

BHT E SEUS METABÓLITOS FORMADOS DURANTE O PROCESSO OXIDATIVO EM GORDURA DE FRANGO

Anne Caroline da Rocha Bernardino (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Ricardo Souza Vasconcellos (Orientador), e-mail: annecaroline.bernardino@gmail.com.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Agrárias, PR.

Zootecnia; Avaliação de Alimentos Para Animais.

Palavras-chave: Antioxidantes, compostos secundários, ácidos graxos, espectrometria de massas.

Resumo:

Antioxidantes sintéticos são comumente utilizados em Pet food para garantir a estabilidade oxidativa. São conhecidos pelo menos 14 produtos secundários da oxidação do BHT. Neste projeto foi estudado a relação entre a dose de BHT e as perdas de ácidos graxos ao longo de 21 dias da vida de prateleira pelo método acelerado em estufa a 60°C, e também caracterizou os produtos secundários da oxidação. Para isto, uma mesma amostra de gordura de aves foi dividida em quatro tratamentos: Controle (sem qualquer adição), e pela adição de 100, 200, e 300 mg/kg de BHT. Nestes tratamentos foram comparadas as perdas de ácidos graxos, a extensão das perdas de BHT e formação dos produtos secundários da oxidação. Os resultados são apresentados de forma descritiva. O protocolo foi eficiente em promover a oxidação do ingrediente, uma vez que o Índice de Peróxido das amostras atingiu valores superiores a 10 mEq/kg em todas as amostras, porém, inversamente relacionado a dose de BHT. Da mesma forma, as perdas de ácidos graxos durante a oxidação foram inversamente relacionadas a concentração de antioxidante. Os principais metabólitos do BHT formados no processo oxidativo foram o BHT-OH e BHT-Q, os quais apresentaram uma correlação direta e significativa com as concentrações de ácidos graxos e inversa aos Índices de peróxido. Os resultados deste estudo demonstram a importância do uso de antioxidantes na proteção contra a oxidação, porém, tem sido demonstrado que os metabólitos do BHT encontrados durante a oxidação da gordura apresentam potenciais efeitos carcinogênicos, devendo ser melhor investigados.

Introdução

A humanização de cães e gatos vem se tornando cada vez mais habitual, provocando uma elevação exponencial no setor *pet food*. Devido ao crescimento, a qualidade dos produtos ofertados necessita de maior supervisão em relação à composição nutricional, e sua qualidade.

Os lipídios, presentes em gorduras e óleos, apresentam propriedades organolépticas que conferem sabor, cor e textura para os alimentos (Silva et al., 1999; Tian et al., 2013). Além de terem propriedades fisiológicas fundamentais para o organismo. Para manter a estabilidade das fontes lipídicas durante a vida útil de um alimento, os antioxidantes são utilizados os quais podem ser de origem sintética ou natural. Os antioxidantes sintéticos são comumente utilizados, porém existem limites legais estabelecidos. Apesar de efetivos na proteção da gordura, para exercer sua ação protetora, os antioxidantes reagem diretamente com os radicais livres e se oxidam levando a produção de compostos secundários de sua oxidação. Para o BHT, por exemplo, são conhecidos pelo menos 14 compostos secundários de sua oxidação, sendo que muitos exercem papel antioxidante, e podem ser potencialmente tóxicos se presentes em altas concentrações (Nieva-Echevarría et al., 2015). Apesar de isso ser conhecido, atualmente, no controle de qualidade industrial analisam-se com frequência, apenas os antioxidantes e, padronizar técnicas que permitam quantificar seus produtos secundários.

Materiais e métodos

A coleta do material foi realizada no frigorífico Coroaves, localizado em Gleba Patrimônio, Paraná-Brasil. Ao todo foram coletados 24 Kg de vísceras de frescas.

Foram pesados 12kg do material para cada subamostra, que logo após, submetidos ao processo de cozimento em um digestor com capacidade reduzida. Foram divididos em dois tratamentos, em que o primeiro não houve adição de antioxidantes, já o segundo, colocados 3,6g de hidroxitolueno butilado (BHT).

Após a separação, foram obtidos 1,35L de gordura sem adição do BHT, e 1,42L para o tratamento com 300 ppm do antioxidante. No laboratório de alimentos do Departamento de Química na Universidade Estadual de Maringá, o material sem antioxidante foi dividido em três tratamentos: 0, 100, e 200 ppm. Foram adicionados 60 mL do material em 12 garrafas de recipientes de vidro, armazenadas em estufa a 60 °C por vinte e um dias.

Os tratamentos foram caracterizados de acordo com a quantidade do BHT adicionado, sendo 0 (controle negativo), 100 ppm, 200 ppm, e 300 ppm. Passados cinco horas de preparação, houve a realização da primeira análise de índice de peróxido, e sequencialmente a cada sete dias.

A metodologia de índice de peróxido consistiu na determinação da quantidade de peróxidos presente no óleo, incluindo todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio (KI), em termos de miliequivalentes (meq) de peróxido por 1000 g de amostra.

As análises de ácidos graxos foram realizadas por Cromatografia em fase Gasosa (CG) empregando a metodologia de esterificação ISO- 5509 (1978). A análise cromatográfica foi realizada em um cromatógrafo ThermoScientific Trace Ultra 3300. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas a 235°C por 16 minutos, já da coluna a 165°C. As amostras foram injetadas

em modo split, com proporção de 1:40 e volume de injeção de 1,0 μ , e analisadas com 3 repetições.

Foi também realizado a análise de ESI-MS, via UPLC, para identificação da formação de compostos de degradação ao longo dos dias, mesmo na presença do BHT. A técnica consistiu na filtragem dos solventes por membrana de 0,45 μ m. As condições de trabalho da fonte de ionização foram as seguintes: tensão capilar, 3,50 kV; temperatura da fonte, 150 °C; fluxo do cone, 50 L h⁻¹; vazão de gás (Nitrogênio) de dessolvatação, 399 L h⁻¹; temperatura de dessolvatação, 349 °C; e o cone do fluxo do gás, 30 L Hr. A aquisição de dados foi realizada com o software MassLynx v 4.1.

Resultados e Discussão

A estabilidade oxidativa da gordura de frango foi avaliada pelo acompanhamento do índice de peróxido (IP) das amostras mantidas a 60°C por 21 dias. O protocolo se mostrou efetivo em promover a oxidação das amostras e esta foi inversamente relacionada com a concentração de BHT. No tratamento Controle, o IP atingiu 20,14 mEq/kg durante a vida de prateleira e estes valores foram decrescentes com a inclusão de BHT, sendo de 16,8 mEq/kg, 13,5 mEq/kg e 11,4 mEq/kg, respectivamente nas doses de 100, 200 e 300 ppm.

As perdas de ácidos graxos também acompanharam as tendências do IP, sendo as maiores perdas encontradas no tratamento Controle e à medida que se elevou as doses de BHT, tais perdas foram reduzidas (Figura 1). No tratamento Controle as perdas de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados foram, respectivamente, de 19,3%, 17,6% e 10,4%, durante os dias de shelf-life.

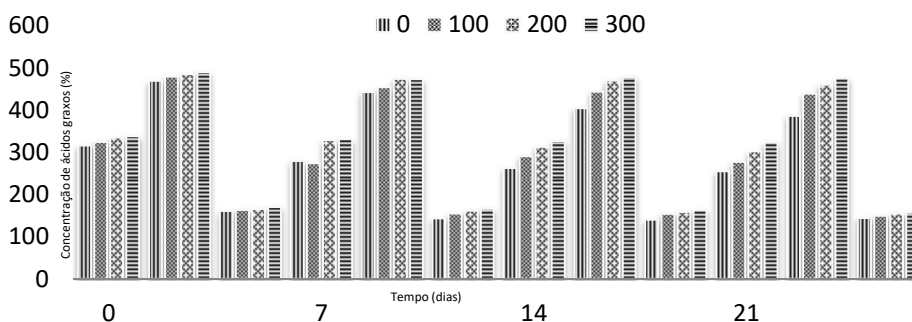


Figura 1. Concentração de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados durante os 21 dias em estufa a 60°C das amostras de gordura de frango preservadas com diferentes níveis de BHT (0, 100ppm, 200ppm, 300ppm).

Pela análise de UPLC-MS, identificou-se o BHT e outros 14 metabólitos, sendo os dois mais evidentes, o BHTOH (2,6-Di-tert-butyl-4- hydroxy-4-methyl-2,5- cyclohexadien-1-one), e BHTQ (2,6-Di-tert-butyl-2,5-cyclohexadien-1,4-dione) que podem atuar como pró-oxidantes, sendo ainda este último com potencial carcinogênico (Bolton e outros 1990; Guyton e

outros 1991; Nagai e outros 1993). A intensidade do pico do BHT reduziu nos tratamentos com 100, 200 e 300 mg/kg, respectivamente, 41,24%; 51,37% e 35,83%.

As correlações entre BHT, BHTOH e BHTQ foram inversas com IP e diretas com as concentrações de ácidos graxos, indicando a importância destes compostos na preservação da qualidade da gordura. No entanto, a medida que se eleva as concentrações de BHT, mais metabólitos são formados e, para tanto, é importante conhecer os impactos à saúde visando promover melhor segurança no emprego em Petfood.

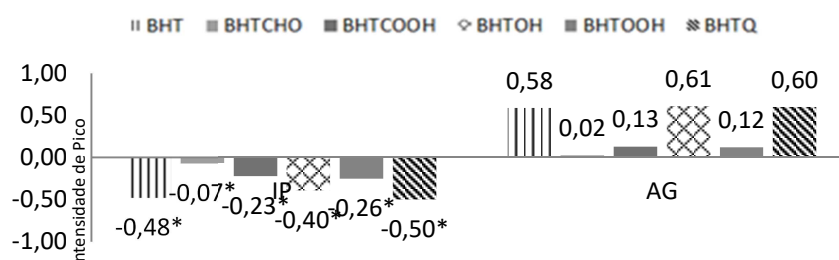


Figura 2. Correlações entre a concentração de ácidos graxos e BHT e seus metabólitos durante os 21 dias em estufa a 60°C de gordura de frango preservadas com diferentes níveis de BHT (0, 100ppm, 200ppm, 300ppm).

Conclusões

Pelos resultados obtidos foi possível verificar a importância do uso de antioxidantes na preservação da qualidade de gordura de frango. No entanto, a formação de compostos secundários da oxidação, especialmente o BHTOH e BHTQ devem ser melhor estudados por apresentarem potenciais impactos negativos à saúde.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo financiamento da bolsa.

Referências

- Bolton JL, Sevestre H, Ibe BO, Thompson JA. 1990. Formation and reactivity of alternative quinone methides from butylated hydroxytoluene: possible explanation for species-specific pneumotoxicity. *Chem Res Toxicol* 3(1):65–70.
- Nieva-Echevarría, B.; Manzanos, M.J.; Goicoechea, E.; Guillen, M.D. 2,6-Di-Tert-ButylHydroxytoluene and Its Metabolites in Foods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. V.14, 2015, 67-92
- Silva et al, 1999 F.A.M. Silva, M.F.M. Borges, M.A. Ferreira. Métodos Para Avaliação Do Grau De Oxidação Lipídica E Da Capacidade Antioxidante. *Quim. Nova*, 22 (1999), Pp. 94-103.
- Silva, D. J.; Queiroz. A. C. *Análise De Alimentos: Métodos Químicos E Biológicos*. 2. Ed. Viçosa, MG: UFV. 2002. 178 P.