos camarões tratados em embalagens para amostragem

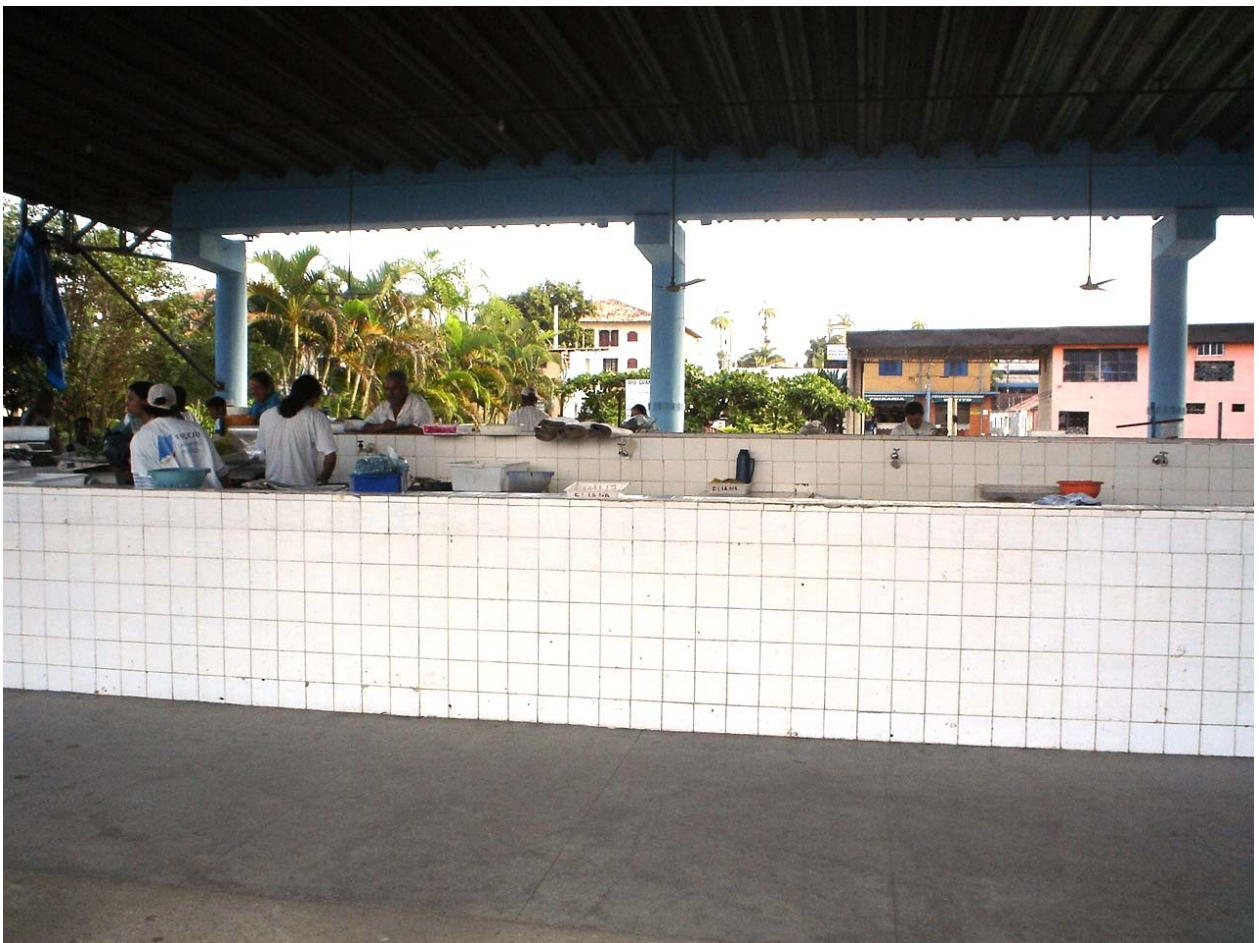


Figura 8 - "Mercado de Peixes" de Ubatuba/SP



Figura 9 - Descabeçamento do camarão



Figura 10 - Armazenamento das amostras

Tratamentos	Condição de apresentação	
	Inteiro (I)	Descabeçado (D)
Controle (C)	IC	DC
Metabissulfito de sódio 1,25% (S1)	IS1	DS1
Metabissulfito de sódio 2,50% (S2)	IS2	DS2
4-Hexylresorcinol 0,01% (H1)	IH1	DH1
4-Hexylresorcinol 0,1% (H2)	IH2	DH2
Metabissulfito em pó (P)	IP	DP

Figura 11 - Identificação dos tratamentos

2.2.1.3 Análises físico-químicas

2.2.1.3.1 Bases nitrogenadas voláteis totais (BNVT)

Foram homogeneizados 50 g de camarão com 150 mL de ácido tricloroacético – TCA 5% para a precipitação do nitrogênio protéico. Filtrou-se em papel filtro através de bomba a vácuo. Pipetou-se 10 mL do filtrado e 20 mL de água destilada para erlenmeyer de 1 L e logo antes da destilação foi adicionado 2 g de MgO. As bases voláteis foram destiladas por arraste de vapor, recebidas em erlenmeyer com 20 mL de solução de ácido bórico (4%) e 5 gotas de indicador misto. A destilação foi efetuada até o volume de 100 mL, sendo em seguida titulada com solução de ácido sulfúrico (0,01N) até mudança de cor azul claro para rosa claro (BRASIL, 1981).

O cálculo da quantidade de BNVT foi obtido pela fórmula:

$$\text{BNVT mg/100 g} = (14 \times 190 \times v \times f \times N \times 100) / (p \times V), \text{ onde :}$$

v = volume de H₂SO₄ titulado

f = fator de correção do H₂SO₄

N = normalidade do H₂SO₄

p = peso da amostra

V = volume da alíquota do filtrado

2.2.1.3.2 Trimetilamina (TMA)

Foram homogeneizados 50 g de camarão com 150 mL ácido tricloroacético - TCA 5% para a precipitação do nitrogênio protéico. Filtrou-se em papel filtro através de bomba a vácuo. Pipetou-se 10 mL do filtrado, 10 mL de água destilada e 10 mL de formaldeído 35% para erlenmeyer de 1 litro. Antes da destilação adicionou-se 2 g de MgO. A TMA foi destilada por arraste de vapor, recebida em erlenmeyer com 20 mL de solução de ácido bórico (4%) e 5 gotas de indicador misto. A destilação foi efetuada até o volume de 100 mL, sendo em seguida titulada com solução de ácido clorídrico (0,01 N) até mudança de cor azul claro para rosa claro (BRASIL, 1981).

O cálculo da quantidade de TMA foi obtido pela fórmula:

$$\text{TMA mg/100 g} = (14 \times 190 \times v \times f \times N \times 100) / (p \times V) \text{ onde:}$$

v = volume de HCl titulado (mL);

f = fator de correção do HCl;

N = normalidade do HCl;

p = peso da amostra (g).

V = volume da alíquota do filtrado (mL)

2.2.1.3.3 Nitrogênio não protéico (NNP)

Determinado por precipitação das proteínas musculares com TCA 20%, seguida de avaliação do nitrogênio não protéico presente no extrato TCA, através do método Microkjeldahl, de acordo com a AOAC (2005).

2.2.1.3.4 Mensuração de pH

Mensuração através de potenciômetro digital Digimed, modelo DMPH1, sendo utilizada 10 g da amostra triturada e 10 mL de água destilada, conforme Pregnoatto e Pregnoatto (1985).

2.2.1.4 Análises microbiológicas

Foram realizadas as análises microbiológicas previstas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, através da Resolução RDC nº12, de 2 de janeiro de 2001 (contagem de estafilococos coagulase positiva, presença de *Salmonella* sp) (BRASIL, 2001). Também foram realizadas as contagens de coliformes a 45°C e totais, microrganismos mesófilos e psicrotróficos.

2.2.1.4.1 Estafilococos coagulase positiva

Nos dias de análise, de uma bandeja contendo 150 g de camarão foram pesados 25 g de amostra, os quais foram homogeneizados em 225 mL de água peptonada 0,1% (H₂O_p) estéril, em Stomacher, obtendo-se assim a diluição 10⁻¹. A partir desta foram feitas três diluições decimais em tubos, a partir de 1 mL e diluindo-se em 9 mL de água peptonada estéril. Placas contendo Ágar Baird-Parker (BPA) foram preparadas 48 h antes da realização da análise. Foram

inoculadas, em superfície, alíquotas de 0,1; 0,3; 0,3 e 0,3 mL, totalizando 1 mL da diluição 10^{-1} e alíquotas de 0,1 mL, em duplicata, das diluições 10^{-3} e 10^{-4} . O espalhamento do inóculo foi realizado com alça de Drigalski. Após a inoculação as placas foram incubadas invertidas em estufa a 37°C por 48 horas. As colônias típicas foram isoladas, para fazer os testes de Gram, catalase e coagulase. O resultado foi expresso em log UFC/g (SILVA; JUNQUEIRA; SILVEIRA, 1997).

2.2.1.4.2 *Salmonella*

Nos dias de análise, de uma bandeja contendo 150 g de camarão foram pesados 50 g de amostra, os quais foram homogeneizados em 450 mL de Caldo Lactosado e incubados a 37°C por 24 horas. A seguir, 1 mL do caldo foi transferido para 9 mL de Caldo Tetracionato/Iodo Iodeto e colocado em banho-maria a 45°C por 6 horas. Passado este tempo, 1,5 mL da cultura foi transferido para o kit 1-2 Test *Salmonella* da Biocontrol System INC (cod. 10107), o qual foi incubado a 35°C por 24 horas. O resultado foi expresso em ausência ou presença em 50 g.

2.2.1.4.3 Coliformes a 45°C e totais

Nos dias de análise, de uma bandeja contendo 150 g de camarão foram pesados 25 g de amostra, os quais foram homogeneizados em 225 mL de água peptonada 0,1% (H_2O) estéril, em Stomacher, obtendo-se assim a diluição 10^{-1} . A partir desta foram feitas quatro diluições decimais em tubos, a partir de 1 mL e diluindo-se em 9 mL de água peptonada estéril. A determinação de coliformes a 45°C foi realizada através da inoculação em série de 3 tubos da amostra em LST-MUG, onde alíquotas de 1 mL das diluições 10^{-1} a 10^{-5} foram transferidas para tubo com este meio de cultura e incubados a 37°C por 48 horas. A positividade foi indicada pela turvação do meio, formação de gás nos tubos de Durham e fluorescência na luz UV. Para confirmação de coliformes totais, os tubos que apresentaram formação de gás e turvação do meio tiveram alíquotas passadas para tubos de Caldo VB através de uma alça microbiológica e foram incubados a 37°C por 24 horas. A positividade foi indicada pela turvação e formação de gás nos tubos de Durham. Os resultados foram obtidos através da tabela de Número Mais Provável – NMP e expressos em NMP/g (SILVA; JUNQUEIRA; SILVEIRA, 1997).

2.2.1.4.4 Microrganismos mesófilos e psicrótrópicos

Nos dias de análise, de uma bandeja contendo 150 g de camarão foram pesados 25 g de amostra, os quais foram homogeneizados em 225 mL de água peptonada 0,1% (H₂O_p) estéril, em Stomacher, obtendo-se assim a diluição 10⁻¹. A partir desta foram feitas sete diluições decimais em tubos, a partir de 1 mL e diluindo-se em 9 mL de água peptonada estéril. Alíquotas de 1 mL das diluições 10⁻¹ a 10⁻⁸ foram inoculadas, em duplicata, em placas de Petri e em seguida, foi adicionado o Plate Count Agar (PCA). Após a homogeneização e completa solidificação do meio de cultura, as placas foram incubadas invertidas em estufa a 37°C por 48 h, para os microrganismos mesófilos e, em BOD a 20°C por 72 h, para os microrganismos psicrótrópicos. Os resultados foram expressos em log UFC/g (SILVA; JUNQUEIRA; SILVEIRA, 1997).

2.2.1.5 Avaliação de melanose

Os camarões foram avaliados nos 1º, 2º, 4º, 6º, 8º, 10º e 12º dias de armazenamento, distribuídos em bandejas contendo 10 camarões cada e oferecidas a 8 julgadores treinados, os quais fizeram a avaliação visual a partir de comparação com estágios de desenvolvimento de melanose. (MONTERO; MARTÍNEZ-ALVAREZ; GÓMEZ-GUILLÉN, 2004). Para a obtenção dos estágios de melanose foi realizado um teste de resistência dos camarões, os quais foram mantidos submetidos à temperatura ambiente, ao ar livre, para que o grau de desenvolvimento de melanose fosse acelerado e registrado através de fotos. Através da seleção das fotos, foram identificados 4 estágios de desenvolvimento de melanose, conforme a Figura 12. A folha de avaliação de melanose apresentada aos painelistas encontra-se no Anexo I.





Estágios de Melanose	Exemplo
<p>1 (Ausente)</p>	
<p>2 (Leve a moderada) Até 30% da superfície afetada em menos de metade dos indivíduos.</p>	
<p>3 (Severo) 30-70% da superfície afetada em menos de metade dos indivíduos.</p>	
<p>4 (Extremadamente severa) 70-100% da superfície afetada na maioria dos indivíduos</p>	

Figura 12 - Estágios de melanose

2.2.1.6 Análise instrumental para cor

Foi determinado o parâmetro L* (luminosidade) através de colorímetro Minolta Chroma Meter – Modelo CR 100.

2.2.1.7. Análise de sulfito residual

Através da metodologia otimizada de Monier-Williams, de acordo com Hillery et al. (1989). Foram homogeneizados 50 g da amostra com 95 mL de água deionizada e 5 mL de etanol. Esta solução foi destilada por 105 min com 400 mL de água deionizada e 90 mL de 4 N de HCl sob fluxo de N₂ (200 mL/min). O SO₂ passou através de condensador de água fria e foi coletado em 30 mL de solução 3% H₂O₂ com 3 gotas de vermelho de metila como indicador. O conteúdo de sulfito foi diretamente relacionado ao H₂SO₄ gerado, o qual foi determinado por titulação com solução padronizada de NaOH 0,01N.

O conteúdo de sulfito foi expresso em mg SO₂/kg (ppm), pela equação:

$SO_2 \text{ mg/kg} = (32,03 \times V_B \times N \times 1000)/p$, onde:

32,03 = miliequivalente peso de SO₂;

V_B = volume de NaOH (mL);

N = normalidade do NaOH;

1000 = fator que converte miliequivalente para microequivalente;

p = peso da amostra (g).

2.2.1.7.1 Retenção de sulfito pelo camarão

Avaliou-se a retenção de sulfito no músculo do camarão. Para isto foi feita a imersão de 5 kg de camarões inteiros em solução de 2,5% de metabissulfito de sódio por 5 minutos. Após a drenagem, os camarões foram divididos em 3 grupos, inteiros, descabeçados e descabeçados/descascados. Cada grupo foi dividido em 10 porções de aproximadamente 50 g, acondicionados em sacos plásticos e congelados até o dia de análise.

2.2.1.8 Análise estatística

Os resultados foram analisados estatisticamente por um esquema fatorial utilizando-se blocos casualizados em parcelas subdivididas no tempo pelo programa estatístico SAS. A análise de variância – ANOVA incluiu os efeitos da condição de armazenamento do camarão, inteiro ou descabeçado, dos tratamentos, dos dias de armazenamento, os efeitos das interações destes fatores dois a dois e dos três fatores de variação. Para as causas de variação significativa a 5 ou a 1%, pelo teste F, foram realizadas as comparações de médias pelo teste Tukey a 5% de significância, sendo que para as interações primeiro fez-se o desdobramento e depois a comparação das médias estatisticamente significativamente (GOMES, 2000).

2.2.2 Resultados e discussão

2.2.2.1 Análises físico-químicas

2.2.2.1.1 BNVT

O BNVT compreende a amônia, TMA, pequena quantidades de dimetilamina - DMA e metilamina. Em crustáceos o aumento do BNVT inicia-se antes que nos demais tipos de pescado, mas o incremento coincide com a decomposição bacteriana tanto em pescado como em crustáceos (SIKORSKI, 1990). Os resultados para BNVT e a análise de variância para este componente estão apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4 e na Figura 13.

Pela Tabela 2 observa-se que o tratamento, em relação a camarões inteiros e descabeçados, significativamente diferente foi o P descabeçado que atinge o valor de 33,78 mg N/100 g de camarão. Este valor de BNVT, provavelmente, deve-se ao fato deste camarão ter sido excessivamente manipulado em temperaturas abusivas e sem condições de higiene, pois, como anteriormente citado, este tratamento foi o obtido no comércio. Nos tratamentos realizados sob condições controladas, os camarões inteiros apresentam médias menores do que a referida acima, porém superiores a dos descabeçados, uma vez que a maior parte das enzimas que atuam na deterioração do camarão, encontram-se no cefalotórax; assim com o descabeçamento é esperado que as reações de deterioração se processem mais vagarosamente. Os tratamentos que tiveram a

menor formação deste composto, e conseqüentemente menor deterioração foram o H2 inteiro e os descabeçados, exceto o P.

Tabela 2 - BNVT (mg N/100g) em camarões inteiros e descabeçados submetidos aos tratamentos com antimelanóticos

Tratamento	Condição	
	Inteiro (I)	Descabeçado (D)
C	20,74 ^{a/x}	16,05 ^{a/x}
S1	18,65 ^{a/x}	15,09 ^{a/x}
S2	21 ^{a/x}	15,78 ^{a/x}
H1	19,52 ^{a/x}	13,72 ^{a/x}
H2	17,37 ^{a/x}	13,42 ^{a/x}
P	22,75 ^{a/x}	33,78 ^{b/y}

*Valores seguidos por letras diferentes na mesma linha (a, b, c...) e valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna (x, y, z...) diferem entre si estatisticamente a 5% pelo teste Tukey

Tabela 3 - Análise de variância para BNVT em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos

Causa de variação	GL	SQ	QM	F	P
Blocos	2	230,82	115,41	5,75	<0,01**
Condição (C)	1	148,21	148,21	5,78	0,03*
Tratamento (T)	5	2633,66	526,73	20,54	<0,01**
C x T	5	1248,93	249,79	9,74	<0,01**
Resíduo a	22	564,22	25,65		
Parcelas	35	4825,85	137,88		
Dias de armazenamento (A)	3	6302,93	2100,98	104,59	<0,01**
A x C	3	192,86	64,29	3,2	0,03*
A x T	15	713,27	47,55	2,37	0,01**
A x C x T	15	125,54	8,37	0,42	0,97 ^{ns}
Resíduo b	72	1446,38	20,09		
Total	143	13606,83			
CV	23,6				

ns = Não significativo pelo teste Fisher (F), a 5% de probabilidade; * = significativo pelo teste F, a 5% de probabilidade; ** = significativo pelo teste F, a 1% de probabilidade

De acordo com Ogawa e Maia (1999), o pescado em excelente estado de frescor apresenta BNVT entre 5 a 10 mg N/100 g de carne, em estado razoável, entre 15 e 25 mg N/100 g de carne e em estágio avançado de deterioração valores de 30 a 40 mg N/100 gramas. Acima de 50 mg N/100 g o peixe está com odor putrefato. A legislação brasileira prevê níveis de BNVT inferiores a 30 mg N/100 g para comercialização de pescado (BRASIL, 1997). Considerando as condições, inteira e descabeçada, durante o armazenamento, o frescor inicial foi perdido entre o 4º e o 8º dia, sendo que o limite da legislação foi ultrapassado, somente pelos camarões inteiros, no 12º dia (Tabela 4).

Tabela 4 - BNVT (mg N/100 g) em camarões inteiros e descabeçados, durante o armazenamento

Armazenamento (dias)	Condição	
	Inteiro (I)	Descabeçado (D)
1º	11,37 ^{a/x}	10,38 ^{a/x}
4º	14,23 ^{a/x}	14,75 ^{a/x}
8º	24,06 ^{b/x}	22,16 ^{b/x}
12º	30,35 ^{c/y}	24,6 ^{b/x}

*Valores seguidos por letras diferentes na mesma linha (a, b,c...) e valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna (x, y, z...) diferem entre si estatisticamente a 5% pelo teste Tukey

Pela Figura 13, observa-se que em todos os tratamentos houve aumento dos valores de BNVT ao longo do armazenamento. Os tratamentos C e o P foram os primeiros a apresentar ganhos significativos de BNVT, sendo que o tratamento P atingiu o limite da legislação antes do que o C, estando inapto para o consumo no 8º dia. Os menores incrementos de BNVT se deram nos tratamentos S1, S2, H1 e H2, podendo demonstrar o controle dos antimelanóticos para este índice de qualidade, embora não tenham diferido, estatisticamente, dos demais tratamentos. A comparação estatística das médias encontra-se no Anexo A.

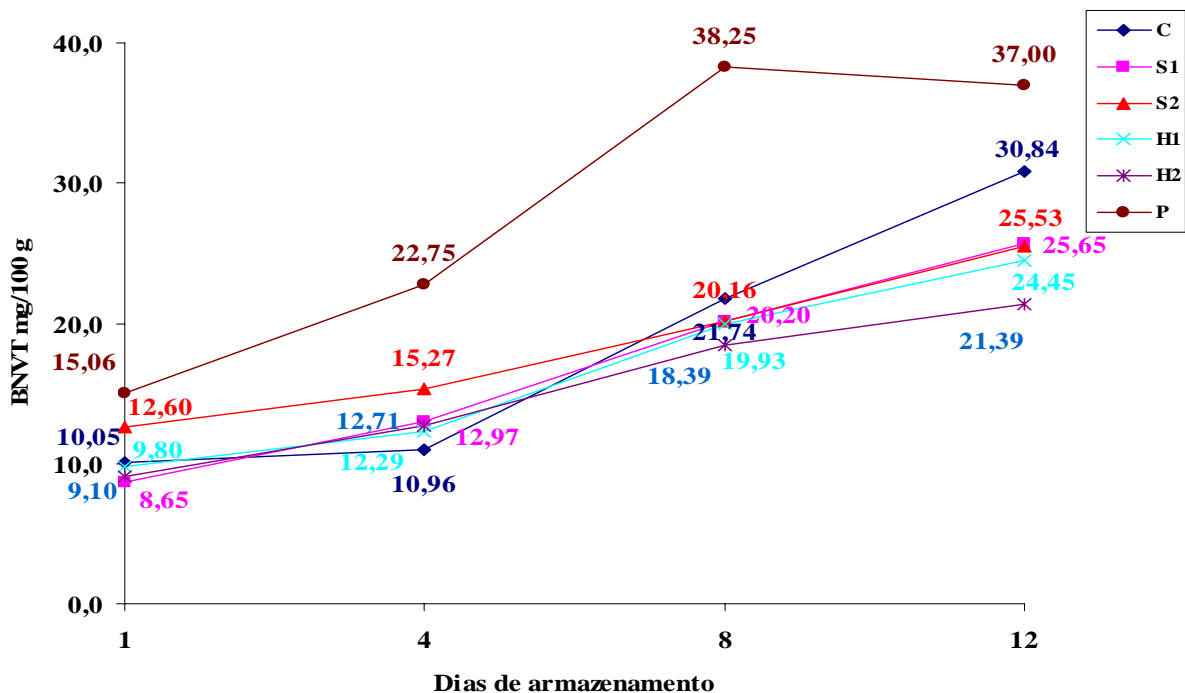


Figura 13 - BNVT (mg N/100 g) em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento

Os valores de BNVT encontrados na literatura são controversos. Draetta et al. (1986), observaram que os valores de BNVT variam em função dos procedimentos de despesca. Os autores analisaram duas situações para os camarões da espécie *Xyphopenaeus kroyeri* mantidos inteiros em gelo; na primeira foram despescados somente camarões desta espécie; na segunda foram coletados *Xyphopenaeus kroyeri* e *Hymnopenaeus mulleri*, ocorrendo o processo de separação manual. Os valores iniciais de BNVT foram 6,4 e 28,15 mg N/100 g, para a primeira e a segunda situação, respectivamente. Sendo que até o 6º dia de armazenamento ocorreram ligeiras variações, diminuindo na primeira situação (4,52 mg N/100 g) e aumentando na segunda (33,14 mg N/100 g). Huidobro; López-Caballero e Mendes (2002), não observaram diferença significativa entre o 2º (18 mg N/100 g) e 4º dia (19,87 mg N/100 g) de armazenagem em gelo para o camarão-rosa (*Parapenaeus longirostris*). Guimarães-Lopes (2006) encontrou em camarão-branco-do-pacífico (*Litopenaeus vannamei*), armazenado sob refrigeração (5°C), valores de 19,99 e 80,84 mg N/100 g do 1º ao 7º dia de armazenamento. Mayer (2000) observou valores de 34,01 e 42,26 mg N/100 g em camarão-rosa (*Penaeus brasiliensis* e *P.paulensis*), sob refrigeração (4°C), no 1º e 2º dias de armazenamento, respectivamente.

Pela revisão de literatura é possível estabelecer que camarão armazenado em contato direto com o gelo tem o teor de BNVT estagnado ou diminuído, o que pode ser relacionado com a lixiviação deste composto pela água de degelo; e o camarão sem contato direto com gelo tem os teores de BNVT aumentados. Segundo Kirshinik e Viegas (2004), quando o camarão é estocado, sem contato direto com gelo, o aumento de BNVT é constante devido à ausência de perdas por lixiviação, controladas pela embalagem.

Para Rodríguez-Jérez et al. (2007) as determinações de BNVT e TMA não conseguem aferir deterioração para todas as espécies de pescado. Para os autores estes testes, deveriam ser utilizados com reservas para avaliação do pescado próximo ao limite de sua aceitabilidade, não sendo possível considerar esta análise como indicadora de frescor e sim de deterioração. Pelo contrário, Ruiz-Capillas e Moral (2001) encontraram boa correlação (0,99) entre os níveis de BNVT e TMA em *Merluccius merluccius* L. aconselhando estes índices para avaliação da qualidade de pescado.

O BNVT tem sido utilizado para estimar objetivamente a qualidade do pescado. A produção de BNVT durante a estocagem do pescado é resultante da ação de enzimas dos tecidos e da atividade microbológica. Alterações bioquímicas, como o aumento do BNVT, devido à

degradação por microrganismos e ação de enzimas tissulares, promovem a elevação do pH muscular (KIRSCHNIK; VIEGAS, 2004). Segundo Jesus; Lessi e Tenuta-Filho (2001), são esperados contagens microbianas e teores de BNVT diretamente proporcionais.

2.2.2.1.2 TMA

A TMA é um composto volátil que se encontra em pequena quantidade em pescado fresco. Após a morte do animal, o óxido de trimetilamina - OTMA pode ser convertido a TMA por ação de enzimas redutases produzidas por bactérias. Os resultados para TMA e a análise de variância para este componente estão apresentados nas Tabelas 5 e 6 e na Figura 14.

Tabela 5 - TMA (mg N/100 g) em camarões inteiros e descabeçados submetidos aos tratamentos com antimelanóticos

Tratamento	Condição	
	Inteiro (I)	Descabeçado (D)
C	0,71 ^{a/x}	0,56 ^{a/x}
S1	0,72 ^{a/x}	0,56 ^{a/x}
S2	1 ^{a/x}	0,7 ^{a/x}
H1	0,65 ^{ab/x}	0,44 ^{a/x}
H2	0,54 ^{b/x}	0,46 ^{a/x}
P	0,77 ^{ab/x}	1,48 ^{b/y}

*Valores seguidos por letras diferentes na mesma linha (a, b, c...) e valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna (x, y, z...) diferem entre si estatisticamente a 5% pelo teste Tukey

De acordo com a Tabela 5, o tratamento com diferença estatística foi o P descabeçado que atinge um valor de 1,48 mg N/100 g de camarão. Este valor de TMA, assim como foi discutido para BNVT, provavelmente, deve-se à excessiva manipulação, temperatura de abuso e condições precárias de higiene, deste tratamento. Nos tratamentos realizados sob condições controladas, os camarões inteiros apresentam médias maiores que as dos camarões descabeçados, provavelmente, pela presença das enzimas e vísceras. Os tratamentos que tiveram a menor formação de TMA e, conseqüentemente, menor deterioração foram o H2 inteiro e os descabeçados, exceto o P.

Tabela 6 - Análise de variância para TMA em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos

FV	GL	SQ	QM	F	P
Blocos	2	0,53	0,26	4,42	0,01**
Condição (C)	1	0,05	0,05	0,78	0,39 ^{ns}
Tratamento (T)	5	6,58	1,32	22,15	<0,01**
C x T	5	4,15	0,83	13,99	<0,01**
Resíduo a	22	1,31	0,06		
Parcelas	35	12,61	0,36		
Dias de armazenamento (A)	3	4,71	1,57	32,51	<0,01**
A x C	3	0,06	0,02	0,42	0,74 ^{ns}
A x T	15	1,59	0,11	2,19	0,01**
A x C x T	15	0,36	0,02	0,5	0,93 ^{ns}
Resíduo b	72	3,48	0,05		
Total	143	22,81			
CV	30,73				

ns = Não significativo pelo teste Fisher (F), a 5% de probabilidade; ** = significativo pelo teste F, a 1% de probabilidade

Observa-se na Figura 14 e nos Anexos B e C que os menores teores foram obtidos nos tratamentos H1 e H2, mostrando o melhor desempenho do 4-hexylresorcinol em relação ao metabissulfito, também no armazenamento. O aumento dos valores de TMA são significativos nos tratamentos C, S1 e H1 a partir do 12º dia, e para o tratamento P no 8º dia, atingindo 1,53 mg N/100 g no 12º dia de armazenamento. Observa-se um valor inicial mais elevado para o tratamento S2 (0,87 mg N/100 g), porém este valor mantém-se estável. Este fato corrobora o observado por Aubourg et al. (2007), em lagostas *Nephrops norvegicus*, onde a adição de metabissulfito de sódio controlou a formação de TMA. Para Fieger e Friloux (1954), a deterioração torna-se evidente quando o conteúdo de TMA em camarão, armazenado em gelo, atinge 1,5 mg N/100 gramas. Países como Japão e Austrália adotam como limite de TMA, em pescado, o valor de 5 mg N/100 g (JAY, 1994). Mendes et al. (2005) sugerem como aceitáveis para o consumo de camarão (*Parapenaeus longirostris*) níveis de TMA iguais ou inferiores a 11 mg N/100 gramas. Pela legislação brasileira o teor de TMA deve estar abaixo ou igual a 4 mg N/100 g (BRASIL, 1952). Com exceção do 12º dia do tratamento P, o camarão do presente estudo seria considerado aceitável por todos estes autores durante o período de armazenamento.

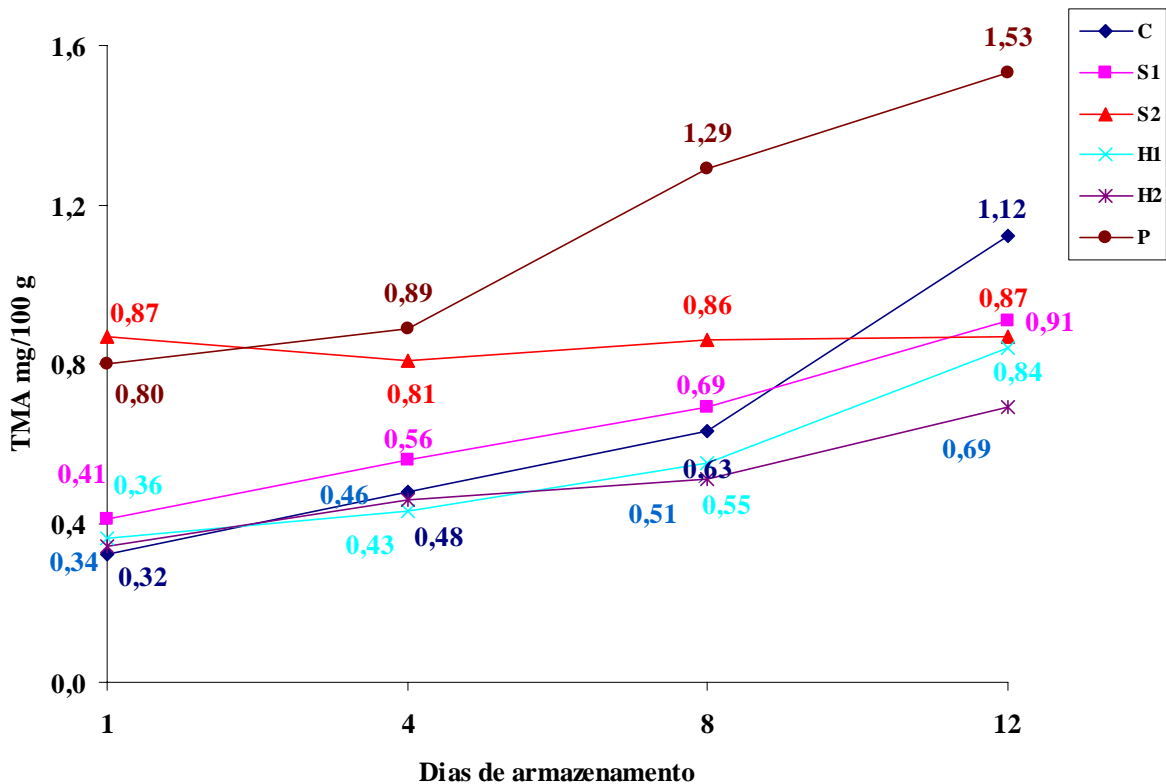


Figura 14 - TMA (mg N/100 g) em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento

Guimarães-Lopes (2006) encontrou em camarão-branco-do-pacífico (*Litopenaeus vannamei*), armazenado sob refrigeração (5°C), valores de TMA de 4 e 12,85 mg N/100 g, no 1° e 7° dia de armazenamento, respectivamente. Draetta et al. (1986) verificaram em camarões *Xyphopenaeus kroyeri*, mantidos no gelo, valor inicial de 2,21 mg N/100 g, sendo reduzido para 0,35 mg N/100 g no 4° dia e no 12° dia atingindo 4,74 mg N/100 gramas. No 6° dia, os autores detectaram maus odores e alterações nos tecidos. Após 4 dias de armazenamento refrigerado, em gelo, Huidobro; López-Caballero e Mendes (2002), verificaram uma diminuição do valor de TMAO de 148 para 129 mg N/100 g e para TMA, um aumento de 0,47 para 2,91 mg N/100 gramas. A variação de resultados entre os autores pode ser resultado de diferenças entre as espécies e procedências da amostragem, à qual se acrescentam a forma de estocagem e a metodologia analítica de avaliação.

O TMA não é considerado um bom indicador de qualidade em camarão *Penaeus* devido à baixa concentração encontrada em camarão reconhecidamente deteriorado (CHANG et al., 1983). A baixa formação de TMA em camarão pode ser devido ao baixo teor de OTMA característicos

dos crustáceos, que tem como maior componente nitrogenado não protéico os aminoácidos naturalmente livres ou liberados por proteólises enzimáticas e bacterianas. Os produtos resultantes do metabolismo dos aminoácidos são amina, aldeídos, mercaptanas e ácidos graxos de cadeia curta, que resultam em odores pútridos indesejados (SIKORSKI, 1990). Também pode ser devido à formação de outros compostos resultantes da oxidação do OTMA como dimetilamina – DMA e formaldeído. Cintra et al. (1999) observaram em camarão *Penaeus schimitti*, tratado com 2% de metabissulfito de sódio por 10 min, a alta formação de DMA e formaldeído, sendo que o teor de TMA permaneceu constante, em torno de 0,52 mg N/100 g durante 50 dias de armazenamento congelado e reduziu no armazenamento em gelo, por 48 h, de 0,71 para 0,25 mg N/100 g de camarão.

2.2.2.1.3 NNP

O NNP contribui na formação do aroma dos alimentos marinhos e é o primeiro composto, modificado ou utilizado, por enzimas endógenas e microrganismos, sendo responsável pela perda gradual de frescor e evidências de decomposição em pescado (CONTRERAS-GUSMÁN, 1982). A análise de variância para NNP e os resultados para este componente estão apresentados nas Tabelas 7, 8 e 9.

Tabela 7 - Análise de variância para NNP em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos

FV	GL	SQ	QM	F	P
Blocos	2	791699,85	395849,92	22,55	<0,01**
Condição (C)	1	3565346,45	3565346,45	203,08	<0,01**
Tratamento (T)	5	336064,51	67212,9	3,83	<0,01**
C x T	5	82655,36	16531,07	0,94	0,47 ^{ns}
Resíduo a	22	386244,11	17556,55		
Parcelas	35	5162010,27	147486,01		
Dias de armazenamento (A)	3	1085595,83	361865,28	15,04	<0,01**
A x C	3	259651,7	86550,57	3,6	0,02*
A x T	15	55386,84	3692,46	0,15	1 ^{ns}
A x C x T	15	33697,96	2246,53	0,09	1 ^{ns}
Resíduo b	72	1732855,94	24067,44		
Total	143	8.329.198,52			
CV	38,22				

ns = Não significativo pelo teste Fisher (F), a 5% de probabilidade; * = significativo pelo teste F, a 5% de probabilidade; ** = significativo pelo teste F, a 1% de probabilidade

O tratamento com diferença significativa foi o tratamento P (Tabelas 8). Este valor reduzido pode ser atribuído à lixiviação do NNP, pois, como explicado anteriormente, estes camarões ficaram imersos em uma solução composta de água, gelo e sulfito até serem comercializados ou expostos à venda.

Tabela 8 - NNP (mg N/100 g) em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos

Tratamento	C	S1	S2	H1	H2	P
Média	452,73 ^a	417,15 ^a	418,23 ^{ab}	428,09 ^{ab}	417,74 ^{ab}	301,51 ^b

*Valores seguidos por letras diferentes diferem entre si estatisticamente a 5% pelo teste Tukey

De acordo com a Tabela 9, os valores médios de NNP encontrados para o camarão inteiro foram superiores ao do camarão descabeçado e com significância estatística. Foi observada redução do NNP ao longo do armazenamento, no entanto, estatisticamente significativa, apenas para o camarão descabeçado a partir do 8º dia. Contreras-Gusmán (1994) reportou teor inicial de 690 mg N/100 g; este valor pode ser equiparado ao encontrado na presente pesquisa para os camarões inteiros na primeira metade do armazenamento. Draetta et al. (1986) constataram em camarões *Xyphopenaeus kroyeri* inteiros e mantidos no gelo, valores iniciais de NNP de 860 mg N/100 g e ao final de 12 dias, de 310 mg N/100 g. Joseph; Perigreen e Iyer (1998) relataram uma diminuição menos acentuada do teor de NNP em *Penaeus indicus* sob condições semelhantes, onde no 2º dia obtiveram 671 mg N/100 g e no 15º dia 525 mg N/100 gramas. A redução foi atribuída, nas duas pesquisas, à lixiviação dos compostos nitrogenados resultantes da hidrólise de proteínas.

Tabela 9 - NNP (mg N/100 g) em camarões inteiros e descabeçados, durante o armazenamento

Armazenamento (dias)	Condição	
	Inteiro (I)	Descabeçado (D)
1º	745,84 ^{a/x}	311,24 ^{a/y}
4º	624,09 ^{a/x}	270,02 ^{a/y}
8º	444,6 ^{a/x}	214,43 ^{b/y}
12º	438,51 ^{a/x}	198,53 ^{b/y}

*Valores seguidos por letras diferentes na mesma linha (a, b, c...) e valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna (x, y, z...) diferem entre si estatisticamente a 5% pelo teste Tukey

Guimarães-Lopes (2006) observou aumento significativo do NNP ao longo do armazenamento sob refrigeração (5°C) do camarão-branco-do-pacífico (*Litopenaeus vannamei*). O mesmo foi observado por Kirschnik e Viegas (2004) em camarão de água doce

(*Macrobrachium rosenbergii*), sendo 502,45 mg N/100 g e 629,94 mg N/100 g, no 1º dia e no 10º dia de armazenamento, respectivamente. O aumento de alguns metabólitos provenientes do NNP permite acompanhar e interpretar os processos deteriorativos “post-mortem” (CONTRERAS-GUSMÁN, 1982). No entanto, os valores observados na Tabela 9, não corroboram os dados desses autores, sendo detectadas reduções durante o armazenamento.

2.2.2.1.4 pH

Os resultados para pH e a análise de variância para este componente estão apresentados nas Tabelas 10 e 11 e na Figura 15. Observa-se pela Tabela 10 que o camarão descabeçado apresenta pH superior ao do camarão inteiro, porém com diferença estatística apenas no 8º dia. A partir do 4º dia o valor de pH torna-se significativamente maior que em seu estado inicial; sendo progressivo no decorrer do armazenamento.

Tabela 10 - pH em camarões inteiros e descabeçados, durante o armazenamento

Armazenamento (dias)	Condição	
	Inteiro (I)	Descabeçado (D)
1º	7,63 ^{a/x}	7,77 ^{a/y}
4º	8,03 ^{b/x}	8,12 ^{b/x}
8º	8,1 ^{b/x}	8,26 ^{c/y}
12º	8,28 ^{c/x}	8,36 ^{c/x}

*Valores seguidos por letras diferentes na mesma linha (a, b, c...) e valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna (x, y, z...) diferem entre si estatisticamente a 5% pelo teste Tukey

Apenas o tratamento P apresentou diferença em relação aos demais tratamentos, com valor inicial e final de 7,97 e 8,48, respectivamente (Figura 15). A comparação estatística das médias encontra-se no Anexo D. De acordo com a legislação brasileira o pH de pescado deve ser inferior ou igual a 6,8 na superfície e inferior ou igual a 6,5 no interior da carne (BRASIL, 1952). Mendes et al. (2005) consideram aceitáveis, do ponto de vista sensorial, para camarões *Parapenaeus longirostris*, pH igual ou inferior a 7,9. Os valores aqui obtidos estão acima do indicado pela legislação brasileira, e segundo Mendes et al. (2005), todos os tratamentos seriam rejeitados no 4º dia de armazenamento. Os valores de pH encontrados para camarão são geralmente mais altos do que para os demais tipos de pescado. Huidobro; López-Caballero e Mendes (2002) encontraram em camarão-rosa (*Parapenaeus longirostris*) após 4 h de estocagem refrigerada o valor de pH de 6,8-6,9. Luzia (2000) observou valores médios de pH de 7,3 em

camarão sete-barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*). Draetta et al. (1986) em camarões da mesma espécie, mantidos no gelo, observaram valores iniciais de 7,14 e, ao final de 12 dias, de 8,09.

Tabela 11 - Análise de variância para pH em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos

FV	GL	SQ	QM	F	P
Blocos	2	0,37	0,19	11,46	<0,01**
Condição (C)	1	0,51	0,51	31,78	<0,01**
Tratamento (T)	5	1,19	0,24	14,8	<0,01**
C x T	5	0,02	0	0,29	0,91 ^{ns}
Resíduo a	22	0,36	0,02		
Parcelas	35	2,45	0,07		
Dias de armazenamento (A)	3	7,65	2,55	240,02	<0,01**
A x C	3	0,05	0,02	1,57	0,2 ^{ns}
A x T	15	0,16	0,01	1	0,46 ^{ns}
A x C x T	15	0,07	0	0,44	0,96 ^{ns}
Resíduo b	72	0,76	0,01		
Total	143	11,14			
CV	1,27				

ns = Não significativo pelo teste Fisher (F), a 5% de probabilidade; ** = significativo pelo teste F, a 1% de probabilidade

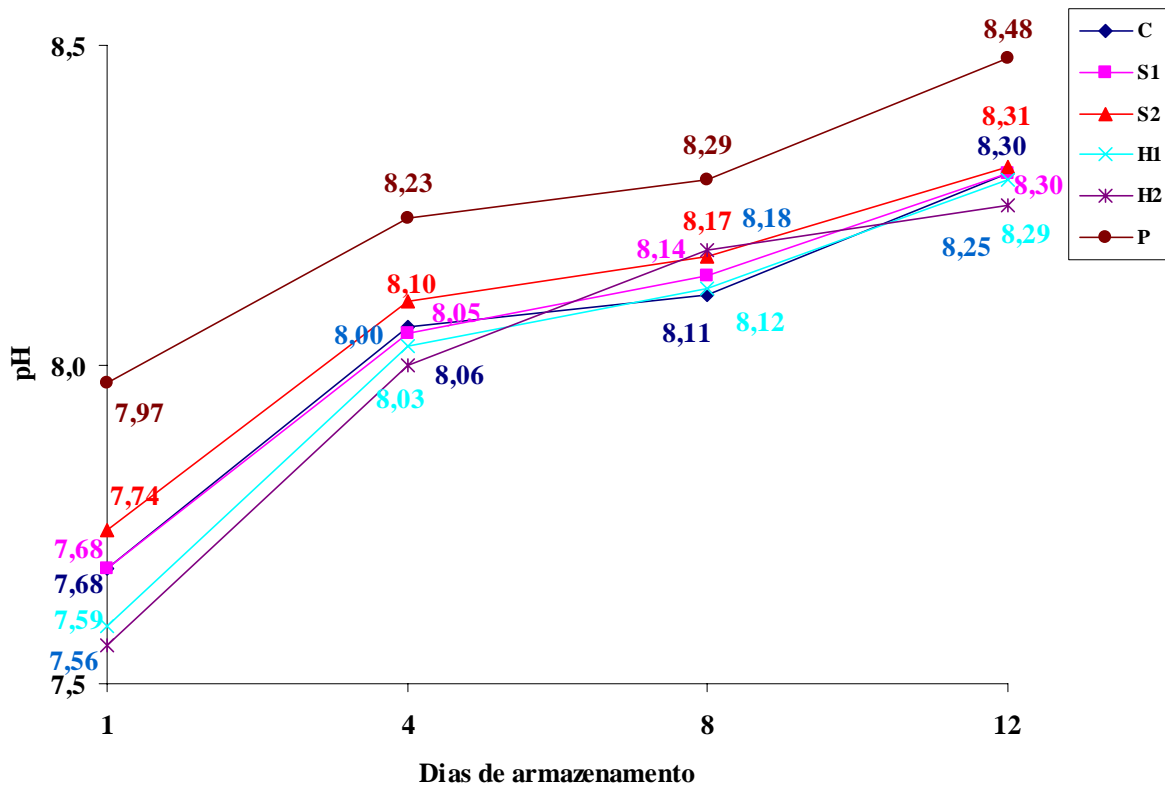


Figura 15 - pH em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento

A queda de pH em pescado é rápida, se comparada com carne bovina, pois a reserva de glicogênio é pequena e depende, entre outras coisas, das condições de pesca e da resistência do pescado durante o processo de captura (KAI; MORAIS, 1988; OGAWA; MAIA, 1999). Os resultados obtidos corroboram os relatados por Kirshnik e Viegas (2004), onde a elevação do pH muscular é acompanhada pelo aumento do BNVT. O aumento do pH resulta da utilização das substâncias nitrogenadas não protéicas, por exemplo, BNVT, aminoácidos livres, ácido úrico e uréia, dependendo da espécie (FRANCO; LANDGRAF, 1996).

Segundo Ogawa e Maia (1999), o pH é um índice pouco confiável para avaliar o estado de frescor ou início de deterioração em pescado, pois este índice é variável entre as diferentes espécies e apresenta ciclos de flutuação durante a estocagem refrigerada.

Apesar dos vários estudos que existem a respeito de determinação de qualidade por índices físico-químicos em pescado, não existe uma resposta que seja satisfatória para determinar frescor em pescado. Também não existe concordância entre os autores de qual seria uma provável principal alteração ocorrida durante o processo de deterioração.

2.2.2.2 Análises microbiológicas

2.2.2.2.1 Estafilococos coagulase positiva e *Salmonella*

Em todos os tratamentos e lotes o resultado foi menor que log 2 UFC/g para a análise de estafilococos coagulase positiva e ausência em 50 g para a análise de *Salmonella*. Estes resultados estão de acordo com os limites máximos permitidos pela legislação (Estafilococos coagulase positiva, log 3 UFC/g; *Salmonella* sp, ausência em 25 g) (BRASIL, 2001); e corroboram dados da literatura (CUNHA NETO; MAIA da SILVA; STAMFORD, 2002; MENDES et al. 2002), onde estes microrganismos patogênicos são encontrados quando existe deficiência de manipulação, como alta temperatura e falta de higiene, fato não constatado para os camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos.

2.2.2.2.2 Coliformes a 45°C e totais

A população de coliformes a 45°C manteve-se constante durante o armazenamento. A presença destes microrganismos indica condições inadequadas de manipulação ou contaminação de origem fecal (TÔRRES, 2004). A população de coliformes totais também se manteve constante durante o armazenamento, e em níveis controlados, indicando uma boa qualidade da matéria-prima e boas condições de manipulação e armazenamento (Tabela 12).

Tabela 12 - Evolução da população de coliformes a 45°C e totais em camarões inteiros e descabeçados submetidos aos tratamentos com antimelanóticos

Tratamentos	Dia	maio		junho		agosto	
		Coliformes Totais	Coliformes a 45°C	Coliformes Totais	Coliformes a 45°C	Coliformes Totais	Coliformes a 45°C
		NMP/g					
IC	1°	<0,3	<0,3	0,3	1,5	46	7,5
	4°	<0,3	<0,3	0,4	<0,3	9,3	2,3
	8°	<0,3	<0,3	0,9	0,9	<0,3	<0,3
	12°	<0,3	<0,3	<0,3	0,9	<0,3	<0,3
IS1	1°	1,5	2,30	0,4	2,3	0,9	0,9
	4°	<0,3	<0,3	0,4	<0,3	<0,3	0,4
	8°	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	12°	<0,3	<0,3	<0,3	0,4	<0,3	<0,3
IS2	1°	9,3	4,3	<0,3	0,3	24	2,3
	4°	<0,3	<0,3	<0,3	0,4	2,1	0,7
	8°	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	4,3	2,3
	12°	<0,3	0,4	<0,3	0,7	2,3	0,9
IH1	1°	4,3	24	0,9	0,9	0,9	0,9
	4°	0,3	0,3	1,5	0,4	0,4	0,9
	8°	<0,3	0,7	0,9	24	<0,3	<0,3
	12°	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
IH2	1°	0,4	0,4	<0,3	0,4	1,1	1,1
	4°	<0,3	<0,3	1,5	0,9	1,5	9,3
	8°	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,4
	12°	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
IP	1°	46	0,9	0,4	0,4	0,9	1,5
	4°	<0,3	<0,3	2,3	4,3	4,3	1,5
	8°	<0,3	<0,3	2	28	0,9	2,3
	12°	0,9	0,4	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
DC	1°	4,3	<0,3	<0,3	0,4	0,9	1,5
	4°	<0,3	0,4	0,9	<0,3	<0,3	0,4
	8°	<0,3	<0,3	0,4	0,4	<0,3	<0,3
	12°	<0,3	<0,3	<0,3	0,4	<0,3	<0,3
DS1	1°	<0,3	<0,3	2,3	0,9	2,8	4,3
	4°	<0,3	<0,3	0,4	0,9	2,3	0,9
	8°	<0,3	<0,3	0,3	0,7	0,9	3,9
	12°	<0,3	<0,3	<0,3	0,4	0,4	0,4
DS2	1°	7,5	0,9	<0,3	0,4	0,4	0,4
	4°	<0,3	<0,3	0,3	0,9	2,3	2,3
	8°	<0,3	<0,3	0,4	0,9	0,4	0,7
	12°	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,4
DH1	1°	2,3	0,4	0,9	<0,3	1,5	0,9
	4°	0,7	2,9	1,4	<0,3	0,9	0,9
	8°	<0,3	<0,3	<0,3	0,9	0,9	0,9
	12°	15	0,4	<0,3	<0,3	<0,3	0,4
DH2	1°	0,9	0,4	<0,3	<0,3	0,9	0,9
	4°	0,4	0,9	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	8°	<0,3	<0,3	<0,3	1,5	<0,3	0,4
	12°	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
DP	1°	21	0,9	0,4	<0,3	21	1,1
	4°	15	2,1	0,4	<0,3	0,4	<0,3
	8°	0,3	<0,3	1,5	2	0,9	0,4
	12°	<0,3	<0,3	0,4	<0,3	0,3	<0,3

Inteiro controle - IC; inteiro metabissulfito de sódio 1,25% - IS1; inteiro metabissulfito de sódio 2,50% - IS2; inteiro 4-hexylresorcinol 0,01% - IH1; inteiro 4-hexylresorcinol 0,1% - IH2; inteiro metabissulfito em pó - IP; descabeçado controle - DC; descabeçado metabissulfito de sódio 1,25% - DS1; descabeçado metabissulfito de sódio 2,50% - DS2; descabeçado 4-hexylresorcinol 0,01% - DH1; descabeçado 4-hexylresorcinol 0,1% - DH2; descabeçado metabissulfito em pó - DP

2.2.2.2.3 Microrganismos mesófilos e psicrotróficos

2.2.2.2.3.1 Contagem de mesófilos

Os resultados para estes microrganismos estão apresentados na Figura 16, na Tabela 13 e nos Anexos E e F. A condição, inteira ou sem o cefalotórax, não interferiu na população de microrganismos mesófilos do camarão (Tabela 13).

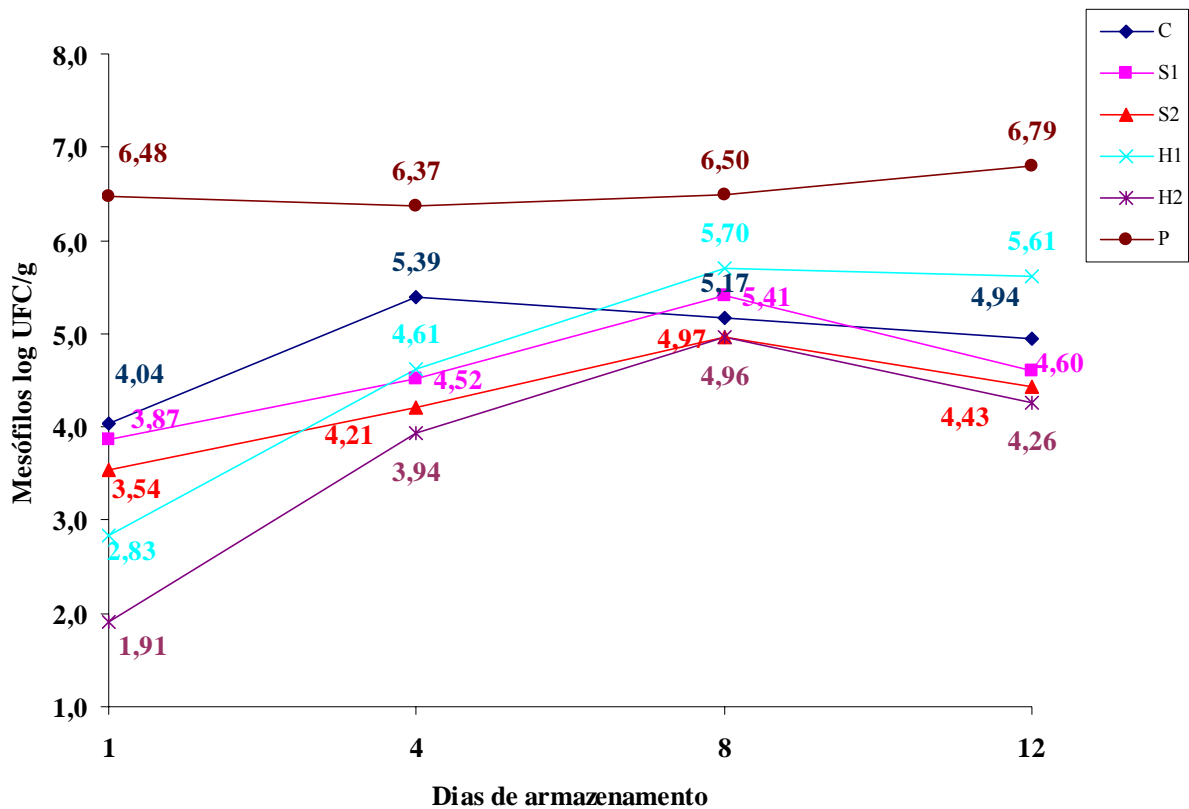


Figura 16 - Microrganismos mesófilos (log UFC/g) em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento

Na Figura 16, observam-se contagens iniciais baixas permanecendo estáveis durante o armazenamento, com exceção do tratamento P, que no 1º dia diferencia-se em 2 ciclos logarítmicos do restante dos tratamentos, sendo esta diferença reduzida ao longo do armazenamento. Embora os tratamentos não apresentem diferença estatística, observa-se uma menor população inicial nos tratamentos com antimelanóticos em relação ao controle, neste caso,

pode ser atribuído ao efeito antimicrobiano associado a esses conservantes (GÓES et al., 2006; MONTERO; LÓPEZ-CABALLERO; PERÉZ-MATEO, 2001). Os tratamentos com 4-hexylresorcinol são mais efetivos, inicialmente, no controle microbiano, com diferença de 1 ou 2 ciclos logarítmicos em relação aos tratamentos com metabissulfito. Porém, nos tratamentos com metabissulfito a população mantém-se constante com um aumento discreto, e no tratamento com 4-hexylresorcinol há proliferação acentuada de microrganismos mesófilos ao longo do armazenamento, com aumento de aproximadamente 2 ciclos logarítmicos.

Tabela 13 - Análise de variância da população de mesófilos em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos

FV	GL	SQ	QM	F	P
Blocos	2	50,27	25,13	14,93	0,02*
Condição (C)	1	0,13	0,13	0,07	0,79 ^{ns}
Tratamento (T)	5	86,91	17,38	10,32	<0,01**
C x T	5	8,90	1,78	1,06	0,41 ^{ns}
Resíduo a	22	37,04	1,68		
Parcelas	35	183,24	5,24		
Dias de armazenamento (A)	3	44,94	14,98	9,06	<0,01**
A x C	3	3,22	1,07	0,64	0,59 ^{ns}
A x T	15	20,07	1,34	0,79	0,68 ^{ns}
A x C x T	15	10,22	0,68	0,40	0,97 ^{ns}
Resíduo b	59	97,51	1,65		
Total	130	338,63			
CV		26,81			

ns = Não significativo pelo teste Fisher (F), a 5% de probabilidade; ** = significativo pelo teste F, a 1% de probabilidade

Draetta et al. (1986) observaram contagens relativamente elevadas de microrganismos mesófilos no início da estocagem, de log 5,41 UFC/g. Observaram evolução gradativa durante a estocagem, acentuando-se após o 4º dia, quando atingiram log 7,43 UFC/g. Guimarães-Lopes (2006) encontrou população de mesófilos em camarão-branco-do-pacífico (*Litopenaeus vannamei*), sob refrigeração (5°C), de 4 log UFC/g e 9 log UFC/g, no 1º e 7º dia de armazenamento, respectivamente. Mayer (2000) observou em camarão-rosa (*Penaeus brasiliensis* e *P. paulensis*), refrigerado (5°C), população inicial de microrganismos mesófilos de 4,92 log UFC/grama. Segundo Franco e Landgraf (1996), nas temperaturas de refrigeração inferiores a 10°C, estes microrganismos não se desenvolvem, devendo ser este o motivo pelo qual a população desse microrganismo manteve-se constante durante a pesquisa.

2.2.2.2.3.2 Contagem de psicrotróficos

Os resultados para este microrganismo estão apresentados na Figura 17, na Tabela 14 e nos Anexos E e G. A condição, inteira ou sem o cefalotórax, não interferiu na população de microrganismos mesófilos do camarão (Tabela 14). Observa-se na Figura 17, uma contagem elevada de microrganismos psicrotróficos em todos os tratamentos, apresentando aumento do 1º para o 4º dia e depois a população torna-se constante. Este fato pode estar relacionado ao decréscimo de NNP observado, onde estes compostos são transformados, por estas bactérias, em BNVT, TMA, amônia e outros. O tratamento P descabeçado apresentou diferença estatística, com 1 a 2 ciclos logarítmicos em relação aos demais, evidenciando a deficiência na manipulação deste tratamento.

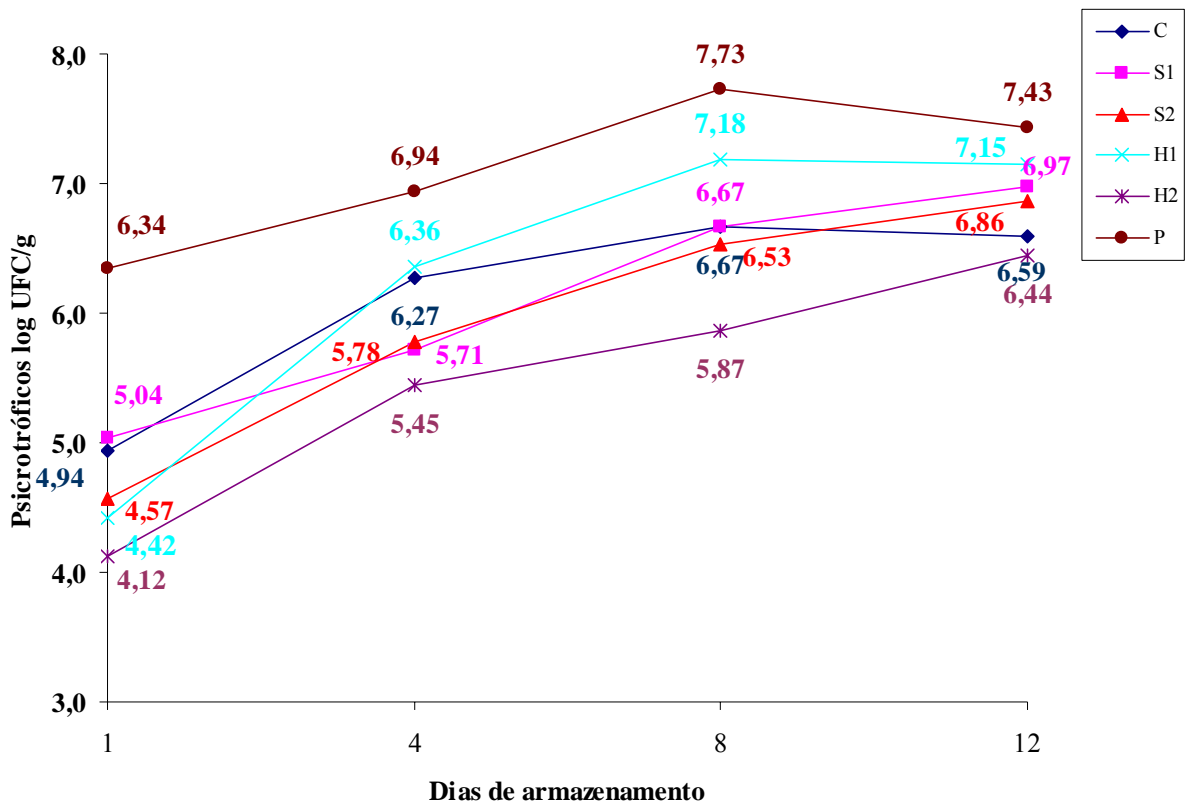


Figura 17 - Microrganismos psicrotróficos (log UFC/g) em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento

Kirschink e Viegas (2004) encontraram em camarão de água doce (*Macrobrachium rosenbergii*) população de psicrotróficos de 1,44 log UFC/g e 3,52 log UFC/g, no 1º e 10º dias de

armazenamento, em contato com gelo, respectivamente. Leitão e Rios (2000) encontraram na mesma espécie e período, sob refrigeração (5°C), população de 5,2 log UFC/g e 8 log UFC/g. Draetta et al. (1986) observaram contagens semelhantes em camarão *Xyphopenaeus kroyeri* no início do armazenamento, de log 5,18 UFC/g, porém, no 4º dia, a população era de log 7,84 UFC/gramas. Mayer (2000) observou em camarão-rosa (*Penaeus brasiliensis* e *P. paulensis*), refrigerado (5°C), uma população inicial de 7,09 log UFC/gramas. Segundo Franco e Landgraf (1996), o desenvolvimento microbiano contribui para acelerar as alterações do pescado durante o armazenamento, sendo favorecido pelo pH próximo da neutralidade.

Tabela 14 - Análise de variância da população de psicrotróficos em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos

FV	GL	SQ	QM	F	P
Blocos	2	8,04	4,02	10,52	<0,01**
Condição (C)	1	0,71	0,71	0,79	0,38 ^{ns}
Tratamento (T)	5	33,88	6,78	7,55	<0,01**
C x T	5	0,91	0,18	0,2	0,96 ^{ns}
Resíduo a	22	19,76	0,9		
Parcelas					
Dias de armazenamento (A)	3	87,45	29,15	76,27	<0,01**
A x C	3	1,18	0,39	1,03	0,38 ^{ns}
A x T	15	8,1	0,54	1,41	0,17 ^{ns}
A x C x T	15	4,12	0,27	0,72	0,76 ^{ns}
Resíduo b	71	27,13			
Total	142	190,99			

CV

ns = Não significativo pelo teste Fisher (F), a 5% de probabilidade; ** = significativo pelo teste F, a 1% de probabilidade

Embora a legislação brasileira não estabeleça limites para microrganismos mesófilos e psicrotróficos, populações elevadas podem reduzir a vida útil do pescado (KIRSCHINK; VIEGAS, 2004). A International Commission on Microbiological Specification for Foods - ICMSF estabelece o limite de log 7 UFC/g para contagem padrão em placas de microrganismos aeróbios (ICMSF, 1998). O pescado recém-capturado apresenta uma microbiota natural composta principalmente de bactérias psicrófilas e psicrotróficas que vivem a temperaturas menores de 20°C, no entanto, os processos de deterioração não ocorrem até que estes microrganismos tenham se multiplicado em níveis capazes de produzir maus odores (VIEIRA, 2004). Por este motivo, sob condições de refrigeração, há o favorecimento da microbiota psicrotrófica em relação à mesófila, porém quanto mais baixa a temperatura, menor a velocidade de crescimento. Estas bactérias

utilizam para o seu desenvolvimento o NNP e, uma vez esgotado, as bactérias passam a atuar sobre as proteínas ocasionando alterações mais profundas, como o amolecimento do músculo e o aumento de concentração de compostos de odor nauseante (FRANCO; LANDGRAF, 1996). Foram percebidos odores amoniacais nos tratamentos C e P, a partir do 4º dia de armazenamento. Para os tratamentos S1, S2 e H2 os odores putrefatos ocorreram a partir do 8º dia. No 12º dia de armazenamento todos os tratamentos apresentaram odor característico de pescado em processo de deterioração.

Rea et al. (1998) observaram a redução de bactérias mesófilas nos primeiros dias, sendo similar em 3 concentrações de metabissulfito de potássio, 1,25%, 2,50% e 6,35%. A contagem de coliformes somente foi reduzida pela maior concentração de sulfito e durante os primeiros dias. Foi observado pouco efeito do sulfito em relação às bactérias psicrotróficas e enterococos. Para os autores o uso deste conservante, estende a vida útil de camarões e mesmo em baixa concentração (1,25%), causa um retardo inicial do crescimento bacteriano e nas mudanças de características organolépticas, sendo tão efetiva quanto a concentração de 6,35%. Sugerem, portanto, que os limites de sulfito permitidos pela lei italiana sejam reduzidos.

2.2.2.3 Análise de Melanose

Os resultados e a análise de variância de melanose estão apresentados na Tabela 15 e Figura 18. Nesta análise foram utilizados somente os tratamentos com condição inteira (I), pois as enzimas causadoras de melanose encontram-se no cefalotórax e com a retirada das cabeças este processo ocorre lentamente dificultando as medições concomitantes com os outros indicadores de frescor (McEVILY, IYENGAR; OTWELL, 1991; ROTLLANT et al, 2002).

No 1º dia de armazenamento observa-se que os tratamentos IC e IP têm nota em torno de 2 o que já representa um produto desvalorizado, a partir do 4º dia estes tratamentos tornaram-se inaceitáveis. Os tratamentos IS1 e IS2 apresentaram desenvolvimento de melanose estatisticamente semelhantes, não podendo ser atribuído melhor controle de melanose em função da dose de metabissulfito de sódio, sendo igualmente rejeitados no 6º dia. O tratamento IH1 controlou o desenvolvimento da melanose até o 8º dia. O tratamento IH2 foi o mais efetivo, controlando a melanose no período de armazenamento e inclusive conservando a cor inicial, até o 8º dia (nota 1,65) (Figura 18). A comparação estatística das médias encontra-se no Anexo H.

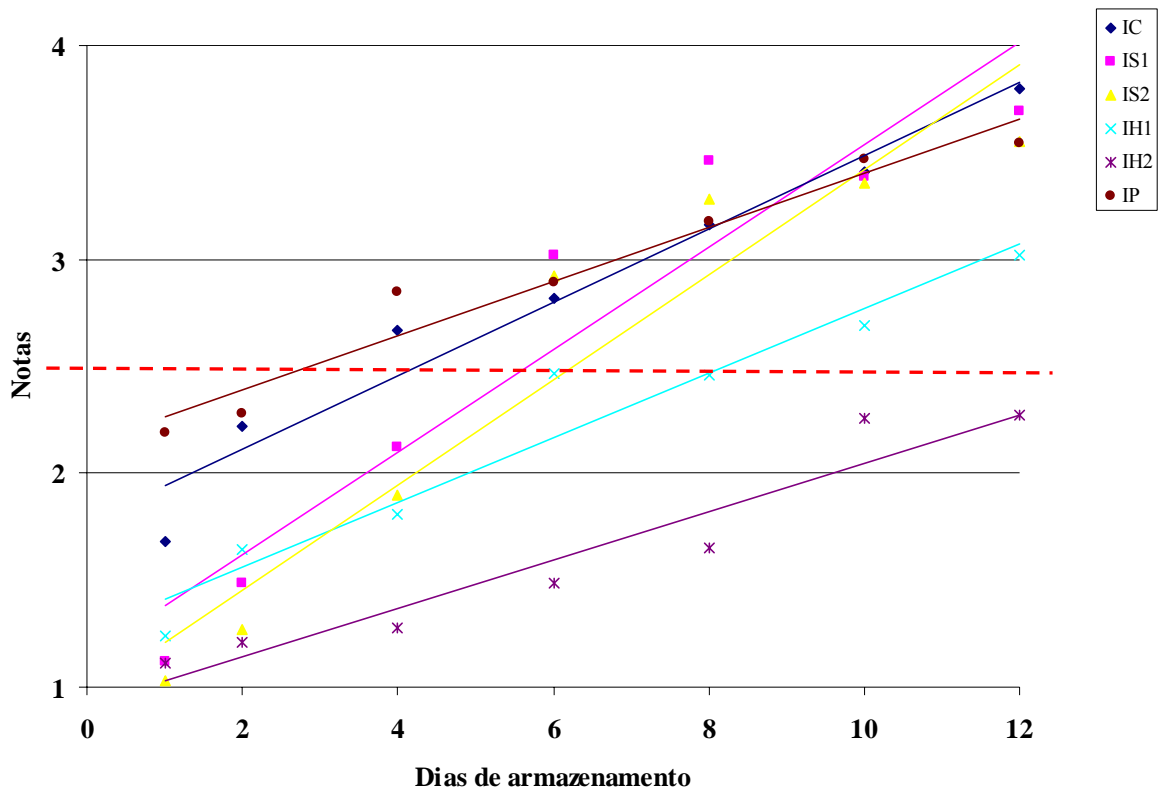


Figura 18 - Notas para estágios de melanose em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento

Tabela 15 - Análise de variância da melanose em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos

FV	GL	SQ	QM	F	P
Blocos	2	0,39	0,2	1,52	0,23 ^{ns}
Tratamento (T)	5	24,21	4,84	37,67	<0,01**
Dias de armazenamento (A)	6	57,07	9,51	74	<0,01**
T x A	30	7,89	0,26	2,05	<0,01**
Resíduo	82	10,54	0,13		
Total	125	100,1	0,8		
CV	14,71				

ns = Não significativo pelo teste Fisher (F), a 5% de probabilidade; ** = significativo pelo teste F, a 1% de probabilidade

A melanose em camarão é um processo rápido, provocando pigmentação em 1 a 4 dias após a captura, mesmo sob estocagem refrigerada, aparecendo antes que o produto seja prejudicial à saúde humana, caracterizando-se como uma perda organoléptica, que leva o consumidor a rejeitar o produto (MARTINEZ-ALVAREZ; MONTERO; GÓMEZ-GUILLÉN, 2005). É um processo bioquímico iniciado, em presença de oxigênio, pela ação de um complexo

enzimático endógeno do camarão, as polifenoloxidasas (PFO) (BARTOLO; BIRK, 1998; McEVILY; IYENGAR; OTWELL, 1991). A principal enzima deste complexo é a tirosinase (TAYLOR; HIGLEY; BUSH, 1986). As PFO catalisam a hidroxilação de O-dihidroxifenóis para benzoquinonas, estas por autooxidação reagem com uma variedade de compostos, tais como aminas e aminoácidos, e são polimerizadas dando origem a melaninas que são pigmentos escuros, insolúveis e de alto peso molecular (OTWELL; MARSHALL, 1986). A formação de melanina é favorecida pela presença de oxigênio, temperatura entre 10 e 50° C e pH entre 6,7 e 8 (KAI; MORAIS, 1988). Aubourg et al. (2007) encontraram que a dose de 0,5% de metabissulfito de sódio permite a extensão da vida útil de lagostas *Nephrops norvegicus*, armazenadas em gelo, por 5 dias. Rea et al. (1998) não observaram diferença na qualidade sensorial da mesma espécie, armazenada a 3°C, e tratada com 1,25, 2,5 e 6.45% de metabissulfito de potássio, até o 6º dia, a partir do qual mudanças foram percebidas. Verificaram que a razão de deterioração decresceu com o aumento da concentração do sulfito, fato observado na presente pesquisa, embora não significativo.

Muitos autores propuseram tempos de imersão em metabissulfito de sódio como eficazes. Segundo Ogawa et al. (2003), a concentração da solução de sulfito usada para tratamento dos camarões após despesca varia em torno de 6% e um tempo de imersão de 15 a 20 minutos. A solução é preparada, em geral, em tanques de 400 L contendo gelo e 24 kg de metabissulfito de sódio, onde é adicionado o camarão logo após despescado. É feita uma reposição de 3 kg de sulfito a cada reutilização da solução. No entanto, é necessária a adequação para que o camarão não tenha residual de sulfito superior à legislação brasileira. O sulfito residual em camarão será discutido posteriormente.

McEvily; Iyengar e Otwell (1991) compararam o efeito de doses de 4-hexylresorcinol com o metabissulfito de sódio (1,25%) em camarão *Penaeus aztecus* e *P. duorarum*. A concentração de 5 mg/kg de 4-hexylresorcinol foi comparável a concentração de 1,25% de sulfito, tendo ambas, reduzido a melanose em relação ao controle. As concentrações de 25 e 50 mg/kg preveniram a melanose por 12 dias. Os níveis residuais de 4-hexylresorcinol detectados na concentração de 50 mg/kg foram de 1 mg/kg, demonstrando sua aplicabilidade como substituto ao sulfito. Guandalini; Draisci e Macri (1998) detectaram o efeito inibidor de melanose pelo 4-hexylresorcinol, a concentração de 0,01% controlou a melanose por 7 dias em camarão *Parapenaeus longirostris*. Montero; Martínez-Alvarez e Gómez-Guillen (2004) observaram que

o controle da melanose por este conservante, na mesma espécie citada, é menos efetivo no outono e inverno e preconizaram uma concentração de 0,1% como efetiva para todas as estações do ano. Montero et al. (2006) demonstraram que a imersão desta espécie por 1 h em solução de concentração 0,01% preveniu a melanose por 4 dias e as concentrações de 0,1% e 0,5%, preveniram a melanose por 12 dias, sem distinção, porém verificaram que o residual deste conservante aumenta com o tempo de armazenamento. Para a concentração de 0,01% os residuais no 2º e 9º dia foram $2,73 \pm 1,84$ e $5,91 \pm 0,28$ mg/kg, respectivamente; e para 0,1% de $19,98 \pm 2,53$, no 2º dia e $67,16 \pm 17,63$, no 9º dia, sendo a concentração, em partes consideradas não comestíveis do camarão, 3 vezes maior do que estes valores mencionados, os quais foram determinados no músculo do camarão. No entanto, ao contrário do que ocorreu no músculo, a concentração nas partes não comestíveis reduziu com o tempo, sendo atribuído tal fato à lixiviação pela água de degelo.

De acordo com Iyengar; Bohmont e McEvily (1991) a quantidade máxima do aditivo que poderia ser consumido com segurança em uma base diária por toda a vida (IDA) seria de 0,11 mg/kg/dia. Portanto, a IDA para uma pessoa de 60 kg seria de 6,6 mg/dia. Tomando-se por base a pesquisa de Montero et al. (2006), uma porção de 200 mg de camarão tratado com 0,1% de 4-hexylresorcinol poderia resultar em uma ingestão de 13,4 mg deste conservante, resultando numa ingestão 103% superior a IDA.

O uso do 4-hexylresorcinol é permitido nos Estados Unidos, Canadá, Austrália e alguns países latino-americanos (MARTINEZ-ALVAREZ et al., 2007). Na diretiva 2006/52/CE do parlamento europeu, de 5 de julho de 2006, estabelece-se que o nível residual de 4-hexylresorcinol não deveria ultrapassar 2 mg/kg (UNIÃO EUROPÉIA, 2006). Na presente pesquisa não foi realizada a análise do residual de 4-hexylresorcinol por não ter sido encontrado, até o início da pesquisa, trabalhos que apontassem eventos toxicológicos resultantes do emprego desse conservante, como também limites brasileiros desse componente para camarões. Fatores como pH, salinidade, qualidade da água, temperaturas de despesca também deveriam ser controladas para a reprodutibilidade e confirmação dos resultados.

2.2.2.4 Análise instrumental para cor

Quanto menor o valor L* mais avançado o estágio de desenvolvimento da melanose. A Tabela 16 demonstra os valores médios de L encontrados nos tratamentos. Os resultados demonstram que o tratamento que melhor controlou o desenvolvimento da melanose foi o IH2, fato que corrobora os resultados obtidos na análise de melanose. Guimarães-Lopes (2006) encontrou em camarão *Litopenaeus vannamei* valores de L* entre 40,47 e 44,37.

Tabela 16 - Valor L* em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos

Tratamento	IC	IS1	IS2	IH1	IH2	IP
Média	33,1 ^a	36 ^a	36,53 ^{ab}	36,62 ^{ab}	40,29 ^b	33,92 ^a
Valor R2	0,64	0,46	0,84	0,63	0,72	0,3

*Valores seguidos por letras diferentes diferem entre si estatisticamente a 5% pelo teste Tukey

2.2.2.5 Análise de sulfito residual

Os resultados para sulfito residual e a análise de variância para este componente estão apresentados na Tabela 17 e Figura 19.

Tabela 17 - Análise de variância do sulfito residual em camarões submetidos aos tratamentos com sulfito

FV	GL	SQ	QM	F	P
Blocos	2	706.831,79	353415,9	5,32	<0,01**
Condição (C)	1	1.446,69	1446,69	0,02	0,88 ^{ns}
Tratamento (T)	3	18.861.710,74	6287236,91	94,58	<0,01**
C x T	3	34.158,42	11386,14	0,17	0,92 ^{ns}
Resíduo a	14	930.649,85	66474,99		
Parcelas	23	20.534.797,49	892817,28		
Dias de armazenamento (A)	3	231.164,14	77054,71	40,66	<0,01**
A x C	3	7.048,76	2349,59	1,24	0,29 ^{ns}
A x T	9	255.888,63	28432,07	15	<0,01**
A x C x T	9	15.540,39	1726,71	0,91	0,51 ^{ns}
Resíduo b	48	90.953,97	1894,87		
Total	95	21.135.393,38			
CV	10,73				

ns = Não significativo pelo teste Fisher (F), a 5% de probabilidade; ** = significativo pelo teste F, a 1% de probabilidade

A condição de apresentação do camarão, inteiro ou descabeçado, não mostrou diferença significativa na fixação de sulfito. Entre os tratamentos observa-se diferença altamente

significativa, assim como para os dias de armazenamento (Tabela 17). De acordo com a Figura 19, a quantidade de sulfito residual no tratamento P tem valor semelhante ao C. A baixa fixação de sulfito neste tratamento pode ser devido à lixiviação do sulfito pela água de degelo, no momento pré-comercialização. Observa-se que quanto maior a dose de metabissulfito de sódio adicionado, maior a quantidade de sulfito residual no camarão. Nota-se uma redução gradual do teor de sulfito durante o armazenamento, porém mesmo sendo uma redução significativa, estatisticamente, não foi suficiente para a redução em níveis aceitáveis pela legislação brasileira, de 100 mg/kg de músculo de camarão. É importante destacar, que no presente experimento utilizou-se para análise amostras tais quais as suas condições de apresentação, e não somente o músculo comestível como é previsto pela legislação (BRASIL, 1988).

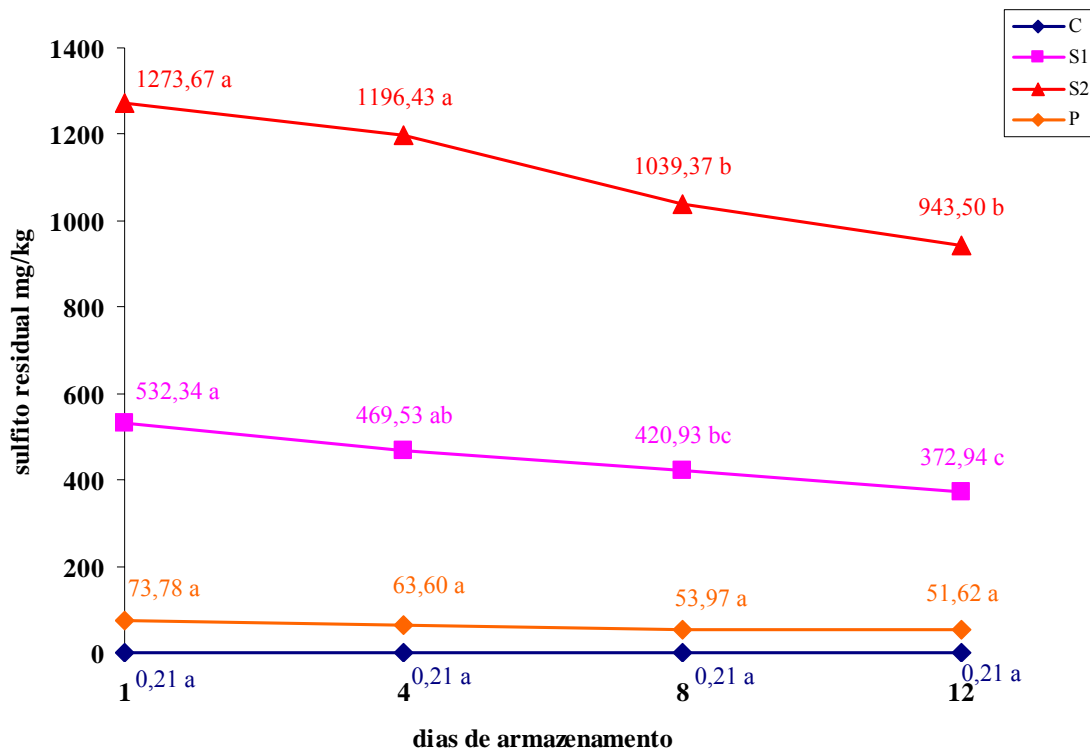


Figura 19 - Sulfito residual (mg/kg) em camarões submetidos aos tratamentos com sulfito, durante o armazenamento

De acordo com Aubourg et al. (2007), o tratamento de lagostas *Nephrops norvegicus* com 0,5% de metabissulfito de sódio permitiu uma vida útil de 9 dias, 4 dias a mais do que o tratamento controle, a melhoria da qualidade se deu principalmente no aspecto da carapaça. A maior concentração de sulfito residual encontrada foi de 126,7 mg/kg aos 5 dias de estocagem. Esta concentração não ultrapassou o limite legal vigente na Europa de 150 mg/kg (UNIÃO

EUROPÉIA, 2006). Erkan et al. (2007) observaram que o sulfito residual no músculo de camarão “in natura” obtido do comércio de Istambul atende aos limites da União Européia, os valores variaram de 36 a 350 mg/kg, sendo que 2 das 36 amostras analisadas estavam acima do limite da legislação.

Quando o sulfito é usado em solução e em grande quantidade de camarão, é possível encontrar níveis residuais diferentes dentro do mesmo lote de aplicação, pois não se pode assegurar que todas as unidades serão igualmente envolvidas, ou se não haverá pequenas variações no tempo de imersão. A lavagem pode tornar a concentração de sulfito, na superfície do camarão, mais homogênea (ARMENTIA-ALVAREZ; GARCIA-MORENO; PEÑA-EGIDO, 1994).

Em vista dos possíveis perigos causados pelo uso excessivo de sulfito, são necessários métodos rápidos e precisos para análise de sulfito residual com a obrigação de rotulagem para o camarão de consumo humano. Gerdes et al. (1999) compararam o método de íon eletrodo com o método enzimático e o método modificado Monier Williams e obtiveram recuperação de sulfito de 53, 55 e 83%, respectivamente. O método de íon eletrodo foi realizado em 90 s, comparado com 150 min e 105 min dos métodos enzimático e Monier Williams, respectivamente. Os autores consideraram vantajoso o método testado pela rapidez e reprodutibilidade dos dados. Armentia-Alvarez; Garcia-Moreno e Peña-Egido (1994) utilizaram o método HPLC e obtiveram recuperação de sulfito de 87,8% para as partes comestíveis e 84,4% para a parte não comestível e, quando comparado ao método Monier-Williams, não apresentou diferença significativa ($P > 0,05$). Matsumoto et al. (1995) utilizaram um sensor microbiano para determinação de sulfito com recuperação entre 90 e 98% de sulfito. Os países importadores do camarão brasileiro possuem exigências diferenciadas quanto a concentração de SO_2 residual em camarões frescos e congelados, sendo necessários estudos que aperfeiçoem a aplicação desses antimelanóticos de forma segura, buscando métodos de detecção de baixo custo e fácil manipulação, com obtenção de resultados reprodutíveis e confiáveis.

2.2.2.5.1 Retenção de sulfito pelo camarão

Tabela 18 - Sulfito residual (mg/kg) em camarões inteiros, descabeçados e descabeçados/descascados

Condição	médias
Inteiro	1095,81 ± 61,18
Descabeçado	869,23 ± 29,45
Descabeçado/descascado	217,29 ± 20,24

O camarão inteiro apresentou média de $1095,81 \pm 61,18$ mg/kg de camarão. Foi observada redução de 20,68% em relação ao camarão descabeçado e de 80,17% em relação ao camarão descabeçado/descascado (Tabela 18). O camarão descabeçado/descascado tratado com 2,5% de metabissulfito excedeu o limite permitido pela legislação em 117,29 mg, portanto, uma porção de 200 g deste camarão forneceria 43,46 mg de sulfito, sendo esta quantidade semelhante a IDA de uma pessoa de 60 kg, que é de 42 mg (FAO, 2004); já uma porção de camarão inteiro fornece 219,16 mg de sulfito, valor este muito superior ao permitido no Brasil (BRASIL, 1988). Simpson et al. (1988) obtiveram residual de sulfito semelhante, de 241 ± 12 mg/kg em camarão descabeçado/descascado, submetido à mesma dose do presente experimento.

Hardisson et al. (2002) avaliaram camarões grandes e pequenos obtidos do comércio da Espanha e Venezuela, observaram no músculo de camarão grande congelado, sulfito residual de 12,8 a 546,0 mg/kg, sendo que 15 das 50 amostras apresentaram residual superior a 300 mg/kg; em camarões pequenos o sulfito residual apresentou-se entre 10,7 e 380,7 mg/kg, sendo que 2 das 30 amostras analisadas extrapolaram 300 mg/kg. O sulfito encontrado em partes consideradas não comestíveis do camarão foi maior, de 80,7 a 8256,3 mg/kg, em camarão grande e de 60,2 a 3420,2 mg/kg, em camarão pequeno. Estimou-se que um espanhol ao ingerir uma porção de 100 a 200 g de músculo de camarão poderia ingerir de 10,5 a 21,1 mg de sulfito, nível inferior a IDA de uma pessoa de 60 kg (42 mg). Entretanto, os espanhóis têm o hábito de consumir camarões inteiros, o que pode levar a um consumo que excede a IDA. Armentia-Alvarez; Garcia-Moreno e Peña-Egido (1994) também encontraram valores superiores de sulfito residual nas partes não comestíveis de camarão *Parapenaeus longirostris*, do que os valores encontrados no músculo, de 971 a 2399 mg/kg e 182 a 579 mg/kg, respectivamente.

2.3 Conclusões

O produto comercial, camarão resfriado, manipulado pelos pescadores apresenta sulfito residual acima do limite estabelecido pela legislação brasileira, bem como quando submetido às concentrações testadas na presente pesquisa, de 1,25 e 2,5% de metabissulfito de sódio, em solução aquosa.

Não foi possível estabelecer relação entre a qualidade organoléptica do camarão e as contagens de psicrotróficos e mesófilos, bem como os demais parâmetros de frescor, BNVT, TMA e pH, utilizados nesta pesquisa.

O tratamento antimelanótico via 4-hexylresorcinol para o camarão *Xyphopenaeus kroyeri* permitiu conservação do camarão por 10 dias, nas condições desta pesquisa, podendo ser uma alternativa ao metabissulfito.

Na menor concentração estudada, de 0,01% em solução aquosa, o 4-hexylresorcinol mostrou-se como um efetivo agente antimelanótico.

O tratamento realizado no “Mercado de Peixes” de Ubatuba/SP apresentou reduzido estado de conservação quando comparado ao tratamento controle e grandes variações durante as amostragens, sendo necessário que se busque uma adequação dos procedimentos pós-captura.

Referências

ARMENTIA-ALVAREZ, A.; GARCIA-MORENO, C.; PEÑA-EGIDO, M. J. Residual levels sulfite in raw and boiled frozen shrimp: variability, distribution and losses. **Journal of Food Protection**, Iowa, v. 57, n. 1, p. 66-69, Jan. 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CRIADORES DE CAMARÃO. **Camarões marinhos gestão de qualidade e rastreabilidade na fazenda**, jan. 2005. Disponível em: <www.aqualider.com.br/download.php>. Acesso em: 25 set. 2007.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis** of AOAC International. 18. ed. th. Gaithersburg, 2005. capt. 35, p. 8.

AUBOURG, S. P.; LOSADA, V.; PRADO, M.; MIRANDA, J. M.; BARROS-VELÁZQUEZ, J. Improvement of the commercial quality of chilled Norway lobster (*Nephrops norvegicus*) stored in slurry ice: Effects of a preliminary treatment with an antimelanotic agent on enzymatic browning. **Food Chemistry**, Barking, v. 103, p. 741-748, 2007.

BARTOLO, I.; BIRK, E. O. Some factors affecting Norway lobster (*Nephrops norvegicus*) cuticle polyphenol oxidase activity and blackspot development. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 33, p. 329-336, 1998.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Decreto nº 30.691, de 29 de março de 1952. **Regulamento da inspeção industrial e sanitária de produtos de origem animal**. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/servlet/VisualizarAnexo?id=9127>>. Acesso em: 3 abr. 2007.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Laboratório Nacional de Referência Animal. **Métodos analíticos oficiais de controle de produtos de origem animal e seus ingredientes: II - Métodos físicos e químicos**. Brasília, 1981. cap. 11, p. 5-6: Pescado fresco.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Portaria n. 185, de 13 de maio de 1997. **Regulamento técnico de identidade e qualidade de peixe fresco (inteiro e eviscerado)**, Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/servlet/VisualizarAnexo?id=2157>>. Acesso em: 3 abr. 2007.

_____. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC n. 12, 02 de Janeiro de 2001. **Regulamento técnico sobre padrões microbiológicos em alimentos**. Disponível em: <<http://e-legis.bvs.br/leisref/public>>. Acesso em: 22 set. 2007.

_____. Ministério da Saúde. Conselho Nacional de Saúde. Resolução n. 04, de 24 de novembro de 1988. **Aditivos intencionais**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/04_cns.pdf>. Acesso em: 22 set. 2007.

CHANG, O.; CHEUK, W. L.; NICKLSON, R.; MARTIN, R.; FINNE, G. Indole in Shrimp: Effect of Fresh Storage Temperature, Freezing and Boiling. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 48, p. 813-816, 1983.

CINTRA, I. H. A.; OGAWA, N. B. P.; SOUZA, M. R.; DINIZ, F. M.; OGAWA, M. Decomposition of trimethylamine oxide related to the use of sulfites in shrimp. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 19, n. 3, p. 314-317, Sept./Dec.1999.

CONTRERAS-GUZMAN, E. S. **Bioquímica de pescados e derivados**. Jaboticabal: FUNEP, 1994. 409 p.

_____. “Pescado e produtos marinhos. In: VAN DENDER, A.G.F. **Armazenamento de gêneros e produtos alimentícios**. São Paulo: Secretária de Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982. p. 201-225.

CUNHA NETO, A.; MAIA da SILVA, C. G.; STAMFORD, T. L. M. *Staphylococcus* enterotoxigênicos em alimentos “in natura” e processados no Estado de Pernambuco, Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 3, p. 263-271, set./dez. 2002

DRAETTA, I. S.; BALDINI, V. L. S.; IADEROZA, M.; LEITÃO, M. F. F. Alterações bioquímicas e microbiológicas do camarão sete-barbas (*Xyphopeneaeus kroyeri*) durante a estocagem no gelo. **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 2, p. 169-202, abr./jun., 1986.

ERKAN, O.; OZDEN, O.; ALAKAVUK, D. U.; TOSUN, Y.; VARLIK, C.; BAYGAR, T. Determination of the total sodium metabisulphite level of shrimps sold in Istanbul. **Journal of Fisheries Science**, v. 1, n. 1, p. 26-33, 2007. Abstract. In: **FSTA**. Disponível em: <<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites?area=cagrarias&search=%28shrimp+and+sulphite%29&cust=capes&action=present&lastaction=search&refresh=12&pub=silver&db=fsta??&ri=1&rf=10>>. Acesso em: 20 Oct. 2007.

FAO. **Evaluation of certain food additives**. Technical Report Series, n. 928. Geneva, 2004. Disponível em: <http://whq.libdoc.who.int/trs/WHO_TRS_928.pdf>. Acesso em: 03 Mar. 2007.

_____. **Yearbook of fishery: statistic summary tables**. Disponível em: <<http://ftp.fao.org/fi/stat/summary/default.htm>>. Acesso em: 25 Sept. 2007.

FIEGER, E. A.; FRILOUX, J. J. A comparison of objectives test for quality of gulf shrimp. **Food Technology**, Campaign, v. 8, n. 1, p. 35-37, Jan. 1954.

FRANCO, B. D. G. M.; LANDGRAF, M. Conservação de alimentos pelo emprego da radiação ionizante. In: _____. **Microbiologia de alimentos**. São Paulo: Atheneu, 1996. p. 134-139.

FRANKOS, V. H; SCHMITT, D. F; HAWS, L. C; McEVILY, A. J; IYENGAR, R; MILLER, S. A; MUNRO, I. C; CLYDESDALE, F. M; FORBES, A. L; SAUER, R. M. Generally recognized as safe (GRAS) evaluation of 4-hexylresorcinol for use as a processing aid for prevention of melanosis in shrimp. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Orlando, v. 14, n. 2, p. 202-212, Oct. 1991.

GERDES, D. L.; HIRCHAK, R. D.; GRODNER, R. M.; MARTIN, R. M. Sodium bisulfite analyses in shrimp by ion selective electrode, sulfite oxidase, and modified Monier-Williams. **Journal of Aquatic Food Product Technology**, New York, v. 8, n. 1, p. 59-64, 1999.

GÓES, L. M. N. B; MENDES, P. P.; MENDES, E. S.; RIBEIRO, C. M. F.; PINHEIRO e SILVA, R. P. Uso do metabissulfito de sódio no controle de microrganismos em camarões marinhos *Litopenaeus vannamei* (Boone, 1931). **Acta Scientiarum Biological Sciences**, Maringá, v. 28, n. 2, p. 153-157, Apr./June, 2006.

GOMES, P. F. **Curso de estatística experimental**. 14 ed. Piracicaba: Frederico Pimentel Gomes, 2000. 477. p.

GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; MARÍNEZ-ALVAREZ, O.; LLAMAS. A.; MONTERO, P. Melanosis inhibition and SO₂ residual levels in shrimps (*Parapeneaeus longirostris*) after different sulfite-based treatments. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 85, p. 1143-1148, 2005.

GUANDALINI, E.; DRAISCI, R.; MACRI, A. Efficacy of 4-hexylresorcinol on oxidative processes of Mediterranean sea shrimp (*Parapenaeus longirostris*). An alternative to sulphite? **Industrie Alimentarie**, Pinerolo, v. 37, n. 374, p. 1158-1161, oct. 1998. Abstract. In: **FSTA**. <<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites?area=cagrarias&search=%28shrimp+and+sulphite%29&cust=capes&action=present&lastaction=search&refresh=12&pub=silver&db=fsta??&ri=1&rf=10>>. Acesso em: 20 Oct. 2007.

GUIMARÃES-LOPES, T. G. **Efeito sinérgico da radiação gama e da refrigeração na conservação de camarão-branco-do pacífico (*Litopenaeus vannamei*)**. 2006. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

HARDISSON, A.; RUBIO, C.; FRIAS, I.; RODRÍGUEZ, I.; REGUERA, J. I. Content of sulphite in frozen prawns and shrimps. **Food Control**, Guildford, v. 13, p. 275–279, 2002.

HILLERY, B. R.; ELKINS, E. R.; WARNER, C. R.; DANIELS, D.; FAZIO, T. Optimized Monier-Williams for determination of sulfites in foods: collaborative study. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, Washington, v. 72, n. 3, p. 470-475, May/June 1989.

HUIDOBRO, A.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; MENDES, R. Onboard processing of deepwater pink shrimp (*Parapenaeus longirostris*) with liquid ice: Effect on quality. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 214, n. 6, p. 469-475, June 2002.

INTERNATIONAL COMMISSION ON MICROBIOLOGICAL SPECIFICATION FOR FOODS. Pescados y productos derivados. In:_____. **Microorganismos de los alimentos**: ecología microbiana de los productos alimentarios. Zaragoza: Acribia, 1998. p. 121-166.

IYENGAR, R.; BOHMONT, C. W.; McEVILY, A. J. 4-Hexylresorcinol and prevention of shrimp blackspot: residual analyses. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 4, p. 148-157, 1991.

JAY, J. M. **Microbiología moderna de los alimentos**. 3. ed. Zaragoza: Acribia, 1994. 804 p.

JESUS, R. S.; LESSI, E.; TENUTA FILHO, A. Estabilidade química e microbiológica de “minced fish” de peixes amazônicos durante o congelamento. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n. 2, p. 144-148, maio/ago., 2001.

JOSEPH, J; PERIGREEN, P. A.; IYER, T. S. G. Storage characteristics of cultured *Penaeus indicus* in ice and at ambient temperature. **Fishery Technology**, Kochi, v. 35, n. 2, p. 84-89, 1998.

KAI, M.; MORAIS, C. Vias de deterioração do pescado. In: KAI, M.; RUIVO, U.E. **Controle de qualidade do pescado**. Santos: Leopoldianum, 1988. p. 13-20.

KIRSCHNIK, P. G.; VIEGAS, E. M. M. Alterações na qualidade do camarão de água doce *Macrobrachium rosenbergii* durante estocagem em gelo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 3, p. 407-412, jul./set. 2004.

LEITÃO, M. F. F.; RIOS, D. P. A. Microbiological and chemical changes in freshwater prawn (*Macrobrachium rosenbergii*) stored under refrigeration. **Brazilian Journal of Microbiology**, São Paulo, v. 31, n. 3, p. 178-183, July/Sept., 2000.

LUZIA, L. A. **Influência da sazonalidade no valor nutricional e perfil lipídico em cinco espécies populares de pescado**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000. 109 p.

MARTÍNEZ-ALVAREZ, O.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; MONTERO, P.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Spraying of 4-hexylresorcinol based formulations to prevent enzymatic browning in Norway lobsters (*Nephrops norvegicus*) during chilled storage. **Food Chemistry**, Barking, v. 100, p. 147-155, 2007.

MARTÍNEZ-ALVAREZ, O.; MONTERO, P.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Controlled atmosphere as coadjuvant to chilled storage for prevention of melanosis in shrimps (*Parapenaeus longirostris*). **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 220, n. 2, p. 125-130, 2005.

MATSUMOTO, T.; FUKAYA, M.; AKITA, S.; KAWAMURA, Y.; ITO, Y. Determination of sulfite in sea foods by a microbial sensor method. **Journal of Japanese Society of Food Science and Technology**, Ibaraki-Ken, v. 42, n. 5, p. 316-321, 1995. Abstract. In: **FSTA**. Disponível em: <<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites?area=cagrarias&search=%28shrimp+and+sulphite%29&cust=capes&action=present&lastaction=search&refresh=12&pub=silver&db=fsta??&ri=1&rf=10>>. Acesso em: 20 Oct. 2007.

MAYER, M. D. B. **Alterações microbiológicas, físico-químicas e sensoriais durante a vida útil do camarão-rosa (*Penaeus brasiliensis* e *Penaeus paulensis*) submetidos a radiação gama**. 2000. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

MCEVILY, A. J.; IYENGAR, R.; OTWELL, S. Sulfite alternative prevents shrimp melanosis. **Food Technology**, Campaing, v. 45, n. 9, p. 80-86, 1991.

MENDES, R.; GONCALVES, A.; PESTANA, J.; PESTANA, C. Indole production and deepwater pink shrimp (*Parapenaeus longirostris*) decomposition. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 221, n. 3-4, p. 320-328, Aug. 2005.

MENDES, E. S.; MENDES, P. D. P.; COELHO, M. I. D. S.; SOUZA, J. C. R.; CRUZ, M. C. S.; ASSIS, A. S. D.; ALVES, A. B. Aspectos microbiológicos do camarão *Litopenaeus vannamei* defumado e sua vida de prateleira. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 16, n. 99, p. 75-80, 2002.

MONTERO, P.; LOPEZ-CABALLERO, M. E.; PEREZ-MATEO, M. The effect of inhibitors and high pressure treatment to prevent melanosis and microbial growth on chilled prawns (*Penaeus japonicus*). **Journal of Food Science**, Chicago, v. 66, n. 8, p. 1201-1206, 2001.

MONTERO, P.; MARTÍNEZ-ALVAREZ, O.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Effectiveness of on-board application of 4-hexylresorcinol in inhibiting melanosis in shrimp (*Parapenaeus longirostris*). **Journal of Food Science**, Chicago, v. 69, n. 8, p. 643-647, 2004.

MONTERO, P.; MARTINEZ-ALVAREZ, O.; ZAMORANO, J. P.; ALIQUE, R.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Melanosis inhibition and 4-hexylresorcinol residuals levels in deepwater pink shrimp (*Parapenaeus longirostris*) following various treatments. **European Food Research and Technology**, Berlin, v. 223, p. 16-21, 2006.

OGAWA, M.; MAIA, E. L. **Manual de pesca: ciência e tecnologia do pescado**. São Paulo: Varela, 1999. 423 p.

OGAWA, M.; MAIA, E. L.; OGAWA, N. B. P.; LUCENA, L. H. L.; ARAÚJO, V. F. de; OLIVEIRA, V. (projeto) **Ajuste da concentração de metabissulfito de sódio na solução para imersão de camarão após a despesca e verificação da interferência do cloro residual sobre o teor de SO₂. jun. 2003.** Disponível em: <<http://www.abccam.com.br/download/metabissulfito.pdf>>. Acesso em: 28 fev. 2007

OTWELL, W. S.; MARSHALL, M. **Studies on the use of sulphites to control shrimp melanosis (Blackspot)**. Gainesville, University of Florida, 1986 (Florida Sea Grant College Technical Paper, n. 46).

PREGNOLATO, W.; PREGNOLATO, N. P. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. São Paulo, 1985, v. 1, 533 p.

REA, S.; LATINI, M.; BRANCIARI, R.; ANTONIO, E. Influence of the amount of sulfites on shrimp (*Nephrops norvegicus*) storage. **Industrie Alimentarie**, Pinerolo, v. 37, n. 367, p. 178-186, 1998. Abstract. In: **FSTA**. Disponível em: <<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites?area=cagrarias&search=%28shrimp+and+sulphite%29&cust=capes&action=present&lastaction=search&refresh=12&pub=silver&db=fsta??&ri=1&rf=10>>. Acesso em: 20 Oct. 2007.

RODRÍGUEZ-JÉREZ. J. J.; HERNÁNDEZ-HERRERO, M. M.; ROIG-SAGUÉZ, A. X. **New methods to determine fish freshness in research and industry**. Disponível em: <<http://resources.cibeam.org/om/pdf/c51/00600292.pdf>>. Acesso em: 15 Mar. 2007.

ROTLLANT, G.; ARNAU, F.; GARCÍA, J. A.; GARCÍA, N.; RODRÍGUEZ, M.; SARDÀ, F. Note. Effect of metabisulphite treatments and freezing on melanosis inhibition in rose shrimp *Aristeus antennatus* (Risso, 1816). **Food Science Technology International**, London, v. 8, n. 4, p. 243-247, 2002.

RUIZ-CAPILLAS, C.; MORAL, A. Correlation between biochemical and sensory quality indices in hake stored in ice. **Food Research International**, Essex, v. 34, p. 441-447, 2001.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Agricultura e Abastecimento. Agencia Paulista de Tecnologia dos Agronegocios. Instituto de Pesca. **Estatística pesqueira**. Disponível em: <<http://www.pesca.sp.gov.br/estatistica/index.php?secao=1&mun=2&escolha=0&esp=42&apa=0&tipo=1&anopesq=2005#resultados>>. Acesso em: 10 abr. 2007.

SIKORSKI, Z. E. **Tecnología de los productos del mar**. Zaragoza: Acribia, 1990. 330 p.

SILVA, N.; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. A. **Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos**. São Paulo: Varela, 1997. 295 p.

SIMPSON, M. V.; OTWELL, S. W.; MARSHAL, M. R.; CORNELL, J. A. Analysis os sulfites in shrimp using rapid distillation followed by redox titration. **Journal of Food Protection**, Gainesville, v. 51, n. 2, p. 137-138, Feb. 1988.

TAYLOR, S. L.; HIGLEY, N. A.; BUSH, R. K. Sulfites in foods: uses, analytical methods, residues, fate, expose assessment, metabolism, toxicity, and hypersensitivity. **Advances in Food Research**, New York, v. 30, n. 1, 1986.

TÔRRES, R. C. *Escherichia coli*. In: VIEIRA, R. H. S. F. **Microbiologia, higiene e qualidade do pescado: teoria e prática**. São Paulo: Varela, 2004. cap. 11, p. 125-139.

UNIÃO EUROPÉIA. Directiva 2006/52/ce del parlamento europeo y del consejo de 5 de julio de 2006. EUROPEAN COMMISSION. **Report from the commission on dietary food additive intake in the European Union**. Final report submitted, Brussels, 2001. Disponível em: <http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/additives/intake_en.html>. Acesso em: 3 Mar. 2007.

VIEIRA, R. H. S. F. **Microbiologia, higiene e qualidade do pescado: teoria e prática**. São Paulo: Varela, 2004. 380 p.

3 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS E MINERAIS DO CAMARÃO DA ESPÉCIE

Xyphopenaeus kroyeri CAPTURADO NO LITORAL NORTE DE SÃO PAULO

Resumo

O objetivo do estudo foi analisar a composição em ácidos graxos e minerais do camarão da espécie *Xyphopenaeus kroyeri*. As amostras foram coletadas no mercado local de Ubatuba/SP (23°26'13"S-45°04'08"W). Foram avaliados o teor de umidade, proteínas, lipídeos e cinza e a composição mineral e de ácidos graxos. Os camarões foram considerados fontes expressivas de proteínas e minerais, e as quantidades de lipídeos e calorias foram baixas. O camarão teve proporção de ácidos graxos saturados de 30,54 a 33,97 g/100 g da fração lipídica e de ácidos graxos poliinsaturados de 21,84 a 36,89 g/100 g da fração lipídica. Os ácidos graxos ômega-3 (n-3), eicosapentaenóico (EPA) e docosahexaenóico (DHA) foram observados com proporção de 6,98 a 10,7% e de 6,67 a 14,72%, respectivamente. A análise de minerais apresentou valores elevados de cálcio, fósforo, zinco, cobre e magnésio.

Palavras-chave: Camarão; Minerais; Ácidos graxos; Proteína; Ômega-3; Eicosapentaenóico; Docosahexaenóico.

Abstract

The aim of the present study was to analyze the fatty acids and mineral composition of the shrimp *Xyphopenaeus kroyeri*. The samples were collected in the fish market of the Ubatuba city (23°26'13"S-45°04'08"W). The moisture, protein, lipid, ash, mineral and fatty acid were analyzed. Shrimps were considered an expressive source of the proteins and minerals, while quantities of lipids and calories were low. Shrimp had a low proportion of saturated (30.54 to 33.97%) and a higher proportion of polyunsaturated fatty acids (21.84 to 36.89%). Long chain omega-3 (n-3) polyunsaturated fatty acids (PUFA) eicosapentaenoic (EPA) (6.98 to 10.7%) and docosahexaenoic (DHA) (6.67 to 14.72%) were observed. Mineral analysis showed high values of calcium, phosphorus, zinc, copper and magnesium.

Keywords: Shrimp; Minerals; Fatty acid; Protein; Omega-3; DHA, EPA.

3.1 Introdução

A composição nutricional de camarão, bem como dos demais tipos de pescado, tem sido estudada por sua importância na alimentação humana. Este organismo apresenta teor protéico comparado à proteína padrão da FAO e tem teores reduzidos de lipídeos totais e colesterol, quando comparado a alguns cortes de carnes bovinas e suínas, além de ser fonte de ácidos graxos poliinsaturados - AGPI, principalmente da série ômega-3 (n-3) (YANAR; ÇELIK, 2005). Estes aspectos nutricionais são desejáveis, quando considerados os hábitos da população contemporânea, como o sedentarismo e o consumo de alimentos ricos em lipídeos saturados e

açúcares, hábitos estes, relacionados ao aparecimento de obesidade, hipertensão e doenças cardiovasculares.

A composição em ácidos graxos dos alimentos é de grande importância, principalmente se o alimento proporcionar AGPI das famílias n-3 e n-6, aos quais se atribuem numerosos benefícios ao organismo humano. A família n-3 compreende o ácido graxo essencial α -linolênico (C18:3 n-3), do qual, por alongamento e dessaturação, são gerados ácido graxo eicosapentaenóico - EPA (C20:5 n-3) e docosahexaenóico - DHA (C22:6 n-3). Estes ácidos graxos são relacionados com a prevenção de doenças e mortalidade por doenças coronárias, infarto do miocárdio, e trombose (BOUZAN et al., 2005; KÖNIG et al., 2005). A família n-6 compreende o ácido graxo essencial linoléico, que pode originar o ácido araquidônico (C20:4 n-6) (LIRA et al., 2004). O EPA e o DHA atuam como reguladores do ácido araquidônico, este último ácido pode causar inflamação quando seus metabólitos são produzidos em excesso (FREITAS et al., 2002); por este motivo, o equilíbrio entre as quantidades de n-3/n-6 na dieta é fundamental para a manutenção da saúde. Os ácidos graxos, n-3 e n-6, podem reduzir os níveis de lipoproteínas de baixa densidade - LDL, através de modificação na composição das membranas celulares e das lipoproteínas, além de induzir o aumento das excreções, biliar e fecal, do colesterol, reduzindo a síntese do LDL no fígado. São precursores de um conjunto de substâncias com atividades fisiológicas e farmacológicas denominadas eicosanóides, que abrangem as tromboxanas, prostaglandinas (efeitos hipotensores), prostaciclina (inibe a agregação plaquetária e aumenta as lipoproteínas de alta densidade - HDL) e leucotrienos. O equilíbrio entre a produção de prostaglandinas e tromboxanas inibe o aparecimento de doenças cardiovasculares (LIRA et al., 2004). Para Luzia et al. (2003) é necessária uma mudança nos hábitos da população ocidental para que se aumente o aporte de nutrientes importantes, como por exemplo, de ácidos graxos do tipo n-3. O estudo da composição de alimentos contribui com os profissionais da área de saúde para uma adequada orientação dietética, bem como na obtenção de dados que possam ser utilizados em tabelas de composição nutricional.

Atualmente, o consumo de pescado tem sido um substituto das carnes de mamíferos e aves ampliando, consideravelmente, a sua participação na dieta das pessoas e, conseqüentemente, o mercado de pescado e produtos derivados. Os componentes nutricionais variam em proporções e quantidades nas diferentes espécies de pescado, e mesmo dentro da mesma espécie, as mudanças são significantes, em virtude do animal refletir a composição do dinâmico habitat onde

vive. O estudo da composição química e dos aspectos nutricionais de cada uma das espécies é útil e deve ser prática constante para: checagem da matéria-prima ao chegar na indústria; controle de processamento; rotulagem de produtos; fiscalização de conformidade com a legislação e para a confecção de dietas nutricionais. Assim, objetivou-se analisar a composição centesimal, de minerais e de ácidos graxos do camarão da espécie *Xyphopenaeus kroyeri* proveniente de Ubatuba/SP.

3.2. Desenvolvimento

3.2.1 Material e métodos

3.2.1.1 Amostras

Foram adquiridos, no mercado local, da cidade de Ubatuba, no Litoral Norte de São Paulo (23°26'13"S - 45°04'08"W), camarões da espécie *Xyphopenaeus kroyeri* ($5,91 \pm 2,34$ g e $9,45 \pm 1,73$ cm), recém capturados, sendo realizadas 3 coletas entre maio e agosto de 2007 e totalizando 15 kg de camarões. Em cada coleta, cerca de 5 kg de camarões foram adquiridos direto do pescador, logo após a captura, e foram embalados em sacos plásticos, identificados e, imediatamente, acondicionados em caixas isotérmicas com gelo elaborado com água potável (3 camarão:1 gelo) o suficiente para manter a temperatura próxima a 0°C até serem conduzidos à Planta de Processamento do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da ESALQ/USP. Na Planta os camarões foram divididos em dois grupos: inteiros e descabeçados. Em seguida foram lavados com água clorada (5 mg/kg), drenados e embalados em bandejas de poliestireno com filme plástico de EVOH. As bandejas foram mantidas sob refrigeração a $1^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, até o momento das análises.

3.2.1.2 Composição centesimal

As análises de umidade, proteína, lipídeos e cinza foram realizadas de acordo com AOAC (2005). A umidade foi determinada por perda de peso da amostra em estufa aquecida a 105°C, até peso constante. A proteína bruta foi determinada mediante a determinação do nitrogênio total, pelo método Microkjeldahl, e conversão em proteína multiplicando o valor obtido pelo fator 6,25.

Os lipídeos foram determinados através do método de Soxhlet, utilizando hexano como solvente extrator. A cinza foi determinada por calcinação da matéria orgânica, em forno mufla a 550°C. O teor de carboidratos foi obtido por diferença (fração NIFEXT) e o valor calórico foi obtido segundo Brasil (2003) multiplicando-se o teor de lipídeos por 9 e o teor de proteína bruta e carboidrato por 4. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.2.1.3 Composição em ácidos graxos

A extração do óleo foi realizada pelo método Bligh e Dyer (1959) e a metilação pelo método proposto por Hartman e Lago (1973), seguido da leitura em cromatógrafo. As amostras foram injetadas, manualmente, em cromatógrafo a gás (Modelo HP 5890, série II), equipado com detector de ionização de chama, injetor split na razão de 50:1, coluna capilar da J&W P/N - 122-2362 (60 m; 0,25 mm; 0,25 µm) e acoplado ao software GC solution desenvolvido pela Shimadzu. As condições cromatográficas foram: temperatura inicial da coluna de 130°C por 1 min, aumentada periodicamente até a temperatura final de 230°C, permanecendo nessa temperatura por 3 min, tempo total de retenção de 43 min; temperatura do injetor de 270°C e temperatura do detector de 280°C. O gás de arraste utilizado foi o hélio em fluxo de 1,5 mL/min. Os diferentes ácidos graxos foram identificados por comparação aos tempos de retenção apresentados pelo padrão cromatográfico (FAME MIX C4-C24, SUPELCO), constituído por uma mistura de 37 ácidos graxos.

3.2.1.4 Composição em minerais

A análise utilizada para minerais foi a proposta por Sarruge e Haag (1974), onde os minerais são extraídos e digeridos com ácido nítrico. A leitura foi feita em espectrômetro de absorvância atômica Perkin Elmer, com lâmpada de cátodo ôco, calibrado em condições específicas de comprimento de onda, fenda e mistura dos gases para cada elemento.

3.2.2 Resultados e discussão

3.2.2.1 Composição centesimal

Tabela 19 - Composição centesimal média (g/100 g) dos camarões inteiros e descabeçados

Componente g/100 g	Inteiro	Descabeçado
Umidade	78,18 ± 1,9 ^a	80,89 ± 1,71 ^b
Proteína bruta	13,98 ± 0,62 ^a	14,2 ± 0,44 ^a
Lipídeos	1,05 ± 0,21 ^a	0,36 ± 0,07 ^b
Cinza	3,4 ± 0,44 ^a	2,45 ± 0,29 ^b
Carboidrato	3,39 ± 1,62 ^a	2,09 ± 1,16 ^b
Calorias (Kcal)	76,93	68,4

*Valores seguidos por letras diferentes na mesma linha diferem entre si estatisticamente a 5% pelo teste Tukey

Conforme apresentado na Tabela 19, o maior teor de umidade é observado no camarão descabeçado (80,89 g/100 g), em contrapartida, são observados os menores teores de lipídeos (0,36 g/100 g), cinza (2,45 g/100 g) e carboidratos (2,09 g/100 g). Para a proteína não houve diferença estatística entre camarões inteiros e descabeçados. O valor calórico de uma porção de 100 g de camarão foi de 76,93 para camarões inteiros e 68,4 para descabeçados. Pedrosa e Cozzolino (2001) encontraram em músculo de camarão da espécie *Penaeus brasiliensis* os valores de umidade, proteína, lipídeos e cinza de, 88,34, 10,62, 0,36 e 1,05 g/100 g, respectivamente, sendo o valor calórico de 45,72 Kcal. Cadun; Cakli e Kisla (2005) encontraram em músculo de camarão *Parapenaeus longirostris* teores de 85,49 g/100 g de umidade, 11,00 g/100g de proteína, de 0,35 g/100 g de lipídeo e de 2,43 g/100 g de cinza. De acordo com dados de nutrientes do Departamento de Agricultura dos Estados Unido - USDA, camarões da espécie Penaeidae apresentam 75,86 g/100 g de umidade, 20,31 g/100 g de proteína, 1,73 g/100 g de lipídeos, 0,91 g/100 g de carboidrato e 1,2 g/100 g de cinza, sendo o seu conteúdo energético de 106 kcal/100 g (ESTADOS UNIDOS, 2007). Cabrera et al. (2005) encontraram valores de lipídeos totais que oscilaram entre 4,8 e 10,9 para camarões *L schmitti*, *F. brasiliensis*, e *L. vanammei*. Segundo Gong et al., 2000 e Ravid et al., 1999 apud Cabrera et al. (2005) é maior a proporção de lipídeos no hepatopâncreas e nas gônadas que no músculo, sendo que nas gônadas há um decréscimo de ácidos graxos poliinsaturados à medida que amadurecem. Os valores encontrados na presente pesquisa corroboram com estes autores, pois foi encontrado maior teor de lipídeos nos camarões inteiros.

Almeida et al. (2006) reportam composição centesimal de carne de frango de 77,49 g/100 g de umidade, 18,83 g/100 g de proteína, 4,08 g/100 g de lipídeos e para carne bovina de 72,48 g/100 g de umidade, 20,97 g/100 g de proteína e 8,75 g/100 g de lipídeos. Comparando estes valores de composição centesimal com os valores para camarão (Tabela 19), concluiu-se que o camarão tanto inteiro como descabeçado é uma fonte protéica de baixo conteúdo lipídico e calórico.

Tabela 20 - Composição centesimal (g/100 g) em camarões inteiros e descabeçados em diferentes meses

Componente g/100 g	Inteiro			Descabeçado		
	maio	junho	agosto	maio	junho	agosto
Umidade	76,1 ± 0,11 ^a	80,39 ± 0,47 ^b	78,04 ± 0,58 ^c	79,42 ± 0,07 ^a	83,12 ± 0,4 ^b	8,12 ± 0,1 ^c
Proteína bruta	14,49 ± 0,49 ^a	14,11 ± 0,2 ^a	13,35 ± 0,47 ^a	14,35 ± 0,15 ^a	13,75 ± 0,14 ^a	14,5 ± 0,51 ^a
Lipídeos	0,99 ± 0,04 ^a	0,85 ± 0,04 ^b	1,31 ± 0,06 ^c	0,36 ± 0,06 ^a	0,29 ± 0,02 ^b	0,44 ± 0,03 ^c
Cinza	3,37 ± 0,12 ^a	2,95 ± 0,29 ^b	3,87 ± 0,24 ^a	2,72 ± 0,08 ^a	2,12 ± 0,22 ^b	2,51 ± 0,07 ^a
Carboidrato	5,04 ± 0,44 ^a	1,7 ± 0,45 ^b	3,43 ± 1,32 ^c	3,14 ± 0,1 ^a	0,71 ± 0,6 ^b	2,42 ± 1,61 ^c

*Valores seguidos por letras diferentes na mesma linha diferem entre si estatisticamente a 5% pelo teste Tukey

De acordo com a Tabela 20 houve variação dos componentes nos diferentes meses analisados, exceto para a proteína. A composição centesimal de pescado pode ser alterada pela genética, sexo, tipo e época de desova, estágio reprodutivo, além disso, a variação da temperatura e o volume de água afetam diretamente a disponibilidade do alimento, e conseqüentemente, a composição do tecido muscular (OGAWA; MAIA, 1999). De acordo com Branco (2005) a espécie *Xyphopeneaus kroyeri*, apresenta população heterogênea, com diferentes estados de maturação gonadal, e comprimentos que variam de 3 a 16 cm e peso de 0,45 a 18,35 g. As variações observadas neste experimento podem estar associadas, provavelmente, à heterogeneidade das populações de camarões provenientes da pesca extrativista.

3.2.2.2 Ácidos graxos

A composição em ácidos graxos dos camarões inteiros e descabeçados está apresentada na Tabela 21 e Figura 20. Em termos quantitativos, os ácidos graxos que apresentaram maior proporção, em ordem crescente, foram: ácido palmítico (C16:0), DHA (C22:6 n-3). EPA (C20:5 n-3), ácido esteárico (C18:0), ácido ecosatrienóico (C20:3), ácido oléico (C18:1 n-9) e ácido palmitoléico (C16:1). De acordo com Ogawa e Maia (1999), os ácidos graxos insaturados mais comuns no pescado são principalmente ácido oléico (C18:1 n-9), ácido linoléico (C18:2 n-6),

ácido linolênico (C18:3 n-3), ácido araquidônico (C20:4 n-6), EPA (C20:5 n-3) e DHA (C22:6 n-3). Todos estes ácidos graxos foram encontrados na espécie estudada, porém os que não foram citados apresentaram porcentagens reduzidas. Embora o C18:0 seja um AG saturado de cadeia longa, ele é considerado neutro em relação às concentrações plasmáticas de colesterol, pois após sua ingestão, é rapidamente convertido a ácido oléico (C18:1 n-9) pelo organismo. O AG oléico tem uma importante participação nos processos fisiológicos, tais como a manutenção da fluidez das membranas e o efeito hipocolesterolêmico, sendo uma fonte preferencial de energia para o organismo humano. As dietas ricas neste AG proporcionaram redução nos teores de colesterol total plasmático, de colesterol LDL e na relação LDL/HDL, demonstrando o efeito positivo de dietas com elevados percentuais de AG oléico na alimentação humana (BRESSAN et al. 2004).

Tabela 21 - Composição de ácidos graxos em camarões inteiros e descabeçados em diferentes meses (g/100 g da fração lipídica)

AG	Inteiro			Descabeçado		
	Maio	Junho	Agosto	Maio	Junho	Agosto
LT (g/100 g)	1,03 ± 0,16	0,73 ± 0,14	1,15 ± 0,18	0,27 ± 0,08	0,32 ± 0,05	0,35 ± 0,09
AGS						
C14:0	2,31	2,17	2,81	2,53	0,88	2,22
C15:0	1,64	1,4	1,75	2,21	1,33	2,31
C16:0	16,45	19,6	20,03	18,18	16,85	19,95
C17:0	2,34	1,91	1,87	3	2,87	2,05
C18:0	7,54	6,17	6,05	8,04	8,8	5,97
C20:0	0,26					
Total AGS	30,54	31,25	32,51	33,97	30,73	32,5
AGM						
C14:1	0,4	0,55	0,7			
C15:1	1,38	1,42	1,48	1,67	0,9	1,91
C16:1	4,79	6,47	7,25	5,33	4,38	6,56
C18:1	5,85	8,08	8,24	6,45	5,9	6,49
C20:1	0,72	0,69	0,59		0,6	
C24:1					0,53	
Total AGM	13,14	17,21	18,26	13,45	12,31	14,96
AGPI						
C18:2	1,07	1,06	1,23	1,55	1,36	1,53
C18:3	0,46	0,51	0,54	0,55	0,6	0,51
C20:2	0,89	0,83	0,75		0,78	0,49
C20:3 n 6	0,39					
C20:3	6,57	5,63	5,76	5,91	8,73	5,3
C20:4	0,19					
C20:5 n 3	8,48	7,39	6,98	9,16	10,7	7,78
C22:6 n 3	9,45	8,09	6,58	9,88	14,72	6,67
Total AGPI	27,5	23,51	21,84	27,06	36,89	22,28
AGNI	28,81	28,02	37,39	25,53	20,06	30,25

LT = Lipídeos totais; AG = ácido graxo; AGS = ácido graxo saturado, AGM = ácido graxo monoinsaturado, AGPI = ácido graxo polinsaturado; AGNI = ácido graxo não identificado

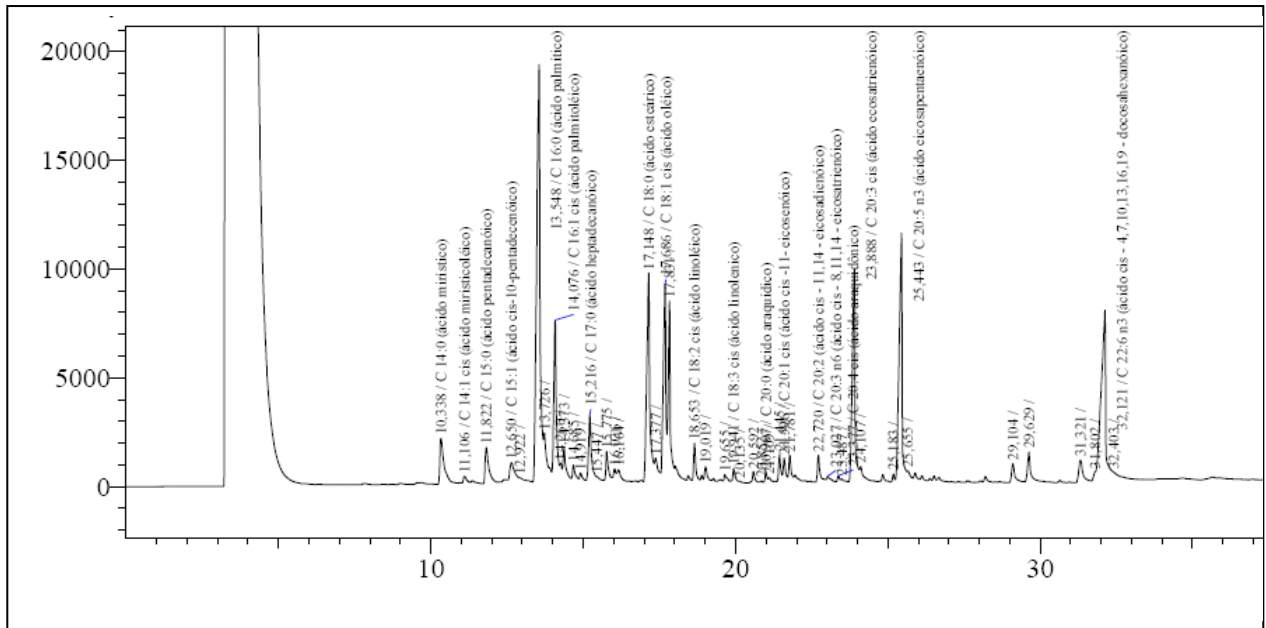


Figura 20 - Cromatograma de camarão descabeçado no mês de junho

Os percentuais das áreas de pico dos ácidos graxos saturados – AGS variaram de 30,54 a 33,97%. A variação dos ácidos graxos monoinsaturados - AGM foram de 12,31 a 17,26%. O total de AGPI variou de 21,84 a 36,89%. De acordo com USDA (2007), o valor médio de AG encontrado em camarão da família Penaeidae é de 33% de AGS, 25% de AGM e de 67% de AGPI. Com relação aos ácidos graxos da família n-3, os EPA e DHA foram os mais abundantes, com variação de 6,98 a 10,7% do EPA e, 6,67 a 14,72% do DHA. De acordo com Mooney et al. (2004), em virtude do baixo conteúdo lipídico do camarão, o aporte de ômega-3 (180 mg/100 g) é mais baixo do que em salmão (2985 mg/100 g) e peixes em geral (350 mg/100 g), no entanto maior do que em frango ou carne (30 mg/100 g), sendo uma vantagem.

Camarões do gênero Penaeidae tem composição de ácidos graxos similar ao que ingerem. Os camarões se alimentam de uma variedade de organismos, que incluem microalgas, algas, poliquetos, crustáceos e bivalves, como também de detritos. No entanto, já se comprovou que as fontes alimentares têm a mesma porcentagem de lipídeos, assim como ácidos graxos, sendo a principal razão de variação dos valores detectados devido às condições das amostras utilizadas, a metodologia empregada, com respeito a parte do animal utilizada para a análise (CABRERA et al., 2005).

3.2.2.3 Minerais

A Tabela 22 apresenta a composição em minerais para camarões estudados na pesquisa e os valores da base de dados de nutrientes do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos - USDA para camarões da família Penaeidae (ESTADOS UNIDOS, 2007), bem como a dose de ingestão diária recomendada – IDR para pessoas adultas, pela ANVISA (BRASIL, 2005).

Tabela 22 - Composição de minerais em camarões inteiros e descabeçados

Minerais	Inteiro	Descabeçado	ESTADOS UNIDOS (2007)		IDR (BRASIL, 2005)
			(mg/100 g)		
P	268 ± 15	204 ± 28	205		700 mg
K	156 ± 85	116 ± 48	185		
Na	235 ± 49	170 ± 56	148		
Ca	928 ± 0,9	478 ± 91	52		1000 mg
Mg	54 ± 0,8	34 ± 11	37		260 mg
Fe	5,95 ± 1,23	2,77 ± 0,23	2,41		14 mg
Zn	1,91 ± 0,18	1,18 ± 0,08	1,11		7 mg
Cu	1,08 ± 0,47	0,32 ± 0,12	0,26		900 mcg
Mn	0,07 ± 0,01	nd	0,05		2,3 mg
S	239 ± 73	243 ± 20			

*mcg/100g; nd – não detectado

Segundo Navarro (1991), uma porção de pescado magro cobre entre 10 e 20% do aporte diário de minerais necessários, sendo os mais abundantes o I, Cl, K, P, Na, Cl, Mg e Ca. De acordo com a Tabela 21, uma porção de 100 g de camarão inteiro poderia contribuir com 39% das necessidades de P, 92% de Ca, 21% de Mg, 40% de Fe e 27% de Zn, enquanto que o camarão descabeçado contribuiria com 29% de P, 48% de Ca, 13% de Mg, 20% de Fe e 17% de Zn. Portanto, os camarões tanto inteiros como descabeçados contribuem, consideravelmente, com o aporte de minerais importantes. O cálcio, por exemplo, é necessário para a formação dos ossos e dentes, correto funcionamento do sistema nervoso e muscular e a coagulação do sangue e seu metabolismo está intimamente ligado ao do P, podendo haver certas complicações quando há o consumo de alimentos ricos em P e pobres em Ca, fato não observado no camarão. Menos de 40 % do cálcio da dieta é absorvido pelo organismo. Seu aproveitamento é melhor quando associado a proteínas e na presença de vitamina D; a carência de Fe causa anemia, cansaço e debilidade muscular; o K é necessário para manter a pressão osmótica; o Mg é essencial para formação óssea, atividade muscular e nervosa e, também, para muitos processos metabólicos; o Cu e o Zn são componentes de muitas enzimas, que catalisam processos de oxidação e redução.

3.3. Conclusões

Os camarões da espécie *Xyphopenaeus kroyeri* são fontes de proteína consideráveis e de minerais, particularmente cálcio e fósforo, com baixo teor lipídico e calórico.

Os camarões descabeçados e capturados no mês de junho apresentaram a somatória de 49,2% para ácidos graxos insaturados, valor elevado quando comparado a outras carnes.

Referências

ALMEIDA, J. C.; PERASSOLO, M. S.; CAMARGO, J. L.; BRAGAGNOLO, N.; GROSS, J. L. Fatty acid composition and cholesterol content of beef and chicken meat in Southern Brazil. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 42, n. 1, Jan./Mar., 2006.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis** of AOAC International. 18. ed. th. Gaithersburg, 2005. cap. 35, p. 8.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, Montreal, v. 37, n. 8, p. 911–917, 1959.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 269, de 2 de setembro de 2005. **Regulamento técnico sobre ingestão diária recomendada (IDR) de proteínas, vitaminas e minerais**. Disponível em: <<http://anvisa.gov.br/e-legis/>>. Acesso em: 19 set. 2007.

_____. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003. **Regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional**. Disponível em: <<http://anvisa.gov.br/e-legis/>>. Acesso em: 19 set. 2007.

BOUZAN, C.; COHEN, J. T.; CONNOR, W. E.; KRIS-ETHERTON, P. M.; GRAY, G. M.; KÖNIG, A.; LAWRENCE, R. S.; SAVITZ, D. A.; TEUTSCH, S. M. A quantitative analysis of fish consumption and stroke risk. **American Journal of Preventive Medicine**, New York, v. 29, n. 4, p. 347-352, 2005.

BRANCO, J. O. Biologia e pesca do camarão sete-barbas *Xyphopenaeus kroyeri* (Heller) (Crustácea, Penaeidae), na Armação do Itapocoroy, Penha, Santa Catarina, Brasil. **Revista Brasileira de Zoologia**, Curitiba, v. 22, n. 4, p. 1050-1062, dez. 2005.

BRESSAN, M. C.; ODA, S. H. I.; CARDOSO, M. G.; MIGUEL, G. Z.; FREITAS, R. T. F.; VIEIRA, J. O.; FARIA, P. B.; SAVIAN, T. V.; FERRÃO, S. P. B. Composição de ácidos graxos dos cortes comerciais de capivara (*Hydrochaeris hydrochaeris* L. 1766). **Ciências Agrotécnicas**, Lavras, v. 28, n. 6, p. 1352-1359, nov./dez. 2004.

CABRERA, T.; CABRERA, G.; ROSAS, J.; VELÁSQUEZ, A.; SILVA, M. Variación de lípidos y ácidos grasos en camarones marinos consumidos en Venezuela. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, Caracas, v. 55, n. 2, p. 194-200, jun. 2005.

CADUN, A.; CAKLI, S.; KISLA, D. A study of marination of deepwater pink shrimp (*Parapenaeus longirostris*, Lucas, 1846) and its shelf life. **Food Chemistry**, Barking, v. 90, p. 53-59, 2005.

ESTADOS UNIDOS. Departamento de Agricultura. **Base de dados de nutrientes** – camarão Penaeidae, cru. Disponível em: <www.unifep.br/dis/servicos/nutri/nutri.php>. Acesso em: 19 set. 2007.

FREITAS, A. S.; BORGES, J. T. S.; COSTA, R. K.; CORNEJO, F. E. P.; WILBERG, V. C. Teores de lipídios totais, ácidos graxos e colesterol em resíduos desidratados de camarão sete-barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*, Heller 1862) capturado no estado do Rio de Janeiro. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 20, n. 2, p. 355-362, jul./dez. 2002.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acids methyl esters. **Laboratory Practice**, London, v. 22, p. 475-476, 1973.

KONIG, A.; BOUZAN, C.; COHEN, M. S.; CONNOR, W. E.; KRIS-ETHERTON, P. M.; GRAY, G. M.; LAWRENCE, R. S.; SAVITZ, D. A.; TEUTSCH, S. M. A quantitative analysis of fish consumption and coronary heart disease mortality. **American Journal of Preventive Medicine**, New York, v. 29, n. 4, p. 335-346, 2005.

LIRA, G. M.; FILHO, J. M.; SANT'ANA, L. S.; TORRES, R. P.; OLIVEIRA, A. C. D.; OMENA, C. M. B. D.; NETA, M. D. L. D. S. Perfil de ácidos graxos, composição centesimal e valor calórico de moluscos crus e cozidos com leite de coco da cidade de Maceió-Al. **Revista Brasileira de Ciências Farmacológicas**, São Paulo, v. 40, n. 4, p. 529-537, out./dez. 2004.

LUZIA, L. A.; SAMPAIO, G. R.; CASTELLUCCI, C. M. N.; TORRES, E. A. F. S. The influence of season on the lipid profiles of five commercially important species of Brazilian fish. **Food Chemistry**, Barking, v. 83, p. 93-97, 2003.

MOONEY, B. D.; NICHOLS, P. D.; ELLIOT, N. G. **Seafood the good food II. Oil profiles for futher Australian seafoods, and influencing factors**. Melbourne: Fisheries R&D Corporation (CSIRO), 2002, 126 p.

NAVARRO, M. P. Valor nutritivo del pescado. I. Pescado fresco. **Revista Agroquímica Tecnología Alimentos**, v. 31, n. 1, p. 330-334, 1991.

OGAWA, M.; MAIA, E. L. **Manual de pesca: ciência e tecnologia do pescado**. São Paulo: Varela, 1999. 423 p.

PEDROSA, L. F. C.; COZZOLINO, S. M. F. Composição centesimal e de minerais de mariscos crus e cozidos da cidade de Natal/RN. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 21, n. 2, p. 154-157, maio/ago. 2001.

SARRUGE, J. R.; HAAG, H. P. **Análises químicas em plantas**. Piracicaba: ESALQ-USP, 1974, p. 56.

YANAR, Y.; ÇELIK, M. Note. Seasonal variations of fatty acid composition in wild marine shrimps (*Penaeus semisulcatus* De Haan, 1844 and *Metapenaeus monoceros* Fabricus, 1789) from the Eastern Mediterranean Sea. **Food Science and Technology International**, London, v. 11, n. 5, p. 391-395, 2005.

ANEXOS

ANEXO A - BNVT (mg N/100 g) em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento

Armazenamento (dias)	Tratamento					
	C	S1	S2	H1	H2	P
1°	10,05 ^{a/x}	8,65 ^{a/x}	12,6 ^{a/x}	9,8 ^{a/x}	9,1 ^{a/x}	15,06 ^{a/x}
4°	10,96 ^{a/xy}	12,97 ^{ab/xy}	15,27 ^{ab/xy}	12,29 ^{ab/x}	12,71 ^{ab/x}	22,75 ^{a/y}
8°	21,74 ^{b/x}	20,2 ^{bc/x}	20,16 ^{ab/x}	19,93 ^{bc/x}	18,39 ^{ab/x}	38,25 ^{b/y}
12°	30,84 ^{b/xy}	25,65 ^{c/x}	25,53 ^{b/x}	24,45 ^{c/x}	21,39 ^{b/x}	37 ^{b/y}

*Valores seguidos por letras diferentes na mesma linha (a, b, c...) e valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna (x, y, z...) diferem entre si estatisticamente a 5% pelo teste Tukey

ANEXO B – TMA (mg N/100 g) em camarões submetido aos tratamentos com antimelanóticos

Tratamento	C	S1	S2	H1	H2	P
Média	0,64 ^{ab}	0,64 ^{ab}	0,85 ^a	0,54 ^b	0,5 ^b	1,13 ^c

*Valores seguidos por letras diferentes diferem entre si estatisticamente a 5% pelo teste Tukey

ANEXO C - TMA (mg N/100 g) em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento

Armazenamento (dias)	Tratamento					
	C	S1	S2	H1	H2	P
1°	0,32 ^{a/x}	0,41 ^{a/xy}	0,87 ^{a/y}	0,36 ^{a/xy}	0,34 ^{a/xy}	0,8 ^{a/xy}
4°	0,48 ^{a/x}	0,56 ^{ab/x}	0,81 ^{a/x}	0,43 ^{ab/x}	0,46 ^{a/x}	0,89 ^{ab/x}
8°	0,63 ^{a/x}	0,69 ^{ab/x}	0,86 ^{a/xy}	0,55 ^{ab/x}	0,51 ^{a/x}	1,29 ^{bc/y}
12°	1,12 ^{b/xy}	0,91 ^{b/x}	0,87 ^{a/x}	0,84 ^{b/x}	0,69 ^{a/x}	1,53 ^{c/y}

*Valores seguidos por letras diferentes na mesma linha (a, b, c...) e valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna (x, y, z...) diferem entre si estatisticamente a 5% pelo teste Tukey

ANEXO D - pH em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento

Armazenamento (dias)	Tratamento					
	C	S1	S2	H1	H2	P
1°	7,68 ^{a/x}	7,68 ^{a/x}	7,74 ^{a/xy}	7,59 ^{a/x}	7,56 ^{a/x}	7,97 ^{a/y}
4°	8,06 ^{b/xy}	8,05 ^{b/xy}	8,1 ^{b/xy}	8,03 ^{b/xy}	8 ^{b/x}	8,23 ^{b/y}
8°	8,11 ^{bc/x}	8,14 ^{bc/x}	8,17 ^{b/xy}	8,12 ^{bc/x}	8,18 ^{bc/xy}	8,29 ^{bc/y}
12°	8,3 ^{c/x}	8,3 ^{c/x}	8,31 ^{b/x}	8,29 ^{c/x}	8,25 ^{c/x}	8,48 ^{c/x}

*Valores seguidos por letras diferentes na mesma linha (a, b, c...) e valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna (x, y, z...) diferem entre si estatisticamente a 5% pelo teste Tukey

ANEXO E - Evolução da população de mesófilos e psicrotróficos em camarões inteiros e descabeçados submetidos aos tratamentos com antimelanóticos

Tratamentos	Dia	maio		junho		agosto	
		Mesófilos	Psicrotróficos	Mesófilos	Psicrotróficos	Mesófilos	Psicrotróficos
Log UFC/g							
IC	1°	3,93	3,54	4,2	5,15	3,81	5,39
	4°	4,53	6,03	5,68	6,66	4,77	6,25
	8°	4,49	5,4	7,26	7,77	-	6,3
	12°	3,54	5,48	6,7	7,23	4,43	6,8
IS1	1°	4,88	5,5	3,34	4,91	3,38	5,45
	4°	4,39	5,67	5,46	6,06	4,28	5,5
	8°	5,52	5,96	6,42	7,25	2,53	6,25
	12°	-	5,58	6,62	7,17	4,52	7,65
IS2	1°	3,92	4,62	3,47	4,51	-	4,85
	4°	5,18	6,42	5,41	5,76	3,62	5,4
	8°	5,43	6,25	6,95	7,2	3,25	5,85
	12°	4,41	5,68	5,87	7,99	3,85	6,83
IH1	1°	-	-	4,47	5,48	-	5,16
	4°	4,09	6,39	6,29	6,69	4,46	6,36
	8°	4,67	6,64	7,24	7,58	-	6,4
	12°	4,69	7,63	6,84	7,35	3,41	7,25
IH2	1°	-	3,66	-	4,47	3,23	4,48
	4°	3,52	4,62	4,79	5,87	4,6	5,49
	8°	5,81	5,9	5,35	5,67	2,66	5,79
	12°	-	6,22	6,78	7,11	4,09	6,1
IP	1°	5,13	5,74	5,31	6,59	6,1	5,01
	4°	7,54	7,68	6,85	7,05	5,04	6,04
	8°	7,7	8,48	7,92	8,45	-	5,45
	12°	6,93	8,4	7,88	7,8	5,21	6,19
DC	1°	4,13	4,77	3,89	5,24	4,25	5,56
	4°	4,64	5,37	6,33	6,84	6,37	6,44
	8°	5,41	6,5	7,48	7,6	3,4	6,45
	12°	4,92	6,56	6,38	6,92	4,14	6,53
DS1	1°	3,32	4,24	4,23	5,03	4,04	5,08
	4°	3,97	5,15	4,41	6,33	4,62	5,52
	8°	4,95	7,49	6,62	6,75	3,2	6,32
	12°	4,58	6,62	7,47	7,7	3,39	7,08
DS2	1°	3,48	4,11	3,37	4,64	4,01	4,69
	4°	4,68	5,63	-	5,83	4,39	5,62
	8°	6,04	6,75	5,14	7,12	-	6,03
	12°	-	6,6	6,97	7,11	3,46	6,92
DH1	1°	3,98	4,27	3,82	5,35	-	5,27
	4°	4,59	6,09	4,97	6,56	3,87	6,08
	8°	8,01	8,26	5,72	7,84	4,68	6,34
	12°	-	6,53	7,04	7,3	4,69	6,84
DH2	1°	-	3,82	3,97	4,36	3,48	3,53
	4°	4,64	6,39	3,55	5,39	2,53	4,92
	8°	4,79	6,59	4,59	6,14	2,82	5,15
	12°	4,43	6,67	6,36	6,72	2,92	5,8
DP	1°	6,32	7,2	6,39	6,6	6,89	6,91
	4°	6,16	7,09	6,46	6,8	6,16	6,96
	8°	7,67	8,02	6,35	7,49	6,35	8,46
	12°	7,11	8,23	6,63	6,66	6,62	7,32

Inteiro controle - IC; inteiro metabissulfato de sódio 1,25% - IS1; inteiro metabissulfato de sódio 2,50% - IS2; inteiro 4-hexylresorcinol 0,01% - IH1; inteiro 4-hexylresorcinol 0,1% - IH2; inteiro metabissulfato em pó - IP; descabeçado controle - DC; descabeçado metabissulfato de sódio 1,25% - DS1; descabeçado metabissulfato de sódio 2,50% - DS2; descabeçado 4-hexylresorcinol 0,01% - DH1; descabeçado 4-hexylresorcinol 0,1% - DH2; descabeçado metabissulfato em pó - DP.

ANEXO F - Microrganismos mesófilos (log UFC/g) em camarão submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento

Armazenamento (dias)	Tratamento					
	C	S1	S2	H1	H2	P
1°	4,04 ^{a/xy}	3,87 ^{a/xy}	3,54 ^{a/xy}	2,83 ^{a/x}	1,91 ^{a/x}	6,48 ^{a/y}
4°	5,39 ^{a/x}	4,52 ^{a/x}	4,21 ^{a/x}	4,61 ^{a/x}	3,94 ^{a/x}	6,37 ^{a/x}
8°	5,17 ^{a/x}	5,41 ^{a/x}	4,97 ^{a/x}	5,7 ^{a/x}	4,96 ^{a/x}	6,5 ^{a/x}
12°	4,94 ^{a/x}	4,6 ^{a/x}	4,43 ^{a/x}	5,61 ^{a/x}	4,26 ^{a/x}	6,79 ^{a/x}

*Valores seguidos por letras diferentes na mesma linha (a, b, c...) e valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna (x, y, z...) diferem entre si estatisticamente a 5% pelo teste Tukey

ANEXO G - Microrganismos psicrotróficos (log UFC/g) em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento

Armazenamento (dias)	Tratamento					
	C	S1	S2	H1	H2	P
1°	4,94 ^{a/x}	5,04 ^{a/x}	4,57 ^{a/x}	4,42 ^{a/x}	4,12 ^{a/x}	6,34 ^{a/xy}
4°	6,27 ^{ab/x}	5,71 ^{ab/x}	5,78 ^{ab/x}	6,36 ^{b/x}	5,45 ^{ab/x}	6,94 ^{ab/x}
8°	6,67 ^{b/x}	6,67 ^{b/x}	6,53 ^{b/x}	7,18 ^{b/x}	5,87 ^{b/x}	7,73 ^{b/xy}
12°	6,59 ^{b/x}	6,97 ^{b/x}	6,86 ^{b/x}	7,15 ^{b/x}	6,44 ^{b/x}	7,43 ^{ab/xy}

*Valores seguidos por letras diferentes na mesma linha (a, b, c...) e valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna (x, y, z...) diferem entre si estatisticamente a 5% pelo teste Tukey

ANEXO H - Notas para estágios de melanose em camarões submetidos aos tratamentos com antimelanóticos, durante o armazenamento

Armazenamento (dias)	Tratamentos					
	IC	IS1	IS2	IH1	IH2	IP
1°	1,68 ^{a/x}	1,12 ^{a/x}	1,03 ^{a/x}	1,24 ^{a/x}	1,11 ^{a/x}	2,19 ^{a/x}
2°	2,22 ^{ab/x}	1,49 ^{a/x}	1,27 ^{a/x}	1,64 ^{a/x}	1,21 ^{a/x}	2,28 ^{ab/x}
4°	2,67 ^{abc/x}	2,12 ^{ab/xy}	1,90 ^{ab/xy}	1,81 ^{ab/xy}	1,28 ^{a/y}	2,85 ^{bc/x}
6°	2,82 ^{bc/x}	3,02 ^{bc/x}	2,92 ^{bc/x}	2,47 ^{ab/xy}	1,49 ^{a/y}	2,89 ^{bc/x}
8°	3,16 ^{b/x}	3,46 ^{c/x}	3,28 ^{c/x}	2,46 ^{abc/xy}	1,65 ^{a/y}	3,18 ^{bc/x}
10°	3,41 ^{c/x}	3,39 ^{c/x}	3,36 ^{c/x}	2,69 ^{bc/x}	2,26 ^{ab/x}	3,47 ^{c/x}
12°	3,8 ^{c/x}	3,69 ^{c/x}	3,55 ^{c/x}	3,02 ^{c/x}	2,27 ^{ab/y}	3,54 ^{c/x}

*Valores seguidos por letras diferentes na mesma linha (a, b, c...) e valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna (x, y, z...) diferem entre si estatisticamente a 5% pelo teste Tukey

ANEXO I – Folha de avaliação de melanose

Data: _____ Nome: _____

Muito obrigada pela participação nesta pesquisa. Você irá receber 6 amostras codificadas de camarão e compará-las com a escala ao lado. Atribua uma nota para cada um dos 10 camarões de cada amostra.

Nota	Descrição
1	Ausente
2	Leve a moderada (até 30% da superfície do corpo afetada).
3	Severo (30-70% da superfície do corpo afetada).
4	Extremamente severa (70-100% da superfície do corpo afetada)

Amostra	Camarões									
	a	b	c	d	e	F	g	h	i	j

- Alguma amostra apresenta discrepância de cor? Qual? _____
- Alguma amostra apresentam discrepância de odor? Qual? _____
- Você constata algum defeito físico na amostra? Que tipo de defeito? _____
- Outras observações: _____