

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
DEPARTAMENTO DE NUTRIÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NUTRIÇÃO HUMANA**

**Caracterização química, física e de compostos funcionais em cebolas frescas e
minimamente processadas**

Lidiane Batista Muniz

**BRASÍLIA
Distrito Federal - Brasil
Agosto - 2007**

LIDIANE BATISTA MUNIZ

**Caracterização química, física e de compostos funcionais em cebolas frescas e
minimamente processadas**

Dissertação apresentada à Universidade de
Brasília como requisito parcial a obtenção do
título de Mestre em Nutrição Humana.

Orientador: Prof. Dr. Celso Luiz Moretti

Co-orientadora: Dr^a. Patrícia Gonçalves Baptista de Carvalho

BRASÍLIA
Distrito Federal - Brasil
Agosto - 2007

Dissertação defendida e aprovada no Departamento de Nutrição da Universidade de Brasília - Programa de Pós-Graduação em Nutrição Humana, pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Dr. Celso Luiz Moretti
(Orientador - Departamento de Nutrição - UnB/ Embrapa Hortaliças - DF)

Dr^a. Patrícia Gonçalves Baptista de Carvalho
(Co-orientadora - Embrapa Hortaliças - DF)

Dr^a. Leonora Mansur Mattos
(Membro - Embrapa Hortaliças - DF)

Dr^a. Cristina Maria Monteiro Machado
(Membro - Embrapa Hortaliças - DF)

DEDICATÓRIA

Dedico a todos os pesquisadores que, diante da inexistência de caminhos, os criaram e tornaram mais fácil a jornada de todos nós que viemos depois.

AGRADECIMENTOS

Escrever uma dissertação de mestrado é como dar um presente. Passei muito tempo escolhendo as palavras certas, depois eu as envolvi numa embalagem agradável e finalmente espero que seja apreciada como uma soma para a ciência. Mas só fui capaz de escrever esta dissertação graças a outros presentes que recebi de muitas pessoas - e quero agradecer:

A Deus, por me guiar em todos os momentos da vida e por me presentear com mais esta realização;

À Universidade de Brasília, pela oportunidade e ao Programa de Pós-graduação em Nutrição Humana, por toda a assistência necessária à realização deste trabalho;

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo apoio financeiro;

Ao Prof. Dr. Celso Luiz Moretti, pela orientação, oportunidade, credibilidade e paciência e também por partilhar tão generosamente seu tempo, sabedoria, conselho e amizade;

À Dr^a. Patrícia Gonçalves Baptista de Carvalho, pela co-orientação, paciência, disponibilidade, ensinamentos, amizade e valiosas sugestões para a realização deste trabalho;

Às Dr^{as}. Leonora Mansur Mattos e Cristina Maria Monteiro Machado, pelos ensinamentos, disponibilidade, incentivo e apoio;

Aos Drs. Valter Rodrigues Oliveira e Nuno Rodrigo Madeira, pela disponibilidade e apoio no fornecimento das cebolas;

Ao técnico João Batista Gomes, pela amizade, incentivo e apoio em todas as etapas da parte experimental deste trabalho;

Às estagiárias do laboratório de Pós-colheita – Mari Matsuoka Tomikawa, Ana Helena Santana Barbosa, Cleneide Oliveira Melo, Rosa Maria de Deus de Sousa, Livia Oliveira Pinelli e Ester Yosino da Silva;

Aos pesquisadores e funcionários da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), Centro Nacional de Pesquisa de Hortaliças (CNPq) - Brasília/DF, por terem carinhosamente me acolhido;

À Universidade Federal de Ouro Preto - MG e à Escola de Nutrição, pela oportunidade de realização da graduação e por proporcionar a Iniciação Científica;

As Dr^a. Silvana Pedroso de Oliveira e Dr^a. Silvia Nascimento de Freitas, pela credibilidade depositada e pelos primeiros ensinamentos de como realizar pesquisa com responsabilidade e veracidade durante a graduação;

À minha família – ao meu Pai, mesmo não estando presente em vida, sei que está orgulhoso; à minha Mãe, por ser exemplo de fé, força, coragem e superação; aos meus irmãos Wesley, Wilson e Liliane, por tolerarem os longos períodos de silêncio e pela ausência em momentos especiais; aos sobrinhos Mateus e Maria Eduarda, pelo sorriso que ilumina a vida; e aos demais familiares, pela força e pelas palavras positivas;

Aos muitos amigos – em especial as irmãs Conventinas, Daniela (Dany), Flávia (Muda) e Wagner (Dapas), por me oferecerem o privilégio da amizade verdadeira, apesar da distância, e pela torcida incondicional;

À Ms. Yara Severino de Queiroz, pela amizade e pela importante colaboração para o desenvolvimento dessa dissertação;

À Ms. Helissa Moreira Mendonça, pela valiosa amizade demonstrada principalmente nos momentos mais difíceis.

A todos, que ajudaram de alguma forma, meus sinceros agradecimentos.

Pretendo cumprir a promessa de prosseguir nessa estrada e compartilhar todos os presentes recebidos.

SUMÁRIO

LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xxvi
LISTAS DE FIGURAS	iv
LISTAS DE TABELAS	vii
RESUMO	viii
1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS.....	23
2.1 OBJETIVO GERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
3. CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1 Cebola	24
3.1.1 Origem e descrição botânica	24
3.1.2 Importância econômica	25
3.1.3 Colheita e armazenamento	26
3.1.4 Cultivares	28
3.1.5 Classificação	30
3.1.6 Alguns atributos físicos e químicos da qualidade	31
3.1.6.1 Perda de massa fresca.....	31
3.1.6.2 Firmeza.....	32
3.1.6.3 Cor.....	32
3.1.6.4 Acidez	33
3.1.6.5 Sólidos solúveis (SS) e relação SS/ATT	33
3.1.6.6 Compostos voláteis	34
3.1.6.7 Compostos fenólicos	34
3.1.6.8 Respiração	34
3.1.7 Composição nutricional.....	35
3.1.7.1 Compostos voláteis: tiossulfatos e outros compostos organosulfurados.....	36
3.1.7.2 Outros compostos: fenólicos e flavonóides.....	38
3.1.8 Cebola X Saúde.....	44
3.1.8.1 Atividade antioxidante	48
3.2 Antioxidantes: definição, mecanismo de ação, fontes e legislação	51
3.2.1 Estudos com alimentos funcionais - ação antioxidante.....	53
3.2.2 Métodos para determinar a atividade antioxidante em alimentos	55

3.2.3 Métodos para a quantificação de flavonóides em alimentos	57
3.2.3.1 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	58
3.3 Radicais livres	61
3.4 Estresse oxidativo.....	62
3.5 Oxidação lipídica.....	63
3.6 Processamento mínimo de frutas e hortaliças	64
3.6.1 Alterações fisiológicas	67
3.6.2 Consumidor e tendências do mercado.....	68
3.6.3 Conseqüências do processamento mínimo no potencial antioxidante	70
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	72
4.1 Material vegetal.....	72
4.2 Preparo das amostras	72
4.3 Tratamentos.....	72
4.3.1 Experimento 1	72
4.3.2 Experimento 2	73
4.4 Análises físicas e químicas.....	74
4.4.1 Perda de massa fresca.....	74
4.4.2 Firmeza.....	75
4.4.3 Cor.....	75
4.4.4 Sólidos solúveis (SS).....	75
4.4.5 Acidez titulável total (ATT).....	75
4.4.6 Relação SS/ATT.....	76
4.4.7 Pungência	76
4.4.8 Determinação da concentração de CO ₂	77
4.4.9 Obtenção do extrato da amostra para as análises de teores de fenólicos totais, teores de quercetina e atividade antioxidante	77
4.4.10 Quantificação de compostos fenólicos.....	79
4.4.11 Quantificação da quercetina	80
4.4.12 Avaliação da atividade antioxidante.....	81
5. CAPÍTULO 2 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA <i>IN VITRO</i> DE CEBOLAS (<i>Allium cepa</i> L.) ARMAZENADAS A 5 °C¹.....	82
RESUMO	82
ABSTRACT	82
5.1 INTRODUÇÃO	83
5.2 MATERIAL E MÉTODOS	85
5.2.1 Material vegetal.....	85

5.2.2 Armazenamento	85
5.2.3 Análises físicas e químicas.....	85
5.2.3.1 Perda de massa fresca.....	85
5.2.3.2 Firmeza.....	85
5.2.3.3 Cor.....	85
5.2.3.4 Sólidos solúveis.....	86
5.2.3.5 Acidez titulável	86
5.2.3.6 Relação SS/ATT.....	86
5.2.3.7 Pungência	86
5.2.3.8 Fenólicos totais.....	86
5.2.3.9 Teor de quercetina.....	86
5.2.3.10 Atividade antioxidante	87
5.2.4 Análise estatística.....	87
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.3.1 Perda de massa fresca.....	87
5.3.2 Firmeza.....	89
5.3.3 Cor.....	90
5.3.3.1 Valor <i>a</i> *	90
5.3.3.2 Valor <i>b</i> *.....	91
5.3.3.3 Brilho.....	92
5.3.4 Sólidos solúveis.....	93
5.3.5 Acidez titulável	95
5.3.6 Relação SS/ATT.....	96
5.3.7 Pungência	97
5.3.8 Fenólicos totais.....	99
5.3.9 Teor de quercetina.....	101
5.3.10 Atividade Antioxidante	103
5.4 CONCLUSÕES.....	106
5.5 AGRADECIMENTOS.....	107
6. CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA <i>IN VITRO</i> DE CEBOLAS (<i>Allium cepa</i> L.) MINIMAMENTE PROCESSADAS E ARMAZENADAS¹	108
RESUMO	108
ABSTRACT	108
6.1 INTRODUÇÃO	109
6.2 MATERIAL E MÉTODOS	111

6.2.1 Material vegetal.....	111
6.2.2 Armazenamento	111
6.2.3 Processamento mínimo	111
6.2.4 Embalagem e armazenamento.....	112
6.2.5 Análises físicas e químicas.....	112
6.2.5.1 Sólidos solúveis.....	112
6.2.5.2 Acidez titulável	112
6.2.5.3 Pungência	112
6.2.5.5 Fenólicos totais.....	113
6.2.5.6 Teor de quercetina.....	113
6.2.5.7 Atividade antioxidante	113
6.2.7 Análise estatística.....	113
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	113
6.3.1 Sólidos solúveis.....	114
6.3.2 Acidez titulável	115
6.3.3 Pungência	117
6.3.4 Evolução do CO ₂	119
6.3.5 Fenólicos totais.....	121
6.3.6 Teor de quercetina.....	124
6.3.7 Atividade antioxidante	127
6.4 CONCLUSÕES.....	130
6.6 AGRADECIMENTOS.....	131
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132
ANEXO I	160

LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	atividade antioxidante
Abs	absorbância
ABTS ^{•+}	radical 2,2'-azinobis
ACN	acetonitrila
AcetilCoA	acetil coenzima A
AH	antioxidante
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATP	adenosina trifosfato
ATT	acidez total titulável
BHA	hidroxianisol de butila
BHT	hidroxitolueno de butila
°Brix	grau brix
C ₂ H ₄	etileno
C6-C3-C6	difenil propano
CCF	cromatografia em camada fina
CEAGESP	Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais do Estado de São Paulo
CEASAMINAS	Centrais de Abastecimento de Minas Gerais S/A
CH ₃ [•]	radical metil
CLAE	cromatografia líquida de alta eficiência
CNPH	Centro Nacional de Pesquisa de Hortaliças
CNVS	Conselho Nacional de Vigilância Sanitária
CO ₂	gás carbônico
COOH [•]	grupo funcional carboxila
CQH	Centro de Qualidade em Horticultura
DAS	dialil sulfito
DAD	detector com arranjo de fotodiodo
DADS	dialil dissulfito
DNA	ácido desoxiribonucléico
D.O.U	diário oficial da união
DPPH [•]	radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazil
DPV	déficit de pressão de vapor
EAG	equivalentes de ácido gálico
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ERN	espécies reativas do metabolismo de nitrogênio
ERO	espécies reativas do metabolismo do oxigênio
EtOH	etanol
EUA	Estados Unidos da América
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
FAOSTATS	Database da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação

Fe ⁺²	íon ferroso
Fe ⁺³	íon férrico
FRAP	ensaio do poder antioxidante em redução férrica
FT-IR	espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GSH	glutathiona reduzida
GSH-Px	glutathiona peroxidase
H ⁺	íon hidrogênio
H [•]	radical hidrogênio
H ₂ O ₂	peróxido de hidrogênio
HIV	vírus da imunodeficiência humana
HO ₂ [•]	radical hidroperoxila
IFPA	Instituto de Formação Profissional Administrativa
kcal	Kilocaloria
kgf	quilograma de força
kPa	Kilopascal
L [•]	radical livre lipídico
LDL	lipoproteína de baixa densidade
LF sintase	lipoproteína de baixa densidade
LH	ácido graxo insaturado
LOOH	hidroperóxidos lipídicos
LO [•]	hidroperóxidos lipídicos
LOO [•]	radical peroxila
L*a*b	sistema tri-axial de cores
LOOH	hidroperóxido
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MeOH	metanol
mEq	miliequivalente
MS	espectrometria de massa
µg	micrograma
µL	microlitro
µmol	micromol
N	Newton
N ₂	nitrogênio
NAC	N-acetil cisteína
NADH	nicotinamida adenina dinucleotídeo
NaOH	hidróxido de sódio
NDGA	ácido nordihidroguaiarético
NH ₂	amino
NMR	ressonância magnética nuclear
NO ₂ ⁻	dióxido de nitrogênio
O [•]	radical oxigênio
O ₂	oxigênio
O ₂ ⁻	radical superóxido
¹ O ₂	oxigênio singleto
OH	hidroxila

OH [•]	radical hidroxila
ONOO ⁻	peroxinitrito
ORAC	ensaio da capacidade de absorvância do radical oxigênio
PG	galato de propila
RP	cromatografia de fase reversa
S	enxofre
SAC	S-alicisteína
SEC	-etil cisteína
SO ₂	dióxido de enxofre
SOD	superóxido dismutase
SS	sólidos solúveis
TBARS	substâncias reativas com ácido tiobarbitúrico
TBHQ	terbutilhidroquinona
THF	ácido tetrahydrofurano
TFA	ácido trifluoracético
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 - Cebola.....	24
Figura 2 - Posição subcelular dos intermediários e precursores das substâncias responsáveis pelo aroma e sabor característico nos <i>Alliums</i>	37
Figura 3 - Transformação do aminoácido sulfuroso não protéico em ácido sulfênico, ácido pirúvico e amônia.	37
Figura 4 - Transformação do ácido 1-propenilsulfênico em propanotial-S-óxido e tiosulfinato.	38
Figura 5 - Visão simplificada das principais vias de biossíntese de compostos secundários e suas inter-relações com o metabolismo primário.	39
Figura 6 - Estrutura básica e sistema de renumeração dos flavonóides.	41
Figura 7 - A estrutura molecular da quercetina aglicona.....	43
Figura 8 - Fluxograma para o processamento mínimo da cebola.....	66
Figura 9 - Inter-relação entre os efeitos fisiológicos dos fermentos causados aos tecidos em frutas e hortaliças minimamente processadas. Fonte: SALTVEIT (1997).....	68
Figura 10 - Percentual da perda de massa fresca em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.	88
Figura 11 - Firmeza em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.....	89
Figura 12 - Valores de a^* em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007...	91
Figura 13 - Valores de b^* em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007...	92
Figura 14 - Brilho (L^*) em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007...	93
Figura 15 - Sólidos solúveis em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007...	94
Figura 16 - Acidez titulável em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007...	95

Figura 17 - Relação SS/ATT em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007...	96
Figura 18 - Pungência em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.....	97
Figura 19 - Fenólicos totais mg.100 g ⁻¹ em equivalente de ácido gálico das cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.	99
Figura 20 - Teores de quercetina dos extratos das cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.	102
Figura 21 - % Atividade antioxidante dos extratos das cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C e do antioxidante BHT. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.	104
Figura 22 - Relação entre o teor de fenólicos totais e a atividade antioxidante dos extratos etanólicos das cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.....	105
Figura 23 - Sólidos solúveis das cebolas CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento e armazenadas por 15 dias a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.....	114
Figura 24 - Acidez titulável das cebolas CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento e armazenadas por 15 dias a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.	116
Figura 25 - Pungência das cebolas CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento e armazenadas por 15 dias a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.....	118
Figura 26 - % CO ₂ das cebolas CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento e armazenadas por 15 dias a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.....	120
Figura 27 - Teores de fenólicos totais mg.100 g ⁻¹ em equivalente de ácido gálico das cebolas CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento e armazenadas por 15 dias a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.....	122
Figura 28 - Teores de quercetina das cebolas CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento e armazenadas por 15 dias a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.....	125
Figura 29 - % Atividade antioxidante das cebolas CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento e armazenadas por 15 dias	

a 5 °C e do antioxidante BHT. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007. 127

Figura 30 - Relação entre o teor de fenólicos totais e a atividade antioxidante dos extratos etanólicos das cebolas CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento e armazenadas por 15 dias a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007..... 129

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Cebola - área plantada, produção e rendimento mundial - Safra 00/01 ¹	25
Tabela 2 - Composição nutricional da cebola crua.....	35
Tabela 3 - Principais flavonóides e suas respectivas estruturas	40
Tabela 4 - Conteúdo de flavonóis na cebola.....	47
Tabela 5 - Propriedades cientificamente comprovadas da cebola.....	48

RESUMO

MUNIZ, L.B. **Caracterização química, física e de compostos funcionais em cebolas frescas e minimamente processadas.** Brasília: 2007. [Dissertação de Mestrado - Faculdade de Ciências da Saúde da UnB]

A cebola é a hortaliça condimentar mais difundida no mundo, e o seu consumo na forma fresca e minimamente processada vem aumentando consideravelmente. Contém compostos organosulfurados e fenólicos, que são responsáveis pelo sabor e aroma característico e provável ação antioxidante. Esse estudo teve como objetivo determinar a caracterização química e física de cebolas frescas e minimamente processadas armazenadas a 5 °C. Bulbos das cultivares CNPH 6400 e Ótima provenientes dos campos de produção experimental da Embrapa Hortaliças, em Brasília-DF, foram selecionados, classificados e utilizados em dois experimentos distintos. No primeiro, os bulbos foram armazenados na forma fresca por 60 dias a 5 °C. A cada 10 dias os bulbos foram analisados para perda de massa fresca, firmeza, cor, sólidos solúveis (SS), acidez titulável total (ATT), relação SS/ATT, pungência, fenólicos totais, quercetina e atividade antioxidante. Já no segundo, os bulbos foram minimamente processados logo após a cura e após 60 dias de armazenamento. Em ambos os casos o material processado foi armazenado a 5 °C por 15 dias. A cada 3 dias amostras foram retiradas e analisadas para SS, ATT, pungência, evolução do CO₂, fenólicos totais, quercetina e atividade antioxidante. Observou-se durante o experimento de armazenamento aumento na perda de massa fresca e redução nos teores de SS e ATT. Após 10 dias do experimento a cv. CNPH 6400 apresentou maior firmeza, com valores 13,1% superiores à outra cultivar. A cv. CNPH 6400 apresentou maiores valores para a variável a^* , apresentando uma coloração mais avermelhada. Não foi observada diferença significativa entre as cvs. para a variável b^* . Observou-se incremento do brilho, em relação ao início do experimento, da ordem de 56,7% e 49,7% para as cv. CNPH 6400 e Ótima, respectivamente. Foi observado que, ao final do armazenamento, a pungência da cv. CNPH 6400 era 2 vezes maior que a da cv. Ótima. Os teores de fenólicos totais dos extratos da cebola CNPH 6400 variaram de 67,1 a 34,0 mg.100 g⁻¹, enquanto que na cebola Ótima variaram de 49,3 a 25,6 mg.100 g⁻¹. Os teores de quercetina apresentaram redução consistente durante o experimento, sendo superiores na cv. CNPH 6400. Ambas as cvs. apresentaram redução da atividade antioxidante durante o armazenamento, sendo classificadas com ação antioxidante baixa ao final do experimento. No experimento relativo ao processamento mínimo foi observada diminuição dos teores de SS e ATT, independente do período de avaliação. As cebolas processadas após 60 dias do armazenamento apresentaram maior pungência do que as cebolas processadas logo após a colheita. De maneira geral, as cebolas processadas apresentaram aumento no acúmulo de CO₂ ao longo dos 12 dias de armazenamento, sendo esse fenômeno mais consistente nas cebolas processadas após 60 dias de armazenamento. Observou-se que os teores de fenólicos das cebolas processadas variaram diferentemente conforme o período de análise durante o armazenamento e entre as cvs. CNPH 6400 e Ótima. Verificou-se tendência de aumento nos teores de quercetina para a cv. CNPH 6400 processadas após 60 dias de armazenamento em relação à cv. Ótima. A atividade antioxidante proporcionada pelas cebolas processadas logo após a colheita e da cebola processada Ótima após 60 dias de armazenamento, aumentou até o 6º dia do experimento. Por outro lado, a cv. CNPH 6400 processada após 60 dias de armazenamento apresentou aumento desta variável até o 9º dia do armazenamento. A partir desses períodos houve redução consistente da atividade antioxidante em ambas as cebolas. Concluiu-se que bulbos das cvs. CNPH 6400 e Ótima armazenadas sob refrigeração apresentaram alterações significativas em suas características químicas e físicas e no teor de compostos funcionais para essa hortaliça. Além do aumento da perda de massa fresca e do brilho, verificou-se redução nos teores de SS e ATT. Houve perda significativa do teor de fenólicos e de quercetina para ambas as cvs. durante o armazenamento, o que redundou na diminuição da atividade antioxidante de ambas as cebolas. Conclui-se no experimento realizado com cebolas minimamente processadas que, independente do período de avaliação, houve alterações significativas nas características químicas e físicas e no teor de compostos funcionais das cultivares. Houve aumento da atividade metabólica de ambas as cebolas processadas demonstrado pelo acúmulo de CO₂ durante o armazenamento. O estresse causado pelo processamento mínimo ativou o metabolismo secundário do tecido vegetal, induzindo aumento nos teores de quercetina das cebolas, independente do período de avaliação. Como consequência, verificou-se elevação da atividade antioxidante para as cebolas a qual, no entanto, foi transiente.

Palavras-chave: armazenamento, processamento mínimo, atributos da qualidade, fenólicos, quercetina, atividade antioxidante.

ABSTRACT

MUNIZ, L.B. **Chemical, physical and functional compound characterization in both fresh and minimally processed onions.** Brasília: 2007. [Thesis - Master's Degree – Health Science School - UnB]

Onion is one of the most important vegetable crops in the world, and its consumption both fresh and minimally processed is increasing considerably. This crop contains phenolic and organic sulphuric compounds, which are responsible for its particular taste and flavor as well as its antioxidant properties. The present work aimed at determining chemical and physical characteristics of fresh and minimally processed onions stored under refrigeration. Onion (*Allium cepa* L.) bulbs, cultivars CNPH6400 and Óptima were harvested at Embrapa Vegetables' experimental fields in Brasília-DF and were selected and graded. Bulbs were then divided in two batches for the establishment of the two different experiments. In the first experiment bulbs were stored fresh for 60 days at 5 °C. Every ten days bulbs were analyzed for fresh mass loss, firmness, color, soluble solids (SS), total titratable acidity (TTA), SS/TTA ratio, pungency, total phenolics content, quercetin, and antioxidant activity. In the second experiment bulbs were minimally processed right after curing and after storage for 60 days. Fresh-cut onions were then stored at 5 °C. Every three days bulbs were analyzed for soluble solids (SS), total titratable acidity (TTA), pungency, CO₂ evolution, total phenolics content, quercetin, and antioxidant activity. It was observed that during storage an increase in fresh mass loss and a decrease in solid soluble contents and titratable acidity. After 10 days, cultivar CNPH 6400 showed higher firmness, around 13,1% higher. Cultivar CNPH 6400 showed higher values for the *a** variable, which represents a reddish color. It was not observed a significant difference between cultivar for *b** variable. A 56.7% and 49.7% increment in brightness during storage was verified for cultivars CNPH 6400 and Óptima, respectively, during the refrigerated storage. It was observed that, by the end of the storage period, pungency of 'CNPH 6400' was 2-fold higher than Óptima cultivar. Total phenolic content of cultivar CNPH 6400 extracts varied from 67,1 to 34,0 mg.100 g⁻¹, whereas 'Óptima' onions varied from 49.3 to 25.6 mg.100 g⁻¹. Quercetin content showed a consistent decrease during the experiment, being higher for CNPH 6400 cultivar when compared to Óptima cultivar. Both cultivars showed a decrease in the antioxidant activity during storage, and they were considered as having low antioxidant action at the end of the experiment. With regard to the minimally processed bulbs, a decrease in the solid soluble content and titratable acidity was observed, regardless the evaluation period. Onions processed after 60 days of storage systematically showed higher pungency than onions processed right after harvesting. Overall, processed onions showed an increase in the CO₂ evolution during the first 12 days of the experiment; this was more consistent for onions processed after 60 days of storage. It was also observed that the phenolic content of the minimally processed onion extracts varied differently according to the analysis period during storage and among CNPH 6400 and Óptima cultivars. A tendency of increase in quercetin content was verified for CNPH 6400 onions minimally processed after 60 days of storage when compared to the other onions analyzed. Antioxidant activity of onions processed right after harvesting and of 'Óptima' onions processed after 60 days of storage, increased up to the 6th day of the experiment. On the other hand, CNPH 6400 onion processed after 60 days of storage showed an increase up to the 9th day of storage. After these periods there was a consistent decrease in antioxidant activity. It was concluded that fresh and intact 'CNPH 6400' and 'Óptima' onions stored under refrigeration showed significant alteration in their chemical and physical composition as well as in the content of important functional compounds present in this crop. Besides increasing in mass loss and brightness, it was verified a reduction in the content of soluble solids and titratable acidity. There was a reduction in the content of total phenolics and quercetin throughout the storage period, what was associated with a decrease in antioxidant activity in both studied cultivars. It was concluded in the experiment with fresh-cut onions that, despite the evaluation period, there were significant alterations in chemical and physical characteristics as well as in the content of functional compounds. There was an increase in metabolic activity for both studied cultivars that was demonstrated by increasing in CO₂ evolution during the storage period. The stress caused by minimal processing activated the secondary plant metabolism, inducing the increment in quercetin content for both cultivars either minimally processed right after curing or after storage for 60 days. As a consequence, it was verified a decrease in antioxidant activity for both cultivars which was, however, transient.

Keywords: storage, minimal processing, attributes of quality, phenols, quercetin, antioxidant activity.

1. INTRODUÇÃO

A cebola é a hortaliça condimentar mais difundida no mundo, sendo provavelmente originária da Ásia Central, tendo sido cultivada na Índia e China desde tempos remotos e muito apreciada na Grécia, Roma e Egito antigo (KASSAB, 1994). No Brasil, a cultura foi introduzida pelos portugueses no litoral do Rio Grande do Sul, que até hoje é tradicional área de produção (SONNENBERG, 1981).

Segunda hortaliça em importância econômica, com valor da produção em cerca de US\$ 6 bilhões anuais. A produção mundial apresentou aumento em cerca de 25% na última década, o que coloca a cebola ao lado do tomate e da batata como as olerícolas economicamente mais importantes (BOITEUX & MELO, 2004). O Brasil é o 8º maior produtor de cebola do mundo, tendo produzido, em 2004, 1,1 milhão de toneladas (FAOSTATS, 2005). No Brasil, é considerada a terceira cultura olerícola de maior importância para a economia nacional, com uma produtividade média nacional de 17,5 t/ha (SOUZA & RESENDE, 2002). O consumo *per capita* de cebola no país fica em torno de 4,7 a 5,0 Kg por ano (BOITEUX & MELO, 2004).

A importância econômica da cultura da cebola tem aumentado sensivelmente nos últimos anos, não só pelo seu uso generalizado como especiaria, mas também por algumas qualidades terapêuticas que lhe são atribuídas. De fato, o Brasil é um dos países que mais consome cebola no mundo, sendo que a maior parte é comercializada *in natura* na forma de saladas, ainda que o consumo de temperos ou processada venha crescendo gradativamente na alimentação humana (OLIVEIRA & BOITEUX, 2004).

Segundo a ANVISA (2005), a cebola é considerada uma especiaria. Por definição, especiarias são os produtos constituídos de partes como raízes, rizomas, bulbos, cascas, folhas, flores, frutos, sementes e talos de uma ou mais espécies vegetais, tradicionalmente utilizadas para agregar sabor ou aroma aos alimentos e bebidas.

A cebola, como as demais hortaliças, é um produto altamente perecível, o que determina importantes perdas pós-colheita se não forem observadas as devidas técnicas de produção, como ponto de colheita, adequada cura, eficiente sistema de armazenamento, cuidados no manuseio e no transporte e outros (MORETTI & DURIGAN, 2002). Todos estes fatores integrados são importantes e interferem na conservação e na qualidade final do produto, haja vista que os bulbos são estruturas vivas; mesmo depois de colhidos, continuam os seus processos fisiológicos (BOEING, 2002).

A qualidade de qualquer vegetal é um caráter complexo, resultante da interação dos fatores genéticos e ambientais. Na cebola estes fatores estão intimamente ligados à aparência externa, e propriedades físico-químicas, atributos pós-colheita que tornam os produtos agrícolas apreciados como alimentos (SOUZA et al, 1998). Os atributos, por sua vez, dependem do mercado de destino, como armazenamento, consumo *in natura* ou processamento mínimo.

A escolha da cultivar de cebolas que melhor se adapta ao consumo fresco ou processamento vai depender da peculiaridade de cada variedade no que diz respeito ao seu potencial de uso (BELITZ & GROSCH, 1988). Após serem processados, os produtos devem apresentar atributos de qualidade, mantendo o máximo de suas características nutritivas e sensoriais, como o frescor, aroma, sabor e cor (MELO et al, 2006).

Os produtos minimamente processados fazem parte de um segmento da indústria de alimentos que vem obtendo crescente participação no mercado de produtos frescos e servem como oportunidade interessante aos produtores de hortaliças (MORETTI, 2004). No Brasil, a utilização desses produtos ocorreu no final da década de 70 e seu consumo vem aumentando consideravelmente (MORETTI, 2007). O consumo da cebola ocorre tanto na forma fresca quanto processada.

Produtos minimamente processados podem ser definidos como frutas ou hortaliças, ou combinação destas, que tenham sido fisicamente alterados, mas que permaneçam no estado fresco (MORETTI, 2001). O processamento mínimo inclui as operações de limpeza, lavagem, seleção, descascamento, corte, embalagem e armazenamento visando à obtenção de um produto fresco e saudável e que praticamente não necessita de subsequente preparo para ser consumido (MORETTI, 2007).

A cebola é caracterizada por seus marcantes compostos organosulfurados, os quais possuem aroma distinto e pungente (BREWSTER, 1994). O corte da cebola causa importantes reações bioquímicas nos tecidos, como o desenvolvimento do enxofre aromático volátil. Esses compostos são produzidos enzimaticamente pela hidrólise de precursores do sabor e ação da alinase. O ácido 1-propenil sulfênico formado dessa reação rearranja espontaneamente sua estrutura, para produzir o composto que induz o lacrimejamento e os tiosulfinafos (SCHWIMMER & WESTON, 1961).

A liberação dos compostos voláteis que irritam os olhos torna o processamento inconveniente. O processamento mínimo surge, portanto, como uma alternativa que facilita o manuseio de cebolas, visto que contorna os inconvenientes da operação de descascamento e

corde, permitindo que a cebola integre aos mais variados produtos culinários (MIGUEL et al, 2004).

A cebola é uma hortaliça fonte de diversos fitonutrientes reconhecidos como componentes importantes na alimentação humana, sendo usada principalmente na prevenção e tratamento de diversas doenças incluindo câncer, doenças cardiovasculares, obesidade, hipercolesterolemia, diabetes tipo 2, hipertensão, catarata e distúrbios do sistema digestivo (LANZOTTI, 2006).

Essas ações bioativas estão relacionadas aos compostos organosulfurados e flavonóides encontrados nessa hortaliça. Esses compostos, nomeados como fitoquímicos, são classificados como micronutrientes não-essenciais e podem contribuir com a homeostase humana, tendo um papel importante na manutenção da saúde (ZEISEL, 1999; HENRY, 1999).

O flavonóide quercetina tem mostrado ação como um agente antioxidante, devido ao efeito protetor na redução do risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares (HERTOG et al, 1992; KELI et al, 1996; KNEKT et al, 1996) e certos tipos de câncer (KNEKT et al, 1997; LEIGHTON et al, 1992). Altos teores de quercetina estão presentes na cebola (HERTOG et al, 1992; LEIGHTON et al, 1992; PRICE & RHODES, 1997), e a quantidade varia com a cor, o tipo do bulbo e entre as camadas (BILYK et al, 1984; PATIL et al, 1995). As três formas predominantes de quercetina em cebola são aglicona, monoglicosídica e diglicosídica (LEIGHTON et al, 1992; PRICE & RHODES, 1997).

A atividade antioxidante das plantas do gênero *Allium* tem sido motivo de vários estudos, em especial cebolas e seus diferentes extratos, que têm demonstrado propriedades antioxidantes em diferentes modelos *in vitro*. A eficácia da ação dos componentes bioativos depende de sua estrutura química e da concentração no alimento. Por sua vez, o teor dos fitoquímicos em hortaliças é influenciado por fatores genéticos, condições ambientais, grau de maturação, armazenamento, processamento, cultivar entre outros (FRANKEL, 1993; MADSEN et al, 1997).

Apesar da importância da cebola para o agronegócio brasileiro, existe uma lacuna na literatura consultada no que diz respeito à avaliação de materiais nacionais com potencialidade de uso (1) no consumo fresco, (2) na forma minimamente processada, (3) na forma como esses processos interferem nos atributos da qualidade e (4) nos teores de compostos funcionais.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar as características químicas e físicas *in vitro* de cebolas frescas das cultivares CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas e armazenadas sob refrigeração.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a perda de massa fresca, firmeza, cor, sólidos solúveis (SS), acidez titulável total (ATT), relação SS/ATT, pungência, teores de fenólicos totais, teores de quercetina e atividade antioxidante em cebolas das cultivares CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C por 60 dias;
- Determinar sólidos solúveis (SS), acidez titulável total (ATT), pungência, evolução de CO₂, teores de fenólicos totais, teores de quercetina e atividade antioxidante em cebolas das cultivares CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas na forma de fatias e armazenadas a 5 °C por 15 dias.

3. CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cebola

3.1.1 Origem e descrição botânica

A cebola é a hortaliça condimentar mais difundida no mundo, sendo provavelmente originária da Ásia Central. Foi cultivada na Índia e China desde tempos remotos e muito apreciada na Grécia, Roma e Egito antigo (KASSAB, 1994). Na Idade Média, era uma hortaliça habitual na Europa. Cristóvão Colombo a introduziu na América, em 1494, onde posteriormente foi reintroduzida pelas expedições espanholas (SOBRINO-ILLESCAS & SOBRINO-VESPERINAS, 1992). No Brasil, a cultura foi introduzida pelos portugueses no litoral do Rio Grande do Sul, que até hoje é tradicional área de produção (SONNENBERG, 1981).

A classificação taxômica da cebola é: divisão - *Magnoliophyta*; Classe - *Liliopsida*; - *Liliales*; Família - *Liliaceae*; Gênero - *Allium* e Espécie - *Allium cepa* L. (JOLY, 1993). A cebola é uma planta bianual, herbácea, folhas cerosas, raízes fasciculadas (CHEMELLO, 2005) e atinge cerca de 60 cm de altura (SOBRINO-ILLESCAS & SOBRINO-VESPERINAS, 1992). Este gênero inclui várias outras espécies de hortaliças de importância econômica tais como o alho (*A. sativum* L.), a cebolinha verde (*A. fistulosum* L.), o alho porró (*A. ampeloprasum* L.), a cebolinha chinesa (*A. chinense* G. Don.), a cebolinha comum (*A. schoenoprasum* L.), bem como diversas espécies ornamentais (BOITEUX & MELO, 2004).

Segundo a ANVISA (2005), a cebola é considerada uma especiaria. Por definição, especiarias são os produtos constituídos de partes como raízes, rizomas, bulbos, cascas, folhas, flores, frutos, sementes e talos de uma ou mais espécies vegetais, tradicionalmente utilizadas para agregar sabor ou aroma aos alimentos e bebidas.



Figura 1 - Cebola.

A cebola caracteriza-se por ser um produto agrícola de elevada demanda, em função da natureza de seu uso. É consumida principalmente *in natura*, na forma de saladas, e como condimento ou tempero, na alimentação humana, mas não como alimento principal. Atualmente, pode-se afirmar que quase todos os povos a utilizam para fins culinários; como consequência, sua produção e comércio estão distribuídos em todas as regiões do planeta (BOEING, 2002).

3.1.2 Importância econômica

Os maiores produtores mundiais têm sido os países do continente asiático, principalmente a China e a Índia, que contribuíram, no período em análise, com volumes de colheita que representaram entre 35% e 37% da oferta mundial. Esses países têm elevadas produções devido à grande área plantada, mas a produtividade é relativamente baixa, comparativamente aos índices observados em outros países produtores. Tecnologia de produção adequada é empregada nos Estados Unidos, Canadá, Japão, Áustria, Bélgica, Países Baixos e Reino Unido, todos com produtividade média superior a 35 t/ha, enquanto que a média mundial oscila ao redor de 17 t/ha (Tabela 1). De acordo com essas informações, o Brasil participou na safra 00/01, com 2,1% da produção mundial (BOEING, 2002).

Tabela 1 - Cebola - área plantada, produção e rendimento mundial - Safra 00/01¹

País	Área Plantada (mil/ha)	Produção Colhida (mil/t)	Rendimento (Kg/ha)
China	601	12.438	20,7
Índia	500	4.900	9,8
Turquia	110	2.200	20,0
Paquistão	105	1.496	14,2
Rússia	116	1.200	10,3
Brasil	62	982	15,7
Estados Unidos	66	3.060	46,4
Irã	40	1200	30,0
Japão	27	1000	37,0
Espanha	24	1.104	46,6
Outros Países	1.088	17.170	15,8
Total Mundial	2.739	46.750	17,0

Fonte: FAO (2001)

⁽¹⁾ Dados sujeitos a modificações.

Segundo o Departamento de Economia Rural da Secretaria da Agricultura, a safra 2005/06 da cebola foi de aproximadamente 100 mil toneladas. Nos últimos anos, a produção

alcançou 75 mil toneladas e, no último triênio, obteve boa lucratividade. Com relação à safra anterior, houve um aumento de 7% na área plantada (AMORIM et al, 2006).

Segunda hortaliça em importância econômica, com valor de produção em cerca de US\$ 6 bilhões anuais. A produção mundial apresentou aumento em cerca de 25% na última década, o que coloca a cebola ao lado do tomate e da batata como as olerícolas economicamente mais importantes (BOITEUX & MELO, 2004).

Na América do Sul, Brasil, Argentina, Colômbia, Chile, Peru e Venezuela, tem contribuído com cerca de 7,5% da oferta mundial de cebola, o que representa 95% da produção sul-americana (BOITEUX & MELO, 2004).

A cebola no Brasil é plantada desde o Sul até o Nordeste. Nessa distribuição geográfica, destacam-se os seguintes estados: Santa Catarina, Rio Grande do Sul, São Paulo, Paraná, Bahia, Pernambuco e Minas Gerais, responsáveis pela quase totalidade da produção nacional (BOEING, 2002). É considerada como a terceira cultura olerícola de maior importância para a economia nacional, com uma produtividade média de 17,5 t/ha (SOUZA & RESENDE, 2002). O consumo *per capita* da cebola no país fica em torno de 4,7 a 5,0 Kg por ano (BOITEUX & MELO, 2004).

O Brasil é o 8º maior produtor de cebola do mundo, tendo produzido, em 2004, 1,1 milhão de toneladas (FAOSTATS, 2005). É uma hortaliça cultivada, na grande maioria, por pequenos produtores, com utilização intensa de mão-de-obra. Estima-se que sejam criados cerca de 25.000 empregos diretos na cadeia produtiva (OLIVEIRA & BOITEUX, 2004).

A importância econômica da cultura da cebola tem aumentado sensivelmente nos últimos anos, não só pelo seu uso generalizado como especiaria, mas também por algumas qualidades terapêuticas que lhe são atribuídas. De fato, o Brasil é um dos países que mais consome cebola no mundo, sendo que a maior parte é comercializada na forma de temperos ou processada, embora o consumo *in natura*, na forma de saladas, venha crescendo gradativamente (OLIVEIRA & BOITEUX, 2004).

3.1.3 Colheita e armazenamento

As pesquisas têm demonstrado que as melhores cultivares são aquelas obtidas na própria região de produção. O plantio de cultivares não adaptadas à região produtora pode resultar em safras frustrantes, porque cada uma requer condições especiais de fotoperíodo e

temperatura para a obtenção das características qualitativas desejáveis, altos rendimentos e boa conservação no armazenamento (JONES & MANN, 1963).

A colheita da cebola pode ser mecanizada ou manual. No Brasil, a colheita manual é mais comum. Para facilitar o corte das raízes de cebola pode-se utilizar uma lâmina e, desta forma, iniciar o processo de cura (MORETTI, 2004).

A colheita é um dos principais fatores a influir na qualidade do produto durante o armazenamento. O bulbo é colhido quando alcança a maturidade fisiológica, que é manifestada pelo tombamento ou estalo da planta, devido ao murchamento do pseudocaule. Essa é a principal indicação de que o bulbo pode ser colhido. Recomenda-se iniciar a colheita quando a maturação é desigual e a lavoura apresenta mais de 10% de plantas estaladas, desde que os bulbos estejam bem formados (BOEING, 2002).

Após a colheita, realiza-se a cura artificial ou a campo, cuja finalidade é proporcionar a perda da umidade das ramas e secagem das películas externas dos bulbos, alcançando coloração externa atrativa e redução da intensidade de podridões (FERREIRA, 2000). Após a cura, os bulbos podem ser imediatamente comercializados ou armazenados em condições adequadas, para aguardar o momento oportuno de venda (MORETTI, 2004).

A capacidade de conservação dos bulbos no armazenamento depende do manejo e dos tratos culturais da lavoura no campo, das condições climáticas durante a colheita, da cura e do manuseio após a colheita. Bulbos provenientes de lavouras que tiveram severos ataques de pragas e doenças, ou que apresentem traumatismos devido ao manejo inadequado antes ou depois da colheita, estão sujeitos a uma má conservação no armazenamento (BOEING, 2002). Bulbos grandes, florescidos ou com pescoço grosso não se conservam bem e são eliminados antes da armazenagem, pois apodrecem e estragam também os bulbos saudáveis. Bulbos colhidos e curados com chuva dificilmente se conservam adequadamente, pois vêm do campo para o armazém com uma maior carga microbiana (MORETTI, 2004).

O armazenamento tem por objetivo manter a qualidade da cebola e aumentar o período de comercialização, tendo em vista que, em anos normais, os preços da cebola elevam-se, principalmente, no período após a segunda quinzena de fevereiro (BOEING, 2002). Valores incoerentes do conteúdo de quercetina foi relatado para cebolas em condições de armazenamento diferentes, mas geralmente o conteúdo de quercetina deve-se manter estável durante o armazenamento (PATIL et al, 1995).

Independentemente das condições de armazenamento, a duração máxima de conservação dos bulbos fica limitada pela perda de massa fresca, flacidez, doenças, brotação e

enraizamento, as quais ocorrem com maior ou menor intensidade de acordo com as mudanças climáticas que acontecem desde a colheita até a comercialização da cebola, por causa das mudanças das estações do ano (SOUZA et al, 2004).

As construções usadas para o armazenamento da cebola variam desde galpões abertos, cuja única finalidade é proteger os bulbos da chuva e do sol, até as construções equipadas com controle de ventilação e temperatura. Nos galpões tradicionais, os bulbos são colocados a granel sobre estaleiros, deixando espaços entre os ripados que sustentam as camadas para permitir a livre passagem do ar. O espaço entre um estaleiro e outro é, geralmente, de 50 cm de altura. A cebola é depositada sobre os estaleiros, em camadas, permanecendo assim até a comercialização (FERREIRA, 2000).

Os bulbos devem ser armazenados em câmaras frias, de preferência com boa circulação de ar e adequada umidade relativa. De maneira geral, cebolas produzidas a partir de sementes têm maior vida de prateleira quando comparadas com cebolas obtidas a partir de transplante. A vida útil da cebola é dependente da cultivar: cebolas com pungência elevada podem ser armazenadas por períodos variando entre seis e nove meses e aquelas com pungência baixa/doce podem ser armazenadas por um a três meses, submetidas a 0 °C (MORETTI, 2004). Umidades relativas altas induzem o crescimento radicular, enquanto temperaturas elevadas induzem o brotamento. A combinação de altas temperaturas e umidade relativa contribui para o aumento de podridões e redução de qualidade (FERREIRA, 2000).

A cebola, como as demais hortaliças, é um produto altamente perecível, o que determina importantes perdas pós-colheita se não forem observadas as devidas técnicas de produção, como ponto de colheita, adequada cura, eficiente sistema de armazenamento, cuidados no manuseio e no transporte e outros (MORETTI & DURIGAN, 2002). Todos esses fatores integrados são importantes e interferem na conservação e na qualidade final do produto, haja vista que os bulbos são estruturas vivas; mesmo depois de colhidos, continuam os seus processos fisiológicos (BOEING, 2002; BRECHT et al, 2007).

3.1.4 Cultivares

A cultura de cebola é fortemente dependente das condições climáticas, pois é muito sensível ao fotoperíodismo e às variações de temperatura e umidade. As cultivares de cebola, relativamente ao tempo necessário para a formação dos bulbos, dividem-se em três grupos distintos: precoces, médias e tardias (BOEING, 2002).

As de ciclo precoce são cultivares semeadas em abril/maio e transplantadas em junho/julho, dependendo do local e altitude. São menos exigentes quanto ao comprimento do dia (fotoperíodo), apresentam sabor mais suave e, normalmente, não resistem ao armazenamento prolongado. As de ciclos médios são cultivares semeadas em maio/junho e transplantadas em agosto/setembro. Dependendo do local e da altitude, formam bulbos e amadurecem em dias mais longos do que as anteriores, têm sabor picante e resistem bem ao armazenamento. Já as cebolas de ciclo tardio são mais utilizadas no Nordeste, pois sua colheita é realizada em um período em que faz muito frio no Sul. Como no nordeste as altas temperaturas predominam na maior parte do ano, torna-se possível o plantio nessa região (BOEING, 2002).

Cultivares de cebola são melhores adaptadas a locais e épocas nas quais ocorrem o mínimo de fotoperíodo e temperatura exigidos para a bulbificação. As de ciclo precoce, médio e tardio, são plantadas nos estados da região Sul. Nas regiões Sudeste e Centro Oeste são plantadas cebolas super precoces, precoces e médias. Nos demais estados brasileiros plantam-se cultivares super precoces e precoces. A bulbificação e produção de cebola podem variar consideravelmente em uma mesma faixa de fotoperíodos (VILELA, 2005).

Outra forma de agrupamento das cultivares de cebola é o padrão genético, determinado pelo grau de homogeneidade adquirido pela população por meio do melhoramento genético (OLIVEIRA et al, 2003). No primeiro grupo estão as populações geneticamente heterogêneas, que constituem a base das cultivares brasileiras e apresentam tolerância a doenças, boa conservação pós-colheita e ampla variação em formato, tamanho, cor, número e espessura de películas de bulbos. Cebolas deste grupo são adaptadas principalmente à região Sul, seus bulbos possuem conservação pós-colheita muito boa, película de cor marrom escura e ampla aceitação pelo mercado. O segundo grupo é composto por seleções estabilizadas e bem adaptadas que são comercializadas como cultivares de polinização livre, ao qual pertencem todas as cultivares brasileiras e importadas. As cultivares nacionais possuem geralmente bulbos globulares a globulares alongados, película amarela, marrom, vermelha ou arroxeadas e espessura variável, teor de matéria seca, sabor, odor e pungência acentuados, folhas cerosas e bom nível de resistência a doenças foliares. Já as cultivares importadas caracterizam-se pelos bulbos globulares achatados, película amarela clara e fina, escamas espessas, conteúdo baixo de matéria seca, sabor, odor e pungência mais suaves e pouca cerosidade na folha. Possuem adaptação ampla quanto ao comprimento de dia, são bastante produtivas e resistentes ao florescimento, mas muito suscetíveis a doenças

foliares. O terceiro grupo é composto pelas cultivares híbridas de dias curtos, desenvolvidas nos Estados Unidos. Possuem bulbos achatados ou redondo achatados, precocidade de maturação, resistência ao pendoamento, sabor, odor e pungência suaves e resistência a raiz rosada (*Pyrenochaeta terrestris*). Apesar do aumento crescente da área plantada com cultivares híbridas de cebola no Brasil, ainda não se tem híbrido nacional disponível (OLIVEIRA et al, 2004).

O tipo de cebola preferido varia com o mercado e a preferência do consumidor. No Brasil, há preferência por bulbos de tamanho médio, pungentes, globulares, firmes, de película externa de cor amarela e marrom escura, e escamas internas de cor branca. A demanda por bulbos avermelhados é pequena e concentrada no Nordeste Brasileiro e na região do estado de Minas Gerais. O mercado ainda é limitado para as cebolas de sabor suave e doce, preferidas para o consumo fresco (SCHMIDT, 2001).

3.1.5 Classificação

Até os anos 90 os agricultores não se preocupavam com a escolha das cultivares mais adequadas para a comercialização. Criou-se então uma consciência, para que a cebolicultura pudesse continuar se desenvolvendo de forma sustentável, era necessária a adoção de adequada tecnologia de produção, incluindo a utilização das cultivares que apresentassem melhor potencial para a qualidade e a produtividade. Estes fatores contribuíram decisivamente para a melhoria da produção de cebola, proporcionando aos produtores e comerciantes maior rendimento e, aos consumidores, bulbos de melhor qualidade (BOEING, 2002).

O atributo qualidade é de fundamental importância quando se trata de competitividade. Em cebola, a qualidade está associada à uniformidade, a classificação dos bulbos e a sua apresentação no mercado (MORETTI, 2004).

Segundo CHITARRA & CHITARRA (2005), a classificação dos produtos de origem vegetal no Brasil tornou-se obrigatória pelo Programa Brasileiro para a Modernização da Horticultura, designado em 1997 como “Programa Brasileiro para a Melhoria dos Padrões Comerciais e de Embalagens de Hortigranjeiros”. O Programa foi criado com base no Programa Paulista de Adesão Voluntária com o mesmo nome. Elaborado pelo Centro de Qualidade em Horticultura (CQH) da Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo (CEAGESP), em parceria com a Acessória de Agroqualidade da CEASAMINAS. O programa foi oficializado em território nacional pela Lei 9.972, publicada no D.O.U. de

25/5/2000, entrando em vigor 90 dias após a sua publicação (o conteúdo integral da lei pode ser acessado no site <http://www.planalto.gov.br/ccivil/Leis/L9972.htm>)

A atual denominação do programa se deve à necessidade de uma ação mais profunda e abrangente de modernização da cadeia de produção de frutas e hortaliças frescas para garantir confiança e fidelidade do comprador (BOEING, 2006).

Para que ocorra uma classificação adequada e confiável, é necessária a utilização dos padrões oficiais estabelecidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). O padrão é o modelo oficial representativo das características do produto hortícola, o qual é utilizado como base para a classificação. Portanto, os produtos de origem vegetal só poderão ser classificados após o estabelecimento e aprovação oficial dos padrões de referência (CHITARRA & CHITARRA, 2005).

O Centro de Qualidade em Horticultura da CEAGESP é o responsável pela operacionalização do Programa desde o seu início e visa uma nova proposta de padrões de classificação da cebola para a comercialização no mercado interno brasileiro. Surgiu então, a Norma de Classificação da Cebola para o Programa Brasileiro para a Modernização da Horticultura, aprovada pelo MAPA (BOEING, 2006).

3.1.6 Alguns atributos físicos e químicos da qualidade

As hortaliças destinadas ao consumo *in natura* e para a indústria são qualificadas pelos atributos sensoriais, componentes químicos e algumas características físicas, de tal forma que os produtos delas obtidos apresentem ótima qualidade e bom rendimento (CHITARRA & CHITARRA, 2005).

3.1.6.1 Perda de massa fresca

A transpiração é um dos processos cruciais que afetam o produto tanto do ponto de vista de sua fisiologia como também com relação a sua comercialização. A perda de água acarreta alterações na aparência, textura, sabor e no peso, o que é muito importante em termos de rendimento. Além disso, pode ocasionar um estresse hídrico que intensifica e reduz o valor nutricional (MEDINA, 1983; BEN-YEHOSHUA, 1987).

A perda de umidade é usualmente expressa como percentual de perda de massa e pode ser determinada por pesagem do produto à colheita e ao longo do armazenamento.

A membrana citoplasmática e a vacuolar têm permeabilidade diferencial, permitindo a passagem de pequenas moléculas, como a de água. O processo de absorção da água gera pressão hidrostática (pressão do turgor) e causa alargamento do vacúolo, pressionando uma célula contra a outra e conferindo turgidez, rigidez e frescor aos tecidos da planta. O turgor é perdido quando o tecido perde água ou morre. Técnicas de processamento como aquecimento ou congelamento matam as células, com ausência ou perda do turgor (CHITARRA & CHITARRA, 2005).

3.1.6.2 Firmeza

A firmeza é um atributo físico de qualidade, sendo avaliada sensorialmente ou com auxílio de equipamentos medidores de resistência ou textura, sendo o penetrômetro o aparelho mais usado. Após a compressão da hortaliça obtém-se uma medida que equivale à força necessária para vencer a resistência dos tecidos vegetais (COELHO, 1994).

As medições com penetrômetro são bem correlacionadas com a percepção humana de firmeza e com a vida de armazenamento (CHITARRA & CHITARRA, 2005).

3.1.6.3 Cor

Os parâmetros cor e brilho podem prover uma melhor forma indicadora de qualidade e são avaliados por diferentes metodologias.

Os métodos objetivos não-destrutivos utilizam aparelhos específicos para iluminação da amostra do produto e para a medição da energia luminosa refletida ou transmitida pela sua superfície, relacionando-a com aquela de um padrão de referência. Os aparelhos mais utilizados, pela sua sensibilidade são os espectrofotômetros e os colorímetros *tristímulos*, com filtros desenhados para reproduzir a sensação psicofísica da percepção de cor pelo olho humano (CHITARRA & CHITARRA, 2005).

O sistema tri-axial (*tristímulos*) de cores fornece três coordenadas (L^*a^*b) que permitem ao observador determinar com exatidão a cor da hortaliça em estudo. Neste sistema, o eixo x corresponde às cores que variam do verde ($-a$) ao vermelho ($+a$); o eixo y corresponde às cores que variam do azul ($-b$) ao amarelo ($+b$) e o eixo z corresponde às cores que vão do branco ($+L$) ao preto ($-L$) (MORETTI, 2006).

O brilho e a aparência superficial são atributos importantes em frutas e hortaliças. Medidores do brilho são utilizados para se obter uma avaliação objetiva de aparência. Nesses

instrumentos, o brilho é geralmente expresso em relação ao brilho de uma superfície padrão. Esse é definido como igual a 100, de acordo com o ângulo no qual é medido. Amostras com brilho superficial elevado são consideradas como de valor próximo a 100 e amostras sem brilho, com valores entre 1 e 2 (CHITARRA & CHITARRA, 2005).

3.1.6.4 Acidez

De acordo com CHITARRA & CHITARRA (2005) a acidez é usualmente determinada por titulometria ou por potenciometria. Os resultados podem ser expressos em $\text{mEq} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ de suco da hortaliça ou em porcentagem do ácido principal, assumido como o único presente. Como os ácidos orgânicos encontram-se presentes em misturas complexas, a expressão dos resultados em mEq é mais correta para representar a acidez titulável total (ATT).

Com o amadurecimento, as hortaliças perdem rapidamente a acidez, mas, em alguns casos, há um pequeno aumento nos valores com o avanço da maturação. A acidez pode ser utilizada, em conjunto com o teor de sólidos solúveis, como ponto de referência do grau de maturação (CHITARRA & CHITARRA, 2005).

3.1.6.5 Sólidos solúveis (SS) e relação SS/ATT

Os SS indicam a quantidade, em gramas, dos sólidos que se encontram dissolvidos no suco ou polpa das frutas. São comumente designados como grau Brix e têm tendência de aumento com o avanço da maturação. Podem ser medidos no produto ainda no campo ou na indústria, com auxílio de refratômetro (CHITARRA & CHITARRA, 2005).

De acordo com CHITARRA & CHITARRA (2005) sólidos solúveis correspondem a todas as substâncias que se encontram dissolvidas em um determinado solvente, o qual, no caso dos alimentos, é a água. São constituídos principalmente por açúcares, sendo variáveis com a espécie, a cultivar, o estágio de maturação e o clima, com valores médios entre 8 a 14 °Brix (faixa de variação entre 2 a 25 °Brix).

O teor de sólidos solúveis é expresso em °Brix ou quantidade, em gramas, de SS existentes em 100 mL de solução (suco ou polpa da hortaliça). Os sólidos solúveis também podem ser expressos como porcentagem em peso, ou quantidade de SS, em gramas, existentes em 100 gramas de solução. A porcentagem em volume tem a mesma definição de °Brix. Os métodos de determinação são baseados na modificação do índice de refração da solução. Com

auxílio de refratômetro, pode-se efetuar a leitura diretamente em °Brix (CHITARRA & CHITARRA, 2005).

A relação SS/ATT é uma das formas mais utilizadas para a avaliação do sabor, sendo mais representativa que a medição isolada de açúcares ou da acidez. Essa relação dá uma boa idéia do equilíbrio entre esses dois componentes, devendo-se especificar o teor mínimo de sólidos e o máximo de acidez, para se ter uma idéia mais real do sabor (CHITARRA & CHITARRA, 2005).

3.1.6.6 Compostos voláteis

A identificação dos compostos voláteis responsáveis pelo aroma característico das frutas e algumas hortaliças é complexa, pelo fato de eles apresentarem diferentes propriedades químicas, concentração diminuta e serem, geralmente, termolábeis. A análise dos constituintes voláteis dos alimentos, em geral, envolve quatro etapas fundamentais: isolamento, separação por cromatografia de alta resolução, análise sensorial e identificação dos compostos (CHITARRA & CHITARRA, 2005).

3.1.6.7 Compostos fenólicos

As transformações pós-colheita de frutas e hortaliças também podem ser acompanhadas pela avaliação do teor de fenólicos totais ou da concentração de grupos específicos de compostos. São compostos que tem participação no aroma e sabor, na coloração, na vida de prateleira e na ação do produto como alimento funcional, notadamente como antioxidante. A concentração de fenólicos é correlacionada com a capacidade antioxidante, podendo ser utilizada para o acompanhamento da perda de qualidade do produto na fase pós-colheita (CHITARRA & CHITARRA, 2005).

Após a extração com solventes apropriados, podem ser quantificados por métodos espectrofotométricos e cromatográficos.

3.1.6.8 Respiração

A taxa de respiração em hortaliças é muito variada, sendo que raízes, tubérculos e bulbos apresentam baixa atividade respiratória (CHITARRA & CHITARRA, 2005).

As concentrações de O₂, CO₂ e C₂H₄ são avaliadas por cromatografia gasosa, após manutenção de amostras do produto em sistemas herméticos, nos quais se faz a circulação de

ar purificado. A circulação de ar é interrompida e, após um espaço de tempo preestabelecido, são retiradas amostras de gases para a análise por cromatografia. Os resultados são comparados com amostras-padrão dos compostos e os resultados são expressos em mg ou mL do gás.kg⁻¹ do produto.hora⁻¹ (CHITARRA & CHITARRA, 2005).

3.1.7 Composição nutricional

Apesar do uso freqüente da cebola em diversos tipos de preparações culinárias, sua importância nutricional (Tabela 2) na dieta é relativamente pequena, uma vez que é utilizada em pequenas quantidades. Segundo CHEMELLO (2005) a cebola possui baixo teor protéico e de aminoácidos essenciais, não podendo ser considerada uma boa fonte nutritiva. O teor de água varia de 86 a 92% conforme a cultivar em análise. Em contrapartida, foram identificados vários compostos bioativos, sendo os de maior destaque os organosulfurados e flavonóides.

Tabela 2 - Composição nutricional da cebola crua

Nutrientes	Unidade	Valor por 100 g
Calorias	Kcal	42,00
Água	g	88,54
Proteínas	g	0,92
Lipídios totais	g	0,08
Ácidos graxos saturados	g	0,03
Ácidos graxos monoinsaturados	g	0,02
Ácidos graxos poliinsaturados	g	0,06
Colesterol	mg	0,00
Carboidratos, por diferença	g	10,11
Fibra total dietética	g	1,40
Cinzas	g	0,35
Cálcio	mg	22,00
Ferro	mg	0,19
Magnésio	mg	10,00
Fósforo	mg	27,00
Potássio	mg	144,00
Sódio	mg	3,00
Zinco	mg	0,16
Cobre	mg	0,04
Manganês	mg	0,13
Selênio	mcg	0,50
Vitamina C	mg	6,40
Tiamina	mg	0,05
Riboflavina	mg	0,03
Niacina	mg	0,08
Ácido pantotênico	mg	0,12

Tabela 2 - Composição nutricional da cebola crua (continuação...)

Nutrientes	Unidade	Valor por 100 g
Vitamina B6	mg	0,15
Folato	mcg	19,00
Vitamina B12	mcg	0,00
Vitamina A	UI	2,00

Fonte: USDA Nutrient Database for Standard References, release 14.

A cebola possui diferentes minerais, dentre eles o cálcio, ferro, fósforo, magnésio, potássio, sódio e selênio. Destes, a contribuição da cebola em uma dieta padrão é significativa para o selênio, que é um mineral-traço essencial, ou seja, o organismo necessita em quantidades mínimas, tornando-se tóxico em altas doses. Deficiência de selênio gera catarata, distrofia muscular, depressão, necrose do fígado, infertilidade, doenças cardíacas e câncer. Este mineral oferece proteção contra doenças crônicas não transmissíveis associadas ao envelhecimento, como aterosclerose, câncer, artrite, cirrose e enfisema (CARVALHO & MACHADO, 2004).

3.1.7.1 Compostos voláteis: tiosulfinais e outros compostos organosulfurados

As espécies do gênero *Allium* são caracterizadas pelo seu teor de compostos sulfurados, que dão a elas seu característico aroma e sabor. Embora açúcares e ácidos orgânicos contribuam para o sabor da cebola, os principais componentes do sabor se originam de reações de compostos organosulfurados (OLIVEIRA et al, 2003).

Os precursores do aroma e sabor, 1-propenil-*L*-cisteína sulfóxido, estão localizados no citoplasma das células, enquanto a alinase está localizada no vacúolo, provavelmente dentro de vesículas (Figura 2).

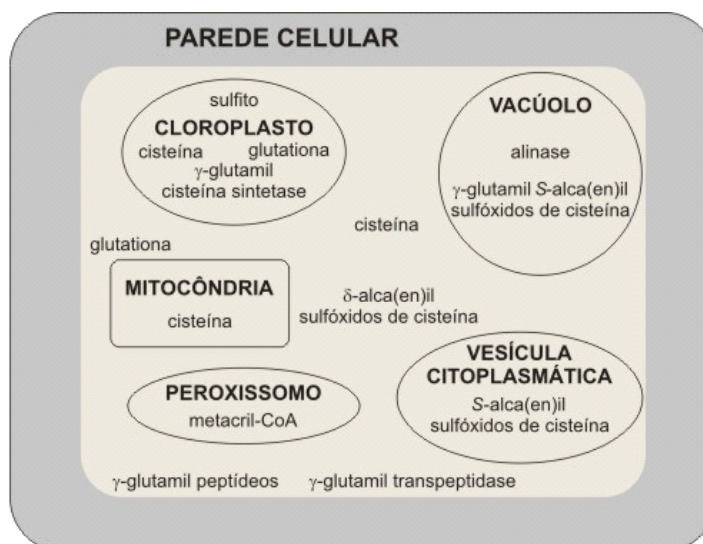


Figura 2 - Posição subcelular dos intermediários e precursores das substâncias responsáveis pelo aroma e sabor característico nos *Alliums*.
Fonte: CHEMELLO (2005).

Quando o tecido fresco é danificado, pelo corte ou maceração, ou seja, quando as células são rompidas, ocorre a destruição de milhões de células que liberam seu conteúdo. Os compostos organosulfurados originam do 1-propenil-*L*-cisteína sulfóxido, situado no citoplasma, por uma reação enzimática catalizada pela alinase, produzindo inicialmente ácidos sulfênicos, ácido pirúvico e amônia (Figura 3).

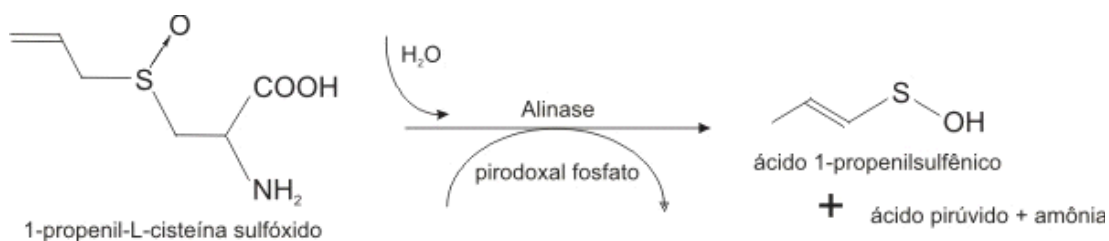


Figura 3 - Transformação do aminoácido sulfuroso não protéico em ácido sulfênico, ácido pirúvico e amônia.
Fonte: CHEMELLO (2005).

Segundo LANZOTTI (2006), os ácidos sulfênicos são os intermediários altamente reativos que produzem imediatamente tiosulfínatos pela reação de condensação (Figura 4). Tiosulfínatos são os compostos mais estudados do gênero *Allium* e a maioria do conhecimento sobre suas estruturas e biogêneses é devido a Block (1992). O ácido

propenilsulfênico transforma-se espontaneamente em propanotial-S-óxido, o qual é nomeado como fator lacrimogêneo volátil que irrita os olhos e dispara o reflexo de produção de lágrimas em abundância (CHEMELLO, 2005).

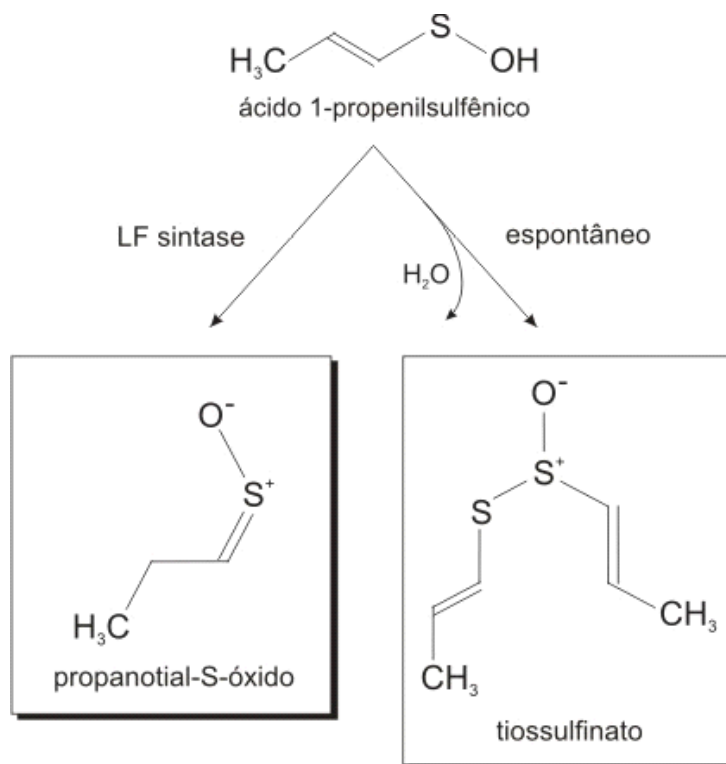


Figura 4 - Transformação do ácido 1-propenilsulfênico em propanotial-S-óxido e tiossulfinato.
Fonte: CHEMELLO (2005).

Os tiossulfatos são encontrados em todo o gênero *Allium* examinado recentemente, com diferenças intergêneros devido à estrutura e a quantidade relativa de seus precursores, diferenciando-se principalmente entre a cebola e o alho (GRIFFITHS, 2002; WILLET, 1999; BLOCK, 1992). O fator lacrimogêneo somente é produzido na cebola quando sofre danificação como corte e/ou maceração (CHEMELLO, 2005).

3.1.7.2 Outros compostos: fenólicos e flavonóides

As plantas são fontes alimentares que contêm diversos tipos de compostos químicos, comumente chamados de fitoquímicos (BRAVO, 1998). Os fenólicos são uma classe de fitoquímicos, e representam um grande grupo de moléculas amplamente distribuídas na natureza (com pelo menos 8.000 moléculas conhecidos), em especial nas plantas superiores;

são produtos do metabolismo secundário das plantas (Figura 5), gerados através de duas vias principais: via ácido chiquímico e via ácido malônico (HAGERMAN, 1997).

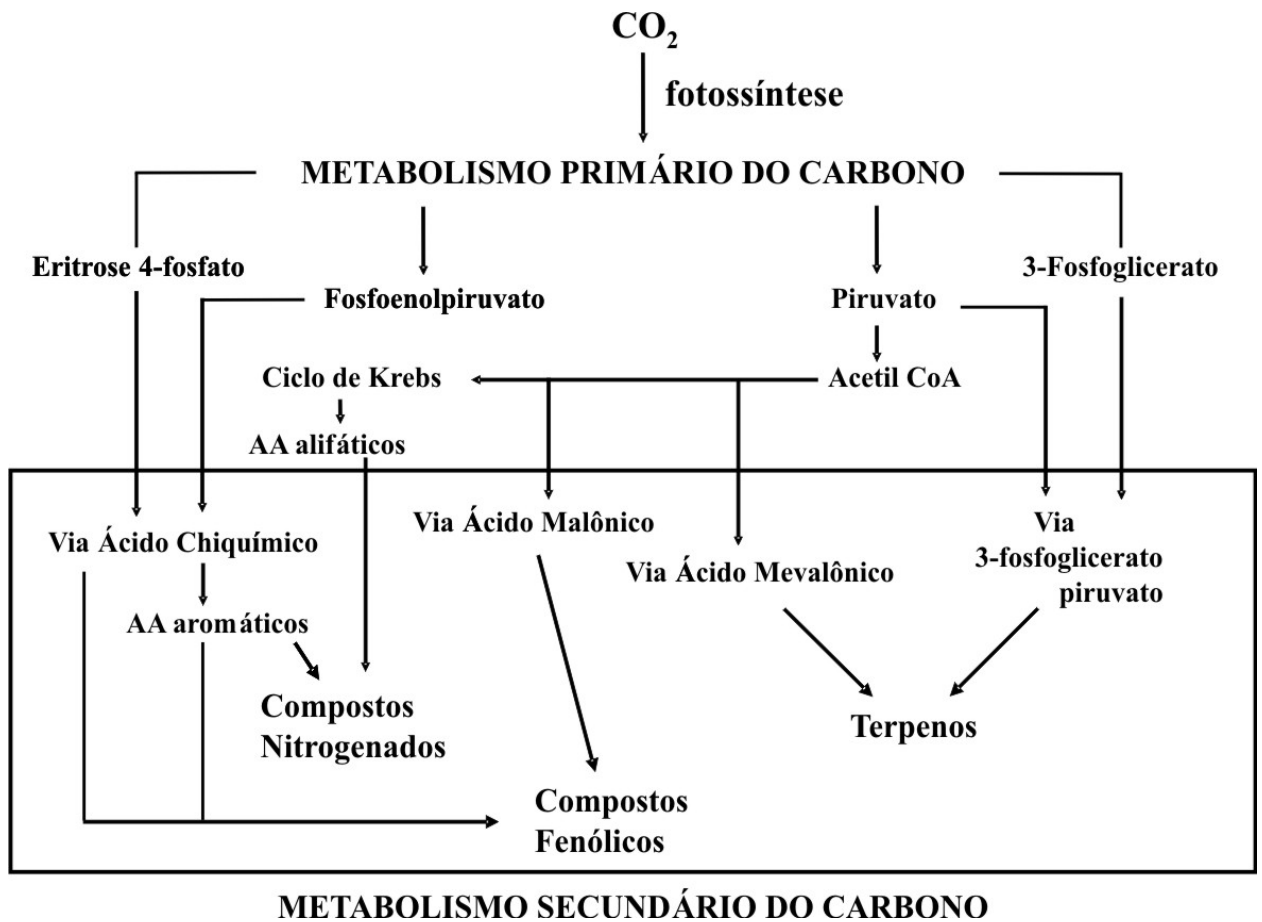


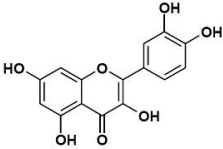
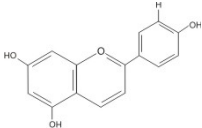
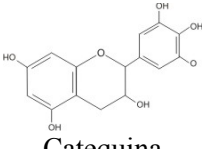
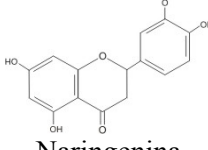
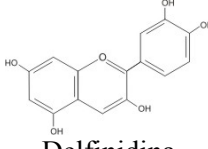
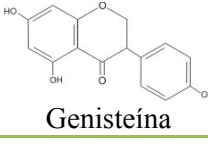
Figura 5 - Visão simplificada das principais vias de biossíntese de compostos secundários e suas inter-relações com o metabolismo primário.

Fonte: FERRARESE-FILHO (2007).

Os compostos fenólicos podem abranger desde moléculas simples como os ácidos fenólicos, até moléculas altamente complexas e polimerizadas como os taninos. Eles ocorrem primariamente sob forma conjugada, com um ou mais açúcares centrais ligados a grupos hidroxila, ou em alguns casos, diretamente ao carbono aromático. Os fenólicos também podem existir de forma associada a compostos como o ácido carboxílico, ácidos orgânicos, aminas, lipídios e inclusive com outros fenólicos. A glicose é o açúcar mais comumente encontrado ligado aos fenólicos, apesar da galactose, ramnose, xilose e a arabinose também estarem presentes em algumas moléculas (BRAVO, 1998).

Segundo HARBORNE (1989), os fenólicos podem ser divididos em até 10 classes diferentes, dependendo de sua estrutura. Na Tabela 3, foram incluídos alguns dos principais flavonóides e suas respectivas estruturas.

Tabela 3 - Principais flavonóides e suas respectivas estruturas

Classe dos Flavonóides	Subclasse	Exemplos	Estrutura
Flavonóides	Flavonóis	Quercetina, canferol, rutina	 Quercetina
	Flavonas	Apigenina	 Apigenina
	Catequinas	Catequina, epicatequina galato	 Catequina
	Flavononas	Hesperetina, naringenina	 Naringenina
	Autocianidinas	Cianidina, delphinidina	 Delfinidina
	Isoflavonas	Genisteína, daidzeína	 Genisteína

Fonte: HARBONE (1989).

A estrutura básica dos flavonóides é aquela do difenilpropano (C6-C3-C6) e consiste em dois anéis aromáticos ligados a três carbonos que usualmente formam um anel heterocíclico oxigenado. A Figura 6 representa a estrutura básica e o sistema utilizado de

renumeração dos carbonos nos núcleos dos flavonóides. Biogeneticamente, o anel A, usualmente, é sintetizado pela “via do ácido malônico”, já o anel B é derivado da “via ácido chiquímico” (HARBORNE & MABRY, 1982).

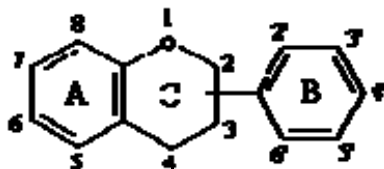


Figura 6 - Estrutura básica e sistema de renumeração dos flavonóides.
Fonte: COENTRÃO (2005).

Os fenóis simples e os flavonóides representam a vasta maioria dos fenólicos em plantas. A maioria desses compostos possui massa molar relativamente baixa e são solúveis de acordo com sua polaridade e estrutura química (grau de hidroxilação, glicosilação, acilação - conversão de fenol em ésteres, etc.). Alguns deles, entretanto, podem se ligar aos componentes da parede celular como polissacarídeos e lignina. Devido à natureza das ligações éster, esses compostos podem ser solubilizados em condições alcalinas ou são, em contrapartida, retidos na matriz da fibra (BRAVO, 1998).

Os compostos fenólicos podem ser encontrados em vários alimentos comumente consumidos na dieta, incluindo cebola, alho, morango, uvas, maçãs, cevada, amêndoas, amendoim, canela, chá, vinho, dentre outros. Os fenólicos são quase onipresentes em alimentos vegetais (hortaliças, frutas, cereais, leguminosas, etc.) e bebidas (vinho, sidra, cerveja, chá, cacau, etc.). Seus níveis variam mesmo entre cultivos da mesma espécie da planta. Por exemplo, a formação dos glicosídeos de flavona e flavonol depende da incidência da luz. Portanto, as maiores concentrações desses compostos são encontradas geralmente em folhas e em partes externas da planta, com apenas quantidades traços em partes internas da planta (HEERMANN, 1976).

A presença de fenólicos em alimentos vegetais é largamente influenciada por fatores genéticos e condições ambientais. Outros fatores, como germinação, nível de maturidade, variedade, processamento e armazenamento, também influenciam o conteúdo de compostos fenólicos em plantas (KÜHNAU, 1976; MAZZA, 1995; PORTER, 1989; HEERMANN, 1976; PELEG et al, 1991).

Os fenólicos são parcialmente responsáveis pelas qualidades sensoriais e nutricionais dos alimentos vegetais. A adstringência e o amargor dos alimentos e bebidas dependem do

conteúdo dos compostos polifenólicos. A oxidação dos fenólicos durante o processamento ou armazenamento resultará em características benéficas ou indesejáveis nos produtos alimentícios (HO et al, 1992; SHAHIDI & NACSK, 1995), por exemplo, mudanças oxidativas como o escurecimento da cebola durante o processamento, resultam no desenvolvimento de propriedades sensoriais distintas e indesejáveis. Reciprocamente, a reação de escurecimento enzimático dos compostos fenólicos (catalisadas pela polifenol oxidase) e reações de escurecimento não enzimático são responsáveis pela formação da coloração, sabor e aroma indesejáveis em frutas e hortaliças (HO et al, 1992; SHAHIDI & NACSK, 1995).

Há uma vasta literatura sobre a composição e o conteúdo dos fenólicos nos alimentos como hortaliças, frutas e bebidas. Devido à complexidade desse imenso grupo de metabólitos de plantas, entretanto, muitos fenólicos permanecem sem identificação (BRAVO, 1998).

Além disso, é difícil comparar dados experimentais com a literatura, devido à falta de consenso a respeito de um método apropriado para extrair e determinar os diferentes tipos ou famílias de compostos fenólicos. Como resultado, a informação na literatura sobre o conteúdo e a composição de fenólicos em alimentos vegetais não é apenas incompleta, mas, algumas vezes também contraditória e de difícil comparação (BRAVO, 1998).

A função dos fenólicos nas plantas não se resume apenas a componentes funcionais e estruturais. Além dessas propriedades, esses compostos apresentam atividade antimicrobiana, antiviral, antifúngica e antioxidante. Alguns deles, como os flavonóides, também participam da ecologia de vegetais através da coloração de flores e frutos. Ultimamente, vários fenólicos vêm sendo estudados e alguns deles vêm se mostrando excelentes agentes seqüestradores de radicais livres e íons metálicos (HANDIQUE & BARUAH, 2002) e inibidores da oxidação lipídica (NUUTILA et al, 2003).

Do ponto de vista biológico, os flavonóides são considerados substâncias importantes na atividade antioxidante total das hortaliças (RICE-EVANS et al, 1997).

3.1.7.2.1 Quercetina

A cebola possui entre seus constituintes sete principais flavonóides. Entre eles estão: a quercetina aglicona (sem molécula de açúcar em sua estrutura química - Figura 7), quercetina monoglicosídica, quercetina diglicosídica, isoramnetina (éter de metil da quercetina), isoramnetina monoglicosídica, rutina e canferol (PARK & LEE, 1996). Na cebola, 93% do

conteúdo de flavonóides totais são quercetina diglicosídica e monoglicosídica (LOMBARD et al, 2002).

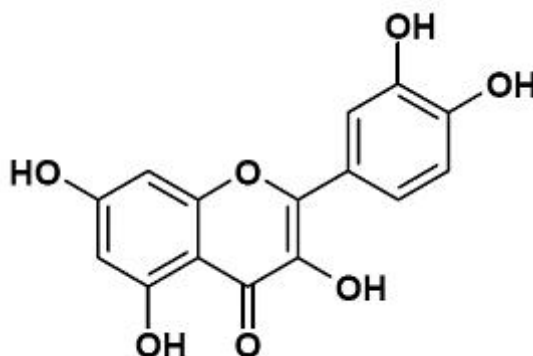


Figura 7 - A estrutura molecular da quercetina aglicona.
Fonte: MOGREN (2006).

De acordo com HOLLMAN & ARTS (2000), a cebola é o alimento mais rico em quercetina (300,0 mg.kg⁻¹ de massa fresca) comparada com a couve (100,0 mg.kg⁻¹ de massa fresca) e brócolis (30,0 mg.kg⁻¹ de massa fresca).

Segundo PATIL et al (1995); MAROTTI & PICCAGLIA (2002), cultivares de cebola apresentam distintos teores de quercetina. GRINDER-PEDERSEN et al (2003) identificaram essas diferenças em cebolas orgânicas e convencionais, como também nas diversas cultivares.

O papel da luz UV-B para a biogênese da quercetina foi estudado em muitas colheitas de cebola. O acúmulo e aumento de flavonóides foi observado, por exemplo, na epiderme interna e no tecido subjacente das folhas de cevada (*Hordeum vulgare* L.) tratadas com UV-B. Em nabo (*Brassica napus*), a suplementação de luz UV-B resultou num expressivo aumento da quantidade de quercetina monoglicosídica: de 70% para 150% (OLSSON et al, 1998). Por outro lado, a luz UV-A têm menor efeito, mas este ainda é significativo no crescente acúmulo de flavonóides (LIU et al, 1995).

Pode ser duplicado o teor de quercetina em cebolas com a utilização de luz UV após a colheita (HIGASHIO et al, 2005). Em cebola, o conteúdo de quercetina nas peles externas é significativamente mais alto do que nas partes comestíveis; já nas peles mais internas, esse conteúdo é baixo. A quercetina na forma livre, como aglicona, está quase ausente; porém, na forma ligada a um açúcar, é encontrada em maior quantidade na parte comestível da cebola. Todavia, os níveis de glicosídeos de quercetina nas peles externas são menores que 10% dos

níveis encontrados na parte comestível. A distribuição da quercetina e seus glicosídeos é influenciada pela acessibilidade de luz (PATIL & PIKE, 1995). O mecanismo provável de formação da quercetina aglicona ocorre pela deglicosidação de quercetina em glicosídeos das pelas externas para as internas (TAKAHAMA & HIROTA, 2000).

Em cebolas, existe variedade na coloração dos bulbos, desde branca, amarela, vermelha até marrom em escalas intermediárias. Cebolas com coloração dourada contêm quantidades significativamente reduzidas de quercetina comparadas com as cultivares amarelas (KIM et al, 2004). Em cebola branca a quantidade de quercetina é inferior ao nível encontrado em outras cebolas, sendo sugerido que todas ou algumas enzimas envolvidas na biogênese dos flavonóides podem ser pobremente funcionais em cebolas brancas (KIM et al, 2005).

3.1.8 Cebola X Saúde

O desenvolvimento científico tem levado a diferentes abordagens sobre a relação estabelecida entre dieta e saúde. Uma das mais estimulantes linhas de pesquisas das últimas décadas surgiu com a descoberta de um grupo de nutrientes que apresentam efeitos protetores contra a oxidação celular. Estes compostos, que ocorrem naturalmente nos alimentos, atuam como antioxidantes no organismo por meio do seqüestro de radicais livres, que estão relacionados a um grande número de doenças crônicas não-transmissíveis. Estudos epidemiológicos têm estabelecido uma correlação positiva entre a ingestão de hortaliças e a prevenção de doenças como arteriosclerose, câncer, diabetes, artrite e também envelhecimento. Assim, as hortaliças receberam o *status* de alimentos funcionais, capazes de promover a saúde e reduzir o risco de doenças (CARVALHO & MACHADO, 2004).

Um novo paradigma sobre dieta e saúde envolve questões que enfatizam os aspectos positivos da dieta. NICOLI et al (1999) registraram que há alguns anos, os estudos nutricionais eram caracterizados por uma tendência negativa, onde os alimentos eram reconhecidos por conterem contaminantes químicos, físicos e/ou biológicos, potencialmente prejudiciais à saúde humana. A maior parte das recomendações nutricionais alertava para que os indivíduos evitassem ou reduzissem a ingestão de alguns tipos de alimentos. As pesquisas na área de alimentos e indústria alimentícia, diante destas recomendações, reagiram visando à melhoria dos processos tradicionais ou promovendo novas soluções tecnológicas para criar produtos, como os alimentos *light* e funcionais, que podem contribuir para ampliar as possibilidades de escolhas alimentares da população. Sob esse ponto de vista, a maior parte

das mudanças e dos avanços no processamento de alimentos têm sido promovidos e incitados pela pesquisa na área de alimentos e nutrição (CARVALHO & MACHADO, 2004).

O papel da nutrição hoje vai além da ênfase sobre a importância de uma dieta balanceada. Ela deve almejar a otimização das funções fisiológicas, garantir a saúde e bem-estar e a redução do risco de doenças. Neste novo contexto, os alimentos funcionais têm papel fundamental (CARVALHO & MACHADO, 2004).

Os alimentos funcionais podem ser definidos como alimentos que, consumidos numa dieta padrão, fornecem benefícios além da nutrição básica. Alguns de seus componentes, que podem ser nutrientes ou não, auxiliam na prevenção de doenças e nas funções relativas ao mecanismo de defesa e controle do ritmo corporal (CARVALHO & MACHADO, 2004).

ANDERSON & PHILLIPS (1999) registraram que uma dieta rica em frutas, hortaliças, castanhas e grãos integrais, associada à redução do consumo de gorduras, contribuem para proteger contra várias doenças, incluindo as cardiovasculares e o câncer.

Os antioxidantes dos alimentos podem prevenir amplamente a ocorrência de uma seqüência de passos que levam à formação da placa de ateroma e, portanto, diminuem o risco de doenças cardíacas. Este fato aplica-se à maioria dos antioxidantes integrantes da dieta, como os polifenólicos, o licopeno, o β -caroteno ou as vitaminas C e E (WEISBURGER, 1999).

As hortaliças são consideradas boas fontes de antioxidantes, as quais podem ser mais eficientes e menos onerosas que os suplementos sintéticos para proteger o corpo contra danos oxidativos sob diferentes condições. Os antioxidantes variam amplamente em seu conteúdo e perfil dentre as diversas hortaliças (LEONG & SHUI, 2002).

As pesquisas científicas sobre estas hortaliças iniciaram na metade do século XIX com o trabalho de Louis Pasteur que em 1858 reconheceu propriedade anti-bacteriana do alho e cebola. Mais tarde, Albert Schweitzer (1932) tratou a disenteria amébrica na África com alho e cebola que foram usados também no tratamento de doenças epidêmicas como cólera, difteria e tuberculose. Atualmente, as pesquisas estão voltadas para as propriedades preventivas do alho e da cebola contra o câncer (LANZOTTI, 2006).

Muitos destes efeitos biológicos estão relacionados aos tiossulfatos, compostos voláteis de enxofre, típicos das plantas *Allium*, que são também responsáveis pelo aroma e sabor pungente característico. Entretanto, estes compostos são instáveis e causam transformações inadequadas ao alimento. Por esta razão, a atenção passou a ter como foco os

compostos polares que são mais estáveis à cocção e ao armazenamento. Entre os principais compostos polares, estão os flavonóides e as saponinas (LANZOTTI, 2006).

Este crescente interesse segue uma tendência geral sobre a análise dos metabólitos secundários dos alimentos. Estes compostos, nomeados como fitoquímicos, são classificados como micronutrientes não-essenciais e podem contribuir para a homeostase humana na manutenção da saúde (ZEISEL, 1999; HENRY, 1999). Tal interesse, decorreu dos resultados dos estudos epidemiológicos que correlacionaram uma dieta semi-vegetariana com a diminuição da incidência de doenças crônicas não transmissíveis e inflamatórias agudas como arteriosclerose e câncer (PISHA et al, 1994).

Há muito tempo acredita-se que o consumo de cebola auxilia na prevenção de certas doenças, o que a caracteriza como um alimento funcional. Embora apresentem reconhecidas propriedades funcionais, as cebolas são consumidas, principalmente, pela sua capacidade de adicionar sabor a outros alimentos (CARVALHO & MACHADO, 2004).

Estudos epidemiológicos, conduzidos na China, mostraram uma diminuição do risco de câncer gástrico proporcional ao aumento da ingestão de alho e cebola (BUIATTI & BLOTT, 1989). Esta evidência foi relacionada à capacidade destas hortaliças em reduzir as concentrações de nitrito no trato gastrointestinal (XING et al, 1982).

A respeito das atividades farmacológicas atribuídas à cebola e ao alho, investigadores químicos e farmacológicos testaram a eficácia de seus extratos como antioxidante (LEE et al, 2005), antimicrobianos (WHITMORE & NAIDU, 2000), antiasmáticos (DORSCH & WAGNER, 1992), anticancerígenos e agentes que previnem o câncer (BLOCK, 1994; MIRON et al, 2003), como agentes anti-agregação plaquetária (MOCHIZUKI & NAKAZAWA, 1995), para reduzir a hipercolesterolemia (ERNST et al, 2002), e atividade bacteriostática contra a *Helicobacter pylori*, que é responsável pela úlcera e câncer gástrico (ELSOM et al, 2000; CANIZARES et al, 2004).

Os açúcares e os ácidos orgânicos contribuem substancialmente para o sabor da cebola. No entanto, o sabor, o aroma e a pungência característicos desta hortaliça são formados quando os tecidos da planta são rompidos ou cortados, resultando na decomposição enzimática de substâncias que contém enxofre na sua estrutura, conjuntamente denominadas sulfóxidos de cisteína. A recente caracterização da enzima responsável pelo efeito lacrimatório da cebola em seres humanos abriu a possibilidade de estabelecer processos mais eficientes de desenvolvimento e seleção de cultivares isentas desta característica, as chamadas cebolas doces/suaves (CARVALHO & MACHADO, 2004).

O consumo da cebola tem aumentado, especialmente em países mais desenvolvidos, devido à sua associação com as características funcionais. Pesquisas recentes têm procurado comprovar os benefícios da cebola para a saúde, além de identificar os compostos responsáveis por eles. A cebola é particularmente rica em dois grupos de compostos com comprovado benefício à saúde humana: flavonóides e sulfóxidos de cisteína (compostos organosulfurados). Dois sub-grupos de compostos do tipo flavonóide predominam em cebolas: as antocianinas (que conferem a coloração avermelhada ou roxa aos bulbos) e as quercetinas e seus derivados (que conferem coloração amarelada ou cor de pinhão aos bulbos). As antocianinas, quercetinas e seus derivados são de grande interesse pelas suas propriedades anticarcinogênicas (CARVALHO & MACHADO, 2004).

Tornou-se claro que existe uma relação entre os antioxidantes da dieta e a função imune. No que diz respeito aos flavonóides, um estudo recente realizado por MIEAN & MOHAMED (2001) demonstrou que as camadas mais externas da cebola são caracterizadas pelo conteúdo de flavonóides total mais elevado em comparação a outras 62 hortaliças comuns. Na Tabela 4 observam-se os flavonóides encontrados na cebola e suas quantidades relativas.

Tabela 4 - Conteúdo de flavonóis na cebola

Composto	Substância	Conteúdo (mg.kg ⁻¹)
Apigenina	4',5,7 (OH) ₃	n.d.
Isorhametina	3,4',5 (OH) ₃ ; 7 (OCH ₃)	m.a.
Canferol	3,4',5,7 (OH) ₄	832
Luteolina	3',4',5,7 (OH) ₄	391
Quercetina	3,3',4',5,7 (OH)₅	1497
Miricetina	3,3',4',5',5,7 (OH) ₆	n.d.

m.a., menores amostras; n.d., não detectado

Fonte: MIEAN & MOHAMED (2001); LEIGHTON et al (1992).

Muitos dos benefícios à saúde proporcionados pela cebola e espécies relacionadas são atribuídos aos compostos organosulfurados, os quais chegam a compor de 1 a 5% do peso seco total de bulbos maduros. A ação da enzima alinase sobre os sulfóxidos de cisteína formam substâncias voláteis como tiosulfínatos, tiosulfonatos e mono-, di- e tri-sulfídeos. A gama de propriedades funcionais atribuídas aos sulfóxidos de cisteína e seus derivados incluem: propriedades anticarcinogênicas, atividade antiplaquetária, atividade inibidora de

trombozes, ação antiasmática e efeitos antibióticos (CARVALHO & MACHADO, 2004). Na Tabela 5 estão algumas propriedades da cebola comprovadas cientificamente.

Tabela 5 - Propriedades cientificamente comprovadas da cebola

Efeito	Ação
Antibacteriano	Inibe bactérias causadoras de cáries e de distúrbios gástricos
Antifúngico	Contra fungos causadores de micose
Cardiovascular	Reduz o teor de gordura do sangue, o risco de trombose e de aterosclerose
Antiasmática	Ameniza os sintomas da asma
Hipoglicêmico	Auxilia no controle da diabetes
Anticancerígeno	Reduz o risco de desenvolver câncer de esôfago, estômago e mama
Antiinflamatório	Auxilia no combate a inflamações
Outros	Antioxidante e desintoxicante de metais pesados

Fonte: CARVALHO & MACHADO (2004).

A quercetina mostrou propriedade anti-HIV (GUPTA et al, 2003) e capacidade de proteger o colesterol LDL da oxidação, reduzindo assim o risco das doenças cardiovasculares (WANG & NG, 1999; FAHS & FAUCHER, 2002).

Embora atualmente os estudos experimentais forneçam evidências crescentes para a ação benéfica dos flavonóides em processos biológicos relacionados com câncer múltiplos (bioatividade carcinogênica, regulação do ciclo celular, angiogênese, estresse oxidativo e inflamações), dados epidemiológicos que relacionam flavonóides e câncer são limitados ainda e mais estudos são necessários. Entretanto, uma associação protetora contra o câncer de pulmão foi observada em indivíduos que consumiam cebola (MARCHAND, 2002).

De fato, as espécies *Allium* são fontes ricas de fitonutrientes, úteis para o tratamento ou a prevenção de inúmeras doenças, incluindo câncer, doença coronariana, obesidade, hipercolesterolemia, diabetes tipo 2, hipertensão, catarata e distúrbios do trato gastrointestinal (WILLET, 1999; LAWSON, 1998).

3.1.8.1 Atividade antioxidante

A constatação de que as frutas e hortaliças possuem substâncias biologicamente ativas que trazem benefícios à saúde ou efeitos fisiológicos desejáveis tem impulsionado estudos sobre sua propriedade antioxidante. O efeito antioxidante em frutas e hortaliças foi, inicialmente, evidenciado por CHIPAULT et al (1952), que avaliaram a ação de 32 especiarias, das quais o alecrim e a sálvia foram consideradas as mais eficazes.

Posteriormente, esta ação foi constatada na soja e produtos de soja (PRATT & BIRAC, 1979), na canela (MANCINI-FILHO et al, 1998), no espinafre e no repolho (ISMAIL et al, 2004), na maçã (LEJA et al, 2003) e no coentro (MELO et al, 2005), entre outros. A atividade antioxidante das plantas do gênero *Allium* tem sido motivo de vários estudos, em especial cebolas e seus diferentes extratos, que têm demonstrado propriedades antioxidantes em diferentes modelos *in vitro*.

A eficácia da ação antioxidante dos componentes bioativos depende de sua estrutura química e da concentração destes fitoquímicos no alimento. Por sua vez, o teor destes fitoquímicos em vegetais é amplamente influenciado por fatores genéticos, condições ambientais, além do grau de maturação e variedade da planta, entre outros. Constata-se, ainda, que a atividade antioxidante é influenciada pelo substrato lipídico utilizado no ensaio, o solvente e a técnica de extração empregada (FRANKEL, 1993; MADSEN et al, 1997).

Além da capacidade antioxidante como bloqueador dos radicais livres na reação em cadeia, os compostos fenólicos são capazes de eliminar o radical hidroxila, o superóxido e o oxigênio singleto (DONNELLY & ROBSON, 1995). A inativação de radicais de oxigênio por compostos fenólicos ocorre pela formação de espécies de menor reatividade, ou pela ação como doador de hidrogênio (SIMIC & JAVANOVIC, 1994). A menor reatividade ocorre devido ao deslocamento do elétron não pareado para a estrutura do anel aromático (HALLIWELL & GUTTERIDGE, 1989). Os compostos fenólicos também podem quelar metais (MOREIRA & MANCINI-FILHO, 2004).

Os flavonóides estão entre os antioxidantes de plantas mais potentes, porque eles tomam posse de um ou mais elementos estruturais envolvidos na atividade anti-radical. A quercetina é um flavonóide que combina todas essas características e é um dos mais potentes antioxidantes naturais. De acordo com RATTY & DAS (1988) a eficiência antioxidante dos flavonóides está diretamente relacionada com seu grau de hidroxilação e diminui com a presença de açúcar invertido (glicosídeos não são antioxidantes, ao passo que suas agliconas correspondentes o são).

YIN et al (2002) utilizando o método do poder redutor, verificaram que os compostos organosulfurados dialil sulfito, dialil disulfito, *S*-etil cisteína (SEC) e N-acetil cisteína (NAC), quando comparados com o α -tocoferol, apresentaram resultados diferentes. O SEC e o NAC apresentaram menor poder redutor que o α -tocoferol, ou seja, menor atividade antioxidante, porém o contrário ocorreu com os compostos dialil sulfito (DAS) e dialil dissulfito (DADS).

Além dos compostos organosulfurados, a cebola possui outras substâncias com efeito antioxidante, ou seja, os compostos fenólicos, como os flavonóides (EGEN et al, 1992; BOREX, 2001). Os compostos fenólicos estão largamente distribuídos nos alimentos, sendo a quantidade presente na alimentação humana bastante significativa (DREOSTI, 2000).

Entre os compostos fenólicos da dieta com uma reconhecida atividade antioxidante, destacam-se os flavonóides, taninos, chalconas, cumarinas e os ácidos fenólicos (MARTINEZ-VALVERDE et al, 2000). A atividade antioxidante destas substâncias é de interesse nutricional, uma vez que tem sido associada à potencialização de efeitos promotores da saúde humana pela prevenção de várias doenças.

O mais importante grupo dos fenólicos presentes nos alimentos é o dos flavonóides, que consiste principalmente nos seguintes compostos (PRATT, 1992):

- catequinas, presentes em frutas e folhas de chá;
- flavonóides e seus glicosídeos, como a quercetina, miricetina e rutina, presentes em frutas e hortaliças;
- fenóis, ácidos fenólicos e ácidos fenil acéticos;
- ácidos cinâmicos, cumarinas, isocumarinas e cromonóis;
- lignanos e neolignanos;
- taninos.

A maioria dos antioxidantes da dieta provém da ingestão de hortaliças, frutas, chá e vinho. Muitos flavonóides são conhecidos por serem antioxidantes e alguns deles, como a quercetina, catequina e morina, têm mostrado inibir a oxidação da lipoproteína de baixa densidade (LDL) *in vitro* (HERTOG et al, 1993).

Dentre as principais ações da quercetina destaca-se o seu poder de remover os radicais livres, exercendo um papel citoprotetor em situações de risco de dano celular. A quercetina demonstrou inibir, *in vitro*, a oxidação da lipoproteína de baixa densidade (LDL) por macrófagos e reduzir a citotoxicidade da LDL oxidada. Junto com a vitamina C, a quercetina demonstrou efeitos sinérgicos na função antioxidativa. O ácido ascórbico age como um redutor da oxidação da quercetina, de maneira que, combinados, a vitamina C permite uma sobrevivência maior do flavonóide para cumprir suas funções antioxidativas. Por outro lado, a quercetina protege a vitamina E da oxidação, com a qual também apresenta efeitos sinérgicos.

NUUTILA et al (2003) compararam a atividade antioxidante de extratos da cebola e do alho usando dois métodos diferentes, a inibição da oxidação lipídica e a atividade de

seqüestrar o radical livre. Assim, a atividade antioxidante dos extratos metanólicos de cultivares selecionadas e de partes do alho e da cebola foram detectadas pela inibição da oxidação lipídica induzida pelo tert-butyl hidroperóxido em ratos hepatopatas e na atividade isolada de seqüestro do radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH^{*}). Os fenólicos totais e os principais flavonóides das amostras hidrolizadas da cebola e do alho foram analisados e as atividades antioxidantes foram obtidas pelos dois métodos comparados. Ambos os métodos resultaram em atividades antioxidantes similares para compostos e extratos puros. Entretanto, o método do seqüestro do radical obteve mais benefícios comparados ao método da inibição da oxidação lipídica, sendo mais fácil, mais barato, mais específico e reproduzível. Correlacionaram também a atividade de seqüestro do radical livre com os fenólicos totais dos extratos. As cebolas tiveram uma atividade mais elevada em seqüestrar o radical do que o alho, onde a cebola vermelha era mais ativa do que a cebola amarela, observando extratos de cebola que possuem atividades mais elevadas.

Como a cebola é uma hortaliça rica em substâncias com propriedades antioxidantes, há a necessidade de compreender a definição, os mecanismos de ação, as fontes e a legislação dos antioxidantes; além dos métodos que podem ser utilizados para avaliar tal propriedade e para quantificar tais compostos bioativos.

3.2 Antioxidantes: definição, mecanismo de ação, fontes e legislação

Antioxidante se refere a qualquer substância que, quando presente em baixas concentrações em relação ao substrato oxidável, atrasa ou inibe consideravelmente sua oxidação (THOMAS, 2000). Do ponto de vista biológico, podemos conceituar antioxidantes como substâncias que protegem sistemas biológicos contra os efeitos potencialmente danosos de processos ou reações que promovem a oxidação de macromoléculas ou estruturas celulares (ABDALLA, 1993).

De acordo com SHAHIDI et al (1992); ABDALLA (2000) os sistemas de defesa antioxidante do organismo humano compreendem uma gama variada de substâncias que atuam em diferentes níveis:

- Sistema de defesa primário: constitui a primeira linha de defesa formada por substâncias que atuam impedindo a geração de espécies reativas, através da retirada das mesmas, de forma a impedir sua interação com alvos celulares, ou seja, bloqueiam a etapa de

iniciação da cadeia radicalar. Entre os compostos que exercem este mecanismo de ação estão as enzimas antioxidantes (catalase, peróxido dismutase, glutathione peroxidase); quelantes de metais e proteínas, como a transferrina e a ceruloplasmina, que transportam ferro e cobre respectivamente, impedindo que estes metais sejam liberados, e catalisam a formação de espécies oxidantes; substâncias não-enzimáticas (urato, ascorbato, albumina, bilirrubina, tocoferóis, carotenóides e bioflavonóides, que seqüestram radicais superóxido e hidroxila ou suprimem oxigênio singleto);

- Sistema de defesa secundário: formado por compostos que atuam bloqueando a etapa de propagação da oxidação lipídica, seqüestrando radicais intermediários (peroxila ou alcoxila). Esses antioxidantes geralmente são compostos fenólicos ou aminas aromáticas, como α -tocoferol, flavonóides e vários antioxidantes sintéticos;

- Sistema de defesa terciário: constituído pelos sistemas de reparo do DNA: proteases e fosfolipases, as quais atuam removendo lesões oxidativas do DNA, proteínas e lipídios.

Os antioxidantes podem ser encontrados sob duas formas nos alimentos: adicionados por processamento tecnológico ou como constituinte natural.

Os principais antioxidantes sintéticos utilizados habitualmente nos alimentos são os compostos fenólicos como: BHA - hidroxianisol de butila, BHT - hidroxitolueno de butila, TBHQ - tercibutilhidroquinona, PG - galato de propila e NDGA - ácido nordihidroguaiarético (NAWAR, 1996). O BHA, o BHT e o PG possuem alta estabilidade e baixo custo. No entanto, a utilização destes compostos em alimentos tem decrescido. Segundo MARTIN & GILBERT (1968); HALLADAY et al (1980) os antioxidantes BHA e BHT podem apresentar certa toxicidade e eficiência menor em relação a alguns antioxidantes naturais. Estes compostos causaram hepatomegalia e alterações na atividade das enzimas do fígado e do intestino de ratos. Estes antioxidantes são largamente empregados pela indústria alimentícia em óleos, gorduras, salgadinhos e produtos cárneos (FERRARI, 2000).

Os derivados do tocoferol e do ácido ascórbico, utilizados como substitutos dos antioxidantes sintéticos, são menos eficazes como antioxidantes de alimentos. Portanto, faz-se necessário a identificação de novas fontes naturais alternativas de antioxidantes em alimentos, junto com uma maior conscientização dos consumidores com relação à segurança dos aditivos nos alimentos (SHAHIDI et al, 1992).

Nos Estados Unidos, a regulamentação para o emprego dos antioxidantes em alimentos é controlado pelas instituições *Federal Food Drug and Cosmetic Act*, *Meat Inspection Act*, *Poultry Inspection Act* e várias leis estaduais. Em geral, a maior parte dos

países tem regulamentado a utilização isolada ou combinada dos antioxidantes sintéticos em quantidades não superiores a 200 ppm. No Brasil, esta regulamentação é controlada pela Resolução do Conselho Nacional de Vigilância Sanitária (CNVS) nº 04/88, de 24 de novembro de 1988, publicada no Diário Oficial da União de 19/12/1988.

O interesse pela pesquisa sobre novos antioxidantes naturais tem aumentado, levando as indústrias de alimentos, de cosméticos e farmacêutica a dar maior atenção à novas fontes de antioxidantes naturais. Os compostos antioxidantes naturais têm sido isolados de diferentes partes de plantas como sementes, frutas, folhas e raízes; e nas especiarias (DORKO, 1994).

Segundo WANASUNDARA et al (1997) muitos são os componentes naturalmente presentes nos alimentos que apresentam atividade antioxidante, os quais incluem: carotenóides (α -caroteno, β -caroteno, luteína e licopeno); compostos fenólicos (ácido clorogênico, cumarinas, ácidos fenólicos, lignanas, flavonóides, tirosol, antocianinas, taninos e catequina); compostos organosulfurados e tocoferol, estando presentes na cebola os compostos fenólicos e organosulfurados.

Sendo uma das características dos antioxidantes retardar o desenvolvimento de sabor e aroma desagradáveis ocasionado pela oxidação de ácidos graxos insaturados usualmente presentes, como triacilgliceróis, há atualmente uma tendência geral em substituir os antioxidantes sintéticos pelos inibidores naturais da oxidação, no processamento de alimentos, ou seja, pelo uso de ingredientes alimentares que naturalmente possuam atividade antioxidante (MANCINI-FILHO et al, 1998).

3.2.1 Estudos com alimentos funcionais - ação antioxidante

Declarações sobre a capacidade de certos alimentos em reduzir o risco de doenças e melhorar a qualidade de vida têm provocado opiniões diversas em pesquisas de nutrição e na indústria de alimentos. O interesse da população por alimentos funcionais e seus componentes fisiologicamente ativos se deve a estes estarem relacionados à redução dos custos com cuidados médicos e à promoção da saúde (MILNER, 1999).

PARRAS & DUAILIBI (2002) relataram que os alimentos funcionais são alimentos naturais ou produtos alimentícios elaborados que possuem em sua composição substâncias bioativas que podem influenciar positivamente numa função fisiológica, atuando na redução dos riscos de várias doenças. A regulamentação do conceito de alimentos funcionais tem sido

examinada com base em parâmetros internacionais, e é consenso geral que estes alimentos trazem benefícios à saúde, além de seus valores nutricionais (KWAK & JUKES, 2001).

O efeito das substâncias alimentares bioativas na manutenção da saúde e na proteção contra doenças, como as cardiovasculares e câncer, além da atenuação do envelhecimento, tem aumentado o interesse entre os pesquisadores, fabricantes de alimentos e consumidores em ampliar o conhecimento sobre as mesmas (LOLIGER, 1991).

MELO et al (1986) quando avaliaram 20 tipos de temperos, observaram uma alta capacidade antioxidante para extratos obtidos do alecrim, da sálvia, do orégano, do cravo, da mostarda, e em menor intensidade para salsa e cebolinha, embora todos os extratos tenham sido eficazes como antioxidantes.

FERRARI (2002) analisou a capacidade antioxidante de alimentos *in natura* e manufaturados consumidos no município de São Paulo e concluiu que os alimentos que apresentaram elevada atividade antioxidante foram a castanha do Brasil, seguidos do guaraná, café, chocolate, maçã, couve manteiga e beterraba. Já os menores valores foram encontrados no feijão, na banana, na cebola, no limão e na laranja.

MELO et al (2003) quando avaliaram a atividade antioxidante de extratos de coentro (extratos etéreo, etanólico e aquoso) isolados, associados entre si e com o BHT, utilizando o sistema modelo β -caroteno/ácido linoléico, verificaram que os extratos aquoso, etéreo e etanólico exibiram respectivamente 69,8%, 61,9% e 40,5%, de proteção contra a oxidação. Ao combinar os dois primeiros extratos, em diferentes concentrações, o percentual de inibição da oxidação foi inferior ao dos extratos isolados, demonstrando não haver sinergismo entre eles. Associações de diferentes concentrações de BHT com o extrato aquoso exibiram elevada ação antioxidante, enquanto com o extrato etéreo esta ação foi levemente superior a do extrato isolado. A habilidade dos extratos aquoso e etéreo em retardar a oxidação pode ser atribuída, respectivamente, aos seus constituintes fenólicos e carotenóides.

SALDANHA (2005) estudou a atividade antioxidante *in vitro* das diferentes concentrações e extratos de erva-mate verde e tostada e chá verde e concluiu que, pelo sistema β -caroteno/ácido linoléico, apenas os extratos aquosos e etéreos de chá verde, na concentração de $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$, apresentaram resultados inferiores ao do BHT (padrão), sendo que os demais, para ambas as concentrações ($0,5$ e $1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$), apresentaram ótima inibição da oxidação lipídica, semelhante ao padrão.

Embora seja crescente o interesse pelo uso de fontes naturais com potencial antioxidante, apenas um número limitado delas é realmente utilizado em alimentos (LOLIGER, 1991).

3.2.2 Métodos para determinar a atividade antioxidante em alimentos

A determinação da atividade antioxidante em alimentos torna-se cada vez mais importante nas áreas de tecnologia dos alimentos e de nutrição. Embora exista uma grande diversidade de métodos, não existem métodos validados ou padronizados (GIADA & MANCINI-FILHO, 2004). Esta grande gama de metodologias empregadas proporciona resultados numéricos distintos, difíceis de serem comparados (GRAY, 1978; MARTINEZ-VALVERDE et al, 2000).

A maior parte dos métodos para avaliação da atividade antioxidante *in vitro* é baseada na capacidade destes em remover os radicais livres do meio, pela rápida doação de um átomo de hidrogênio para estes radicais (PRIOR & CAO, 2000). Para determinar a atividade antioxidante pode ser utilizado o método do radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH^{*}), o ensaio do poder antioxidante em redução férrica (FRAP), o método de descoloração do radical 2,2'-azinobis-ABTS⁺⁺, o ensaio da capacidade de absorbância do radical oxigênio (ORAC), com o metassulfato-NADH fenazina e o ensaio da atividade da xantina-oxidase (MOURE et al, 2001).

Há também os métodos que empregam lipídios como substrato e neste mesmo grupo de metodologias, há uma grande diversidade de métodos analíticos (químicos, físicos e/ou físico-químicos). A existência de vários métodos para avaliar a capacidade antioxidante gera algumas dificuldades na seleção da metodologia mais adequada para um determinado estudo. Da mesma forma, a diversidade das condições de ensaio (substratos lipídicos, concentrações, tempo de oxidação, temperaturas e oxigenação), e dos sistemas modelos usados dificultam a interpretação e comparação dos resultados obtidos através destas metodologias. O sistema β -caroteno/ácido linoléico, o aparelho Rancimat[®], método de dienos conjugados, ensaio das substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS), índice de peróxidos, LDL-colesterol humano são utilizados para a avaliação da atividade antioxidante (SILVA et al, 1999; GIADA & MANCINI-FILHO, 2004).

Desta forma, a atividade antioxidante *in vitro* pode e deve ser avaliada por testes com diferentes mecanismos. Contudo, todos estes ensaios baseados em reações químicas oferecem

resultados diferentes. Estes métodos, descritos abaixo, foram utilizados em vários estudos (KAUR & KAPOOR, 2002; NUUTILA et al, 2003; BENKEBLIA, 2004; SUN & HO, 2005), permitindo assim uma comparação de resultados. Neste trabalho, foi escolhido o método que emprega o lipídio como substrato, o sistema β -caroteno/ácido linoléico descrito abaixo. A escolha deste método deve-se a sua utilização em vários estudos (KAUR & KAPOOR, 2002; NUUTILA et al, 2003; BENKEBLIA, 2004; SUN & HO, 2005), bem como quantificar o grau de inibição da oxidação pelo antioxidante a ser testado.

- Ensaio radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH[•]): este método baseia-se na remoção do radical estável DPPH[•] do meio de reação pelos antioxidantes da amostra (PULIDO et al, 2000). O radical DPPH[•] foi um dos mais antigos radicais sintéticos usados para estudar os efeitos estruturais na atividade antioxidante. Este radical comercialmente disponível serve como radical oxidável a ser reduzido pelo antioxidante (AH), bem como indicador para a reação: $\text{DPPH}^{\bullet} + \text{AH} \rightarrow \text{DPPH-H} + \text{A}^{\bullet}$ (YAMAGUCHI et al, 1998; GIADA & MANCINI-FILHO, 2004). O grau de descoloração pela ação dos antioxidantes do radical DPPH[•], a 517 nm, é medido espectrofotometricamente em uma solução metanólica até a absorbância permanecer constante, e indica a eficiência de remoção do radical pelo antioxidante adicionado (GIADA & MANCINI-FILHO, 2004).

- Sistema β -caroteno/ácido linoléico: consiste da descoloração (oxidação) do β -caroteno induzida pelos produtos da degradação oxidativa do ácido linoléico, estima a habilidade relativa de compostos antioxidantes presentes em extratos de plantas de sequestrar o radical peróxido do ácido linoléico (LOO[•]), que oxida o β -caroteno presente na emulsão. Como resultado da oxidação desta molécula, o sistema perde sua coloração alaranjada característica que é monitorada espectrofotometricamente a 470 nm, de modo a quantificar o grau de inibição da oxidação pelo antioxidante a ser testado (ISMAIL et al, 2004). Esse método tem sido amplamente utilizado, porém com diferentes meios de extração dos alimentos (KAUR & KAPOOR, 2002). O método é amplamente utilizado para avaliação da atividade antioxidante de matrizes alimentares. Como não ocorre em altas temperaturas, permite a determinação do poder antioxidante de compostos termolábeis e a avaliação qualitativa da eficácia antioxidante de extratos vegetais (SILVA et al, 1999).

De acordo com KOLEVA et al (2002) a oxidação lipídica é um complexo processo em cadeia, no qual estão envolvidos vários tipos de radicais livres de diferentes reatividades, e a ação antioxidante de um composto bioativo depende do substrato lipídico, da sua

solubilidade e do seu mecanismo de ação. Assim, em ensaios que contém lipídios como substrato oxidável, a exemplo da oxidação acoplada β -caroteno/ácido linoléico, o papel protetor do antioxidante depende de sua solubilidade que determina sua distribuição na fase do sistema, incluindo localização e orientação. Além disso, a complexa composição dos extratos de vegetais pode provocar interações sinérgicas ou antagônicas entre os compostos presentes, podendo, também, afetar sua partição nas fases do meio e, conseqüentemente, sua ação antioxidante. O exato mecanismo do antioxidante no sistema β -caroteno/ácido linoléico é difícil de ser explicado, especialmente ao testar a ação de matrizes complexas, como os extratos de vegetais.

3.2.3 Métodos para a quantificação de flavonóides em alimentos

Numerosos métodos têm sido desenvolvidos para análise de rotina qualitativa de fenólicos. A quantificação bruta dos componentes puros ou misturas é possível utilizando-se técnicas colorimétricas e/ou espectrometria do UV/visível. Nos casos onde os componentes de uma mistura são do mesmo tipo, por exemplo: todos os componentes são antocianinas ou flavonóis, esses métodos podem fornecer resultados razoáveis empregando-se curvas padronizadas com flavonóides comercialmente disponíveis (WOLLGAST & ANKLAM, 2000; MARKHAM & BLOOR, 1998). No caso dos componentes da cebola, isto requer pelo menos o fracionamento dos flavonóis.

A maior parte das propostas para fracionamento se baseia em técnicas de cromatografia que têm demonstrado a capacidade em separar adequadamente os abundantes monômeros, dímeros e trímeros; mas, segundo a literatura, ainda são incapazes de resolver estruturas oligoméricas mais complexas, como os oligômeros de procianidina (OKUDA et al, 1989). Tradicionalmente, os oligômeros de procianidina são isolados minuciosamente com base no grau de polimerização, utilizando-se múltiplos passos através de várias colunas em gel permeável.

Apesar de pouco divulgada na literatura, a determinação quantitativa de fenólicos pode ser baseada no estudo de degradação de sua estrutura e a técnica mais importante se baseia numa reação química de hidrólise (WOLLGAST & ANKLAM, 2000; TREUTTER, 1994). Os fenólicos podem ser determinados pelo “Método de Folin” que se baseia no cálculo de equivalentes em relação ao ácido gálico. É adequado para avaliar apenas os monômeros e poucos oligômeros (KEALEY et al, 1998, WATERHOUSE et al, 1996).

A literatura sobre aplicações de CLAE é muito utilizada devido a sua alta resolução, alta eficiência, alta reprodutibilidade e sem derivação. Além disto, o sistema é facilmente acoplado a uma variedade de detectores (MARKHAM & BLOOR, 1998; LEE & WIDMER, 1996).

De acordo com WOLLGAST & ANKLAM (2000); MARKHAM & BLOOR (1998) a cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por espectrofotometria de UV/visível é de ampla aplicação e pode ser usada para quantificação. O cromatograma obtido mostra todos os componentes que absorvem no comprimento de onda de interesse e a área de pico de cada componente. A área do pico é dependente do coeficiente de absorção daquele componente em um determinado comprimento de onda. Para quantificação, as áreas desses picos são então comparadas com aquelas das substâncias do padrão, as quais são ambos incluídos na amostra antes da injeção (padrão interno) ou cromatografados separadamente (padrão externo).

3.2.3.1 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Na análise de fenólicos várias técnicas de cromatografia encontram aplicações que vão desde a simplicidade da cromatografia em camada fina (CCF) até a cromatografia de alta eficiência acoplada a detectores de massa. Para análises qualitativas e para examinar o conteúdo de flavonóides em extratos ou frações obtidas de outras separações cromatográficas, a CCF é particularmente usada (WOLLGAST & ANKLAM, 2000; MARKHAM & BLOOR, 1998).

A cromatografia líquida de alta eficiência, conhecida como CLAE é indiscutivelmente a técnica cromatográfica mais usada nos estudos de fenólicos. A primeira abordagem, relacionada com a separação de fenólicos por CLAE, foi publicada em 1976, por Wulf & Nagel. Esses autores utilizaram misturas ternárias de metanol, água e ácido acético em uma coluna de fase reversa C18 para separar os flavonóides, agliconas e glicosídeos (ENGELHARDT, 1985).

A CLAE tem sido utilizada para separação de antocianinas, xantonas, isoflavonas, procianidinas e taninos. Além disso, a CLAE é também usada para padronização de flavonóides em uso farmacêutico (ENGELHARDT, 1985).

Quando analisamos amostras complexas em que os componentes de interesse atingem uma ampla faixa de retenção, é necessário modificar as condições de eluição durante a análise; para assegurar uma resolução suficiente dos primeiros componentes que são eluídos

e a manutenção do tempo de análise dentro de limites razoáveis. Isto geralmente é feito através da mudança na composição do eluente, aumentando a força eluotrópica com o tempo. Com a recente tendência do uso de três e, até mesmo, quatro componentes do eluente, isso não é uma questão experimental trivial. O ácido usado para acidificação da fase móvel deve ser o acético, fórmico, fosfórico ou perclórico. Fotômetros com comprimentos de onda fixados (280 nm) ou espectrofotômetros são utilizados para detecção (ENGELHARDT, 1985).

A CLAE pode ser usada para separação, determinação quantitativa e identificação de flavonóides. Na maioria dos casos, os sistemas para separações de grupos fenólicos e seus glicosídeos em alimentos são realizados pela coluna de fase reversa (RP), baseadas em colunas de sílica com fase ligada C18 (WOLLGAST & ANKLAM, 2000; MARKHAM & BLOOR, 1998; LEE & WIDMER, 1996; MCMURROUGH & BYRNE, 1992). Uma escolha conveniente de fase estacionária C18 e uma apropriada concentração de ácido acético para a polaridade da fase móvel são particularmente importantes na análise do polifenol, para obtenção de picos definidos e seletividades desejadas de separação (ENGELHARDT, 1985).

A maioria dos sistemas de solventes usados para análise por CLAE inclui eluição com gradiente binário e, ocasionalmente, eluição isocrática. Eluição com gradiente ou isocrática empregando solventes de ácido acético, ácido fórmico ou ácido fosfórico aquosos com metanol (MeOH) ou acetonitrila (ACN) como modificadores orgânicos é comum (WOLLGAST & ANKLAM, 2000; MARKHAM & BLOOR, 1998; LEE & WIDMER, 1996).

O pH e a força iônica da fase móvel são conhecidos por influenciar a retenção de fenóis na coluna, dependendo da ocorrência de protonação, dissociação ou uma dissociação parcial. Uma mudança no pH que aumenta a ionização da amostra poderia reduzir a retenção na separação da fase reversa. Assim, pequenas quantidades de ácido acético (2 - 5%), fosfórico ou ácido trifluoracético (TFA - 0,1%) são incluídos no sistema de solvente para supressão da ionização dos fenóis e dos grupos carboxílicos e, com isso, aprimorar a resolução e a reprodutibilidade das análises (MARKHAM & BLOOR, 1998; LEE & WIDMER, 1996).

Os grupos fenólicos são absorvidos na região do ultravioleta e não há um único comprimento de onda ideal para monitoramento de todas as classes de fenóis, já que eles apresentam absorbância máxima em diferentes comprimentos de onda. Para sensibilidade máxima, usualmente, um comprimento de onda próximo ao máximo é desejado. Entretanto,

na prática, comprimentos de onda são escolhidos para obter-se a melhor detecção global de todos os componentes; a qual, no caso dos flavonóides, é na maioria das vezes, por volta de 280 nm (LEE & WIDMER, 1996; MCMURROUGH & BYRNE, 1992). LOMBARD et al (2002) quantificaram flavonóides em cebola por espectrofotometria e por análises em CLAE, onde utilizaram para uma estabilidade máxima da absorbância do padrão isoquercetina em EtOH 80%, por volta de 362 nm.

Os equipamentos modernos, multicanais, detecção rápida ou detectores com arranjo de fotodiodo, conhecido como DAD (*diode array detector*) têm se tornado mais utilizado. O DAD pode produzir dados em ambos os domínios de tempo e de espectro. Isso demonstra a utilidade da informação qualitativa na análise de fenóis baseados no espectro de absorção. O DAD tem três grandes vantagens para análise de CLAE: detecção de múltiplos comprimentos de onda, identificação dos picos e determinação da pureza do pico (WOLLGAST & ANKLAM, 2000; MARKHAM & BLOOR, 1998; LEE & WIDMER, 1996).

Como o DAD pode detectar as características do espectro no ultravioleta para diferentes grupos fenólicos à medida que eles são eluídos da coluna, a caracterização e o provimento de informação sobre a pureza do pico podem ser facilitados através da comparação do espectro de frente, ápice e tamanho de cada pico. Comumente, a identificação das substâncias fenólicas na análise de CLAE é sempre realizada por comparação entre os tempos de retenção e características espectrais de seus picos com aqueles dos padrões (WOLLGAST & ANKLAM, 2000; MARKHAM & BLOOR, 1998; LEE & WIDMER, 1996).

Amostras padronizadas de agliconas e de alguns glicosídeos mais comuns são comercialmente disponíveis, entretanto, as procianidinas, especialmente os oligômeros com três ou mais unidades monoméricas, não são encontradas (WOLLGAST & ANKLAM, 2000; MARKHAM & BLOOR, 1998; LEE & WIDMER, 1996).

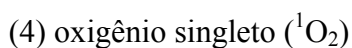
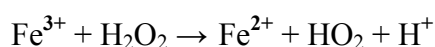
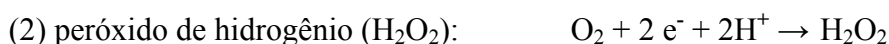
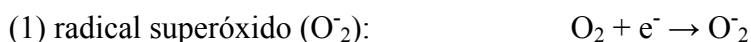
Os dados de massa e tempo de retenção são suficientes para pré-definir ou confirmar a identidade das substâncias, sem isolamento prévio. A confirmação desse método como uma ferramenta quantitativa fidedigna para determinação dos níveis de quercetina na cebola, está sendo correntemente investigada.

Para melhor compreensão de uma substância antioxidante e sua atuação, é necessário discorrer sobre radicais livres, estresse oxidativo e oxidação lipídica.

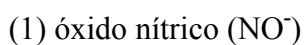
3.3 Radicais livres

O interesse pelo estudo dos radicais livres e por substâncias antioxidantes tem se intensificado cada vez mais. O termo radical livre refere-se ao átomo ou molécula que contém número ímpar de elétrons em sua última camada eletrônica. Nas moléculas, os elétrons em geral se reúnem em pares. Um par de elétrons é mais estável que o elétron desemparelhado. A falta de elétron com *spin* positivo ou negativo confere alta reatividade às moléculas, provocando reações em cadeia e desestabilizando as ligações das substâncias do meio molecular (FERREIRA & MATSUBARA, 1997; THOMAS, 2000). Esses radicais são formados por reações de óxido-redução, isto é, ou cedem o elétron, oxidando-se, ou recebem, reduzindo-se. Portanto, os radicais livres podem tanto provocar as reações de óxido-redução ou resultar delas (FERREIRA & MATSUBARA, 1997).

De acordo com HALLIWELL & GUTTERIDGE (1989); FERREIRA & MATSUBARA (1997) a maior parte dos radicais livres é derivada do metabolismo do oxigênio molecular (O₂) utilizado na cadeia respiratória, que se encontra na membrana interna da mitocôndria para a produção de energia (ATP), sendo portanto, chamados de “espécies reativas do metabolismo do oxigênio” (ERO), sendo os principais:



De acordo com HALLIWELL et al (1995); HOOG et al (1992) outras espécies de radicais livres derivadas do metabolismo do nitrogênio são conhecidas como “espécies reativas do metabolismo de nitrogênio” (ERN), sendo os principais:





As ERO possuem um papel importante nos danos teciduais em humanos, desencadeando o processo de envelhecimento e na patogênese de mais de 50 doenças crônicas não transmissíveis como: aterosclerose, diabetes, câncer, Doença de Parkinson e Doença de Alzheimer. A reação das ERO com biomoléculas tais como lipídeos de membranas, proteínas e ácido desoxiribonucléico (DNA), pode provocar mudanças irreversíveis em suas estruturas (IULIANO et al, 1997; ABDALLA, 2000).

Vale ressaltar que nem sempre as ERO e as ERN estão envolvidas com processos biológicos indesejáveis. O ânion superóxido possui um papel importante no combate às infecções provocadas por bactérias, auxiliando os neutrófilos na destruição dos microorganismos. Outro exemplo é a contribuição do óxido nítrico no controle da pressão e fluxo sanguíneo do sistema cardiovascular (BAST et al, 1991; MONCANDA & HIGGS, 1993).

3.4 Estresse oxidativo

Os radicais livres podem ser gerados durante as funções metabólicas normais, porém as células, através de sistemas naturais de defesa constituídos principalmente pelas enzimas superóxido dismutase (SOD), glutathione peroxidase (GSH-Px), catalase e glutathione reduzida (GSH), são protegidas. Entretanto, sob condições em que há excesso de radicais livres e deficiência no sistema protetor, haverá um desequilíbrio entre a formação e a remoção destas espécies reativas no organismo, caracterizando o estresse oxidativo (FERREIRA & MATSUBARA, 1997; SIES, 2000).

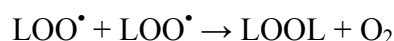
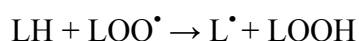
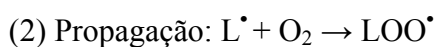
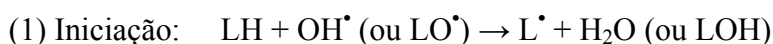
Uma maneira de combater o estresse oxidativo e a oxidação lipídica consiste na utilização de antioxidantes presentes em alimentos com a propriedade de impedir ou diminuir o desencadeamento das reações oxidativas (HALLIWELL et al, 1995).

3.5 Oxidação lipídica

Todos os componentes celulares encontram-se propensos ao ataque dos radicais livres, mas a membrana, que é rica em lipídeos insaturados, é uma das mais atingidas (NAWAR, 1996; FERREIRA & MATSUBARA, 1997). Conseqüentemente, há perda da seletividade na troca iônica e liberação do conteúdo de organelas, como as enzimas hidrolíticas dos lisossomos, e formação de produtos citotóxicos (como o malonaldeído), culminando na morte celular. As lesões causadas pelo processo oxidativo *in vivo* induzidas por radicais livres podem estar associadas a várias condições clínicas, como lesões das fibras cardíacas, iniciação e progressão da carcinogênese, inflamações crônicas, diabetes, doenças auto-imunes e podem estar relacionadas ao próprio processo de envelhecimento (TORRES et al, 1988; ABDALLA, 2000; CHENG et al, 2001; POLIDORI et al, 2001; CAMOUGRANG & RIGOLET, 2001).

A oxidação lipídica ocorre também em alimentos. Este aspecto é de grande importância, não apenas pelo enfoque econômico, devido a perdas por diminuição da vida de prateleira, mas também pela possibilidade dos radicais livres formados reagirem ou interagirem com outros constituintes dos alimentos provocando uma queda na qualidade nutricional dos mesmos (NAWAR, 1996).

A oxidação lipídica é uma reação em cadeia iniciada freqüentemente pelo radical hidroxila (OH[•]), representada pelas etapas de iniciação, propagação e terminação. Estas etapas estão apresentadas nas reações seguintes, onde L representa o lipídio (NAWAR, 1996; FERREIRA & MATSUBARA, 1997):



Os principais produtos finais da oxidação lipídica compreendem os derivados da decomposição de hidroperóxidos, como álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e outros

hidrocarbonetos. O malonaldeído é o maior produto secundário da oxidação lipídica, apresentando efeito citotóxico, carcinogênico e mutagênico (FERRARI, 1998).

Uma vez iniciada, a reação de oxidação lipídica segue em cadeia, e termina somente quando estiverem esgotadas as reservas de ácidos graxos insaturados e o oxigênio do meio (KIRK, 1984, citado por FERRARI, 2000).

Como a cebola é uma hortaliça rica em substâncias antioxidantes, justifica-se a avaliação de sua atividade antioxidante e das alterações físicas e químicas durante o armazenamento e o processamento mínimo.

3.6 Processamento mínimo de frutas e hortaliças

MORETTI (2001) definiu um produto minimamente processado como “qualquer fruta ou hortaliça, ou combinação destas, que tenha sido fisicamente alterada, mas que permaneça no estado fresco”.

No Brasil, similarmente ao verificado no mercado norte-americano, o início da atividade de processamento mínimo de frutas e hortaliças ocorreu com a chegada das redes de *fast food* ao País, no final da década de 70. A alface, dada a sua importância nos cardápios nesses tipos de restaurantes, foi a hortaliça mais comercializada, seguida por cebola e cenoura. Inicialmente, as técnicas empregadas no Brasil eram quase em sua totalidade copiadas de outros países, pois o Brasil ainda carecia de informações e de tecnologia própria. Todavia, com a abertura de lojas de uma grande rede de *fast food* no Rio de Janeiro, em 1979, e em São Paulo, em 1981, fez-se necessária a busca por tecnologia nacional de processamento mínimo de frutas e hortaliças, para atender à demanda (MORETTI, 2007).

No início, as primeiras empresas brasileiras, a exemplo do que se observava no mercado norte-americano, usaram a estratégia tentativa-e-erro para desenvolver seus produtos. A falta de equipamentos e de tecnologia aplicada às cultivares e aos híbridos nacionais não foi um entrave para que os criativos empresários brasileiros desenvolvessem técnicas próprias de processamento mínimo de frutas e hortaliças (MORETTI, 2007).

O setor de minimamente processados ainda é tímido quando se trata de expansão dos mercados. A comercialização desses produtos está praticamente circunscrita a médios e grandes centros urbanos como São Paulo, Belo Horizonte, Brasília, Rio de Janeiro e a algumas capitais das regiões Nordeste e Sul (MORETTI, 2007).

A exposição de frutas e hortaliças minimamente processadas em supermercados no Brasil não difere, de maneira significativa, do observado em outros locais. Mas existe uma diferença marcante entre os países desenvolvidos como Alemanha, Austrália, Nova Zelândia, Estados Unidos, França, Inglaterra e países em desenvolvimento como a China (NASCIMENTO et al, 2003).

Os principais produtos explorados e que apresentam um mercado estável para a indústria de minimamente processados são as hortaliças, como alface, batata, beterraba, brócolis, minicenoura, cebola, couve, feijão-vagem, pimentão, repolho, rúcula, tomate, entre outras (ROJO & SAABOR, 2002; MORETTI, 2007). Na América Latina, esse processo ainda está em desenvolvimento, quando comparada à Europa e aos Estados Unidos, onde o negócio é bastante rentável (ROJO & SAABOR, 2002).

Após serem processados, os produtos devem apresentar atributos de qualidade, mantendo o máximo de suas características nutritivas e sensoriais, como o frescor, aroma, cor e sabor (MELO et al, 2006).

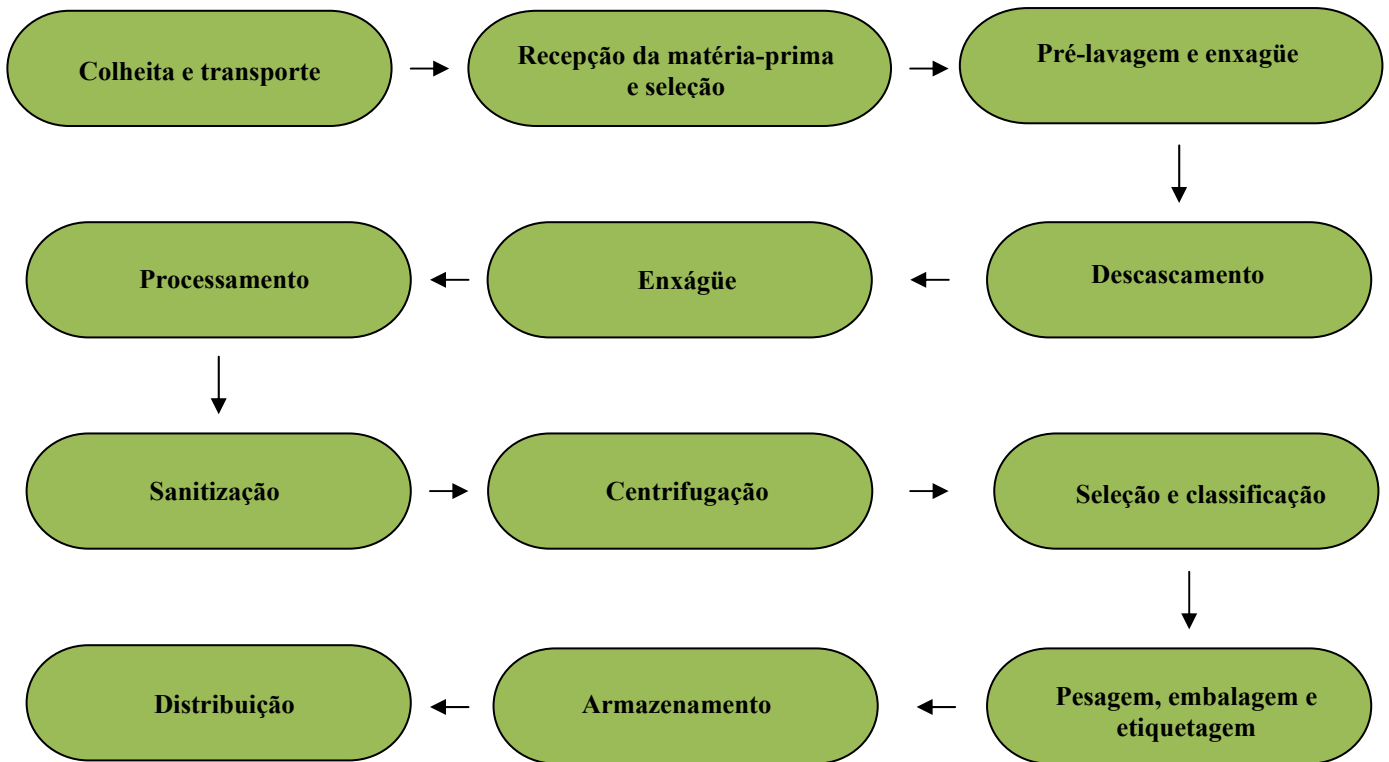
Diversos trabalhos de pesquisa têm sido desenvolvidos com o objetivo de estender a vida de prateleira de frutas e hortaliças minimamente processadas. Entretanto, o sucesso desse empreendimento depende do uso de matérias-primas de alta qualidade, manuseadas e processadas em boas condições de higiene (BEERLI et al, 2004).

O conhecimento existente até o momento no que tange à fisiologia e aos requerimentos de manuseio pós-colheita indica que produtos minimamente processados se comportam de maneira distinta e, portanto, devem ser manuseados de maneira diferente das frutas e hortaliças intactas. Isso implica que o conhecimento acumulado sobre a fisiologia e o manuseio de frutas e hortaliças intactas deve ser reexaminado, além de que novos estudos devem ser desenvolvidos para cada produto minimamente processado (BRECHT et al, 2007).

A cebola quando processada, sendo cortada ou picada, libera substâncias que irritam os olhos, provocando lacrimejamento, o que torna esse processo indesejável. Nesse sentido, além da rapidez e facilidade de preparo, a oferta de cebola minimamente processada no mercado certamente encontrará campo favorável (BEERLI et al, 2004).

O processamento mínimo da cebola envolve várias etapas, que vão desde a colheita da matéria-prima até o seu armazenamento e distribuição, realizadas de modo a obter um produto fresco, saudável e conveniente, que não necessite de subsequente preparo (Figura 8).

Figura 8 - Fluxograma para o processamento mínimo da cebola



De acordo com SILVA et al (2004) o processamento mínimo deve ser realizado de forma cuidadosa, desde a colheita até o consumidor. A obtenção da hortaliça minimamente processada com grande conveniência, alto valor nutritivo, excelente qualidade sensorial e com garantia de sanidade, depende de um fluxograma de processamento desenvolvido especificamente para o produto, conforme apresentado abaixo:

- *Seleção da matéria prima:* antes de dar entrada na área de processamento, a cebola deve ser selecionada para retirar materiais danificados ou com podridões e outras sujidades que comumente são trazidas do campo. Nessa etapa faz-se também a padronização dos bulbos quanto ao tamanho e aparência (sem dano aparente causado por pragas ou doenças).
- *Pré-lavagem e enxágüe:* a pré-lavagem consiste na limpeza do material que vem do campo, com água limpa de boa qualidade e detergente neutro, retirando matéria orgânica e demais impurezas aderidas ao produto. O enxágüe é realizado para retirar o excesso do detergente neutro.

- *Descascamento*: os bulbos são descascados manualmente com faca inox em tábua de polietileno ou por abrasão em processadora industrial. Descartando as peles secas externas.
- *Enxagüe*: os bulbos descascados devem ser enxaguados em água corrente para retirada de sujidades devido ao descascamento.
- *Processamento*: nesta etapa, a cebola pode ser preparada de acordo com o mercado final de destino. Os bulbos podem ser cortados em espessura variáveis (3 a 5 mm) por processadores industriais. Para facilitar o manuseio após o corte, o produto pode ser colocado em sacos de *nylon* limpos e higienizados.
- *Sanitização*: a sanitização consiste na imersão do produto cortado em solução clorada, com concentração de 100 e 150 mg de cloro ativo/L de água limpa em temperatura de 0 a 5 °C, por aproximadamente 5 min.
- *Centrifugação*: a centrifugação é importante para a retirada do excesso de água presente na cebola em decorrência das etapas anteriores. O produto é centrifugado por 3 a 4 min, dependendo da rotação e da centrífuga empregada.
- *Embalagem*: a embalagem apropriada para o acondicionamento da cebola minimamente processada tem sido estudada em diversos trabalhos científicos. Embalagens de polietileno de baixa densidade ou de polipropileno têm sido empregados com relativo sucesso.
- *Armazenamento*: após acondicionada, a cebola minimamente processada deve ser armazenada sob temperaturas ao redor de 5 °C e elevada umidade relativa ou distribuída imediatamente para o mercado consumidor sob as mesmas condições. O transporte do produto também deve ser refrigerado, podendo-se utilizar caixas de isopor, previamente higienizadas com solução de hipoclorito de sódio (50 mg.L⁻¹), com camadas de gelo em escama para auxiliar na manutenção da baixa temperatura. Nos casos onde se julgar adequado, pode-se estudar a possibilidade de utilização de caminhões frigorificados, que garantem maior estabilidade da temperatura de armazenamento.

3.6.1 Alterações fisiológicas

A fisiologia das hortaliças minimamente processadas é essencialmente a fisiologia de tecidos submetidos a estresses. Este comportamento inclui o aumento na respiração e produção de etileno e, em alguns casos, a indução de cicatrização no processo de feridas. Além disso, a injúria pode causar aumento na infecção de microorganismos patogênicos

(JACOMINO et al, 2003). Outras conseqüências da injúria são de natureza química e física, que devido à descompartimentalização celular possibilita o contato de enzimas e substratos, originando modificações bioquímicas, como escurecimento enzimático, formação de odores desagradáveis, oxidação de lipídios, aumento na perda de água e perda da textura original (BRECHT et al, 2007).

As primeiras respostas fisiológicas ao estresse são aumentos transientes na evolução de etileno e elevação na atividade respiratória, que podem estar interligados com a indução do metabolismo de compostos fenólicos e com o processo de cicatrização do tecido (SALTVEIT, 1997). Os efeitos fisiológicos dos ferimentos causados aos tecidos em frutas e hortaliças minimamente processadas encontram-se na Figura 9.

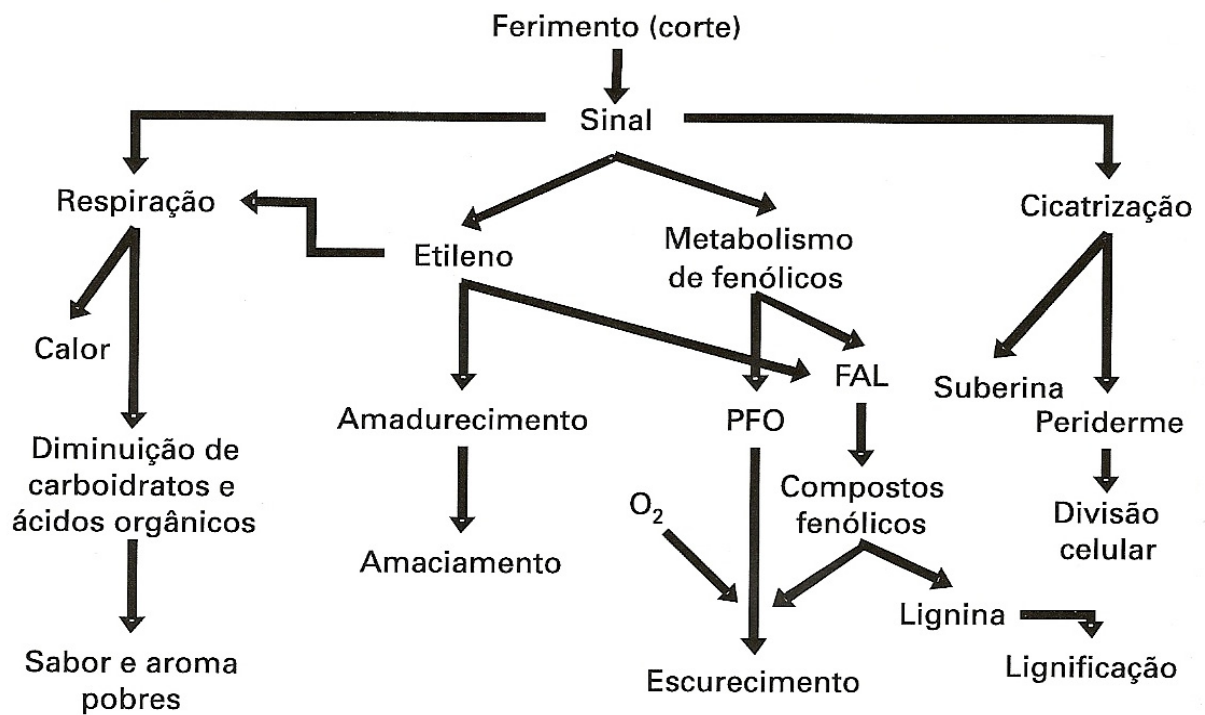


Figura 9 - Inter-relação entre os efeitos fisiológicos dos ferimentos causados aos tecidos em frutas e hortaliças minimamente processadas. Fonte: SALTVEIT (1997).

3.6.2 Consumidor e tendências do mercado

Atualmente o consumidor é o principal foco de atenção do negócio agroalimentar e por isso, acompanhar as mudanças de comportamento da população é de fundamental importância para atender o mercado conforme suas necessidades (SOUZA et al, 1998).

Os consumidores estão mais conscientes quanto à escolha dos alimentos. Como as frutas e hortaliças são fundamentais na dieta alimentar, o consumo desse tipo de alimento tem sido incrementado. Em supermercados, quitandas e sacolões é cada vez mais comum encontrar frutas e hortaliças já lavadas, higienizadas e embaladas, prontas para o consumo.

Trata-se de produtos minimamente processados, que aliam conveniência e praticidade, conquistando a preferência do consumidor (MELO et al, 2006).

As frutas e hortaliças minimamente processadas surgiram como uma interessante alternativa para o consumidor que não tem tempo de preparar sua refeição ou mesmo não gosta de fazê-lo. Em vários países, verificou-se que esses produtos estão sendo oferecidos nos formatos mais variados, sempre visando agregação de valor e comodidade do consumidor (MORETTI, 2007).

O consumidor vem se tornando cada vez mais exigente em termos de qualidade, aparência, apresentação e preço (PIMENTEL, 1999). Observou-se ainda que, em geral, os consumidores do mundo todo duvidam do frescor dos produtos, desconfiam dos rótulos e reclamam de preços altos, além de evitarem produtos com aditivos químicos (JAYAS & JEYAMKONDAN, 2002). Tudo isso leva a mudanças no setor de alimentos, exigindo não só produtos com atributos gastronômicos e nutricionais desejados, mas também com qualidade de segurança a eles associados (SPERS & KASSOUF, 1996). Esse cenário é favorecido pela maior cobrança em função do Código de Defesa do Consumidor, pela conjuntura econômica e pela melhoria no nível de informação e educação (SOUZA, 2001).

Entre as principais vantagens, os produtos minimamente processados apresentam atributos de conveniência ao mesmo tempo que mantêm a qualidade de alimentos frescos. Podem ainda ter uma redução no desperdício de praticamente zero por parte do consumidor e possuem a vantagem de serem de rápido preparo, economizando tempo e trabalho, seja no domicílio ou em redes de *fast food* e restaurantes (JUNQUEIRA & LUENGO, 1999; LUENGO & LANA, 1997). Sendo assim, os alimentos minimamente processados conseguem atender todas as expectativas que os consumidores têm em relação a frutas e hortaliças para consumo fresco (WATADA & QI, 1999).

Com um consumidor mais consciente e exigente, sem dúvida aumentará de forma significativa a demanda por produtos com maior valor agregados e, sobretudo, mais confiáveis do ponto de vista da segurança do produto. As exigências do mercado estarão voltadas para novos produtos, mais convenientes e seguros, com sabor e aroma preservados, similares aos produtos comercializados *in natura*. Vislumbra-se também um movimento do

mercado no sentido de exigir produtos com teores de compostos funcionais no mais alto nível possível, além de embalagens ricas em informações, principalmente no que diz respeito aos teores nutricionais dos produtos embalados (MORETTI, 2007).

3.6.3 Conseqüências do processamento mínimo no potencial antioxidante

Reconhece-se que antioxidantes presentes naturalmente nos alimentos podem sofrer expressivas mudanças como conseqüência do processamento e armazenamento. De modo geral, o tratamento térmico é considerado a principal causa da alteração do teor de antioxidantes naturais em alimentos (KAUR & KAPOOR, 2001).

É importante registrar que produtos frescos sofrem mudanças durante o período de pós-colheita (durante a distribuição, comercialização e armazenamento), como também durante o processamento para o consumo (DAVEY et al, 2000). Na maioria dos casos, o processamento industrial de alimentos ou mesmo o preparo domiciliar, pode ser responsável por uma significativa perda de antioxidantes naturais. Tal perda é decorrente da instabilidade de parte dos compostos às condições de processamento (DAVEY et al, 2000; DEWANTO et al, 2002).

As tabelas de composição de alimentos, que são ferramentas necessárias para subsidiar estudos epidemiológicos e nutricionais, geralmente não levam em consideração o fato de que a concentração de nutrientes e sua atividade biológica podem variar de acordo com fatores ambientais e genéticos, práticas agronômicas e, especialmente, em decorrência do modo de processamento. Este aspecto é muito relevante, considerando-se que apenas uma pequena quantidade de frutas e hortaliças é consumida *in natura*, enquanto a maior parte necessita de processamento por questões de segurança, qualidade e economia (NICOLI et al, 1999).

Ainda segundo NICOLI et al (1999) a avaliação da influência do processamento de alimentos sobre o teor de antioxidantes é fundamental para a identificação das condições tecnológicas necessárias para preservar ou melhorar a atividade e a biodisponibilidade desses componentes. Além disso, do ponto de vista nutricional, o entendimento das conseqüências do processamento na composição dos alimentos é um importante passo para uma correta interpretação e avaliação dos resultados dos estudos que envolvem a análise dos hábitos alimentares e saúde humana.

NICOLI et al (1999); DEWANTO et al (2002) registraram que o processamento de alimentos exerce efeitos positivos, como a melhoria da qualidade sensorial, o aumento da vida útil do produto e a maximização de propriedades benéficas para a saúde. Este último é atribuído, principalmente, ao aumento da biodisponibilidade de alguns antioxidantes e à formação de compostos, como os produtos da reação de *Maillard*, reconhecidos por apresentarem atividade antioxidante. O impacto do processamento na atividade antioxidante de frutas e hortaliças é uma área negligenciada, sobre a qual há poucas informações disponíveis. A consequência do processamento na atividade antioxidante total é, geralmente, decorrente de distintas práticas.

Segundo NICOLI et al (1999) existe a necessidade de programar mais pesquisas envolvendo os efeitos do processamento na concentração, atividade e disponibilidade de antioxidantes naturais, assim como investigações sobre as condições de processamentos e os mecanismos responsáveis pela perda e/ou formação de antioxidantes. Os autores ainda mencionaram a importância de pesquisas sobre as interações entre antioxidantes, quando estes agem naturalmente e quando são induzidos pelo aquecimento, para que, desse modo, sejam avaliados seus efeitos na propriedade antioxidante total.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material vegetal

Durante a seleção dos bulbos das cebolas, tomou-se o cuidado de controlar diversos fatores como: cultivar da cebola, época do plantio, condições de transporte e exposição à umidade e calor.

Foram analisadas cebolas (*Allium cepa* L.) das cultivares CNPH 6400 e Ótima provenientes dos campos de produção experimental da Embrapa Hortaliças em Brasília-DF, destinadas ao consumo à mesa.

Os bulbos foram colhidos no ano agrícola de 2005/2006, com base na classificação pela cor, tamanho e formato. Bulbos que apresentavam danos mecânicos ou causados por insetos e doenças foram descartados.

4.2 Preparo das amostras

As amostras foram preparadas após o recebimento, no Laboratório de Pós-Colheita da Embrapa Hortaliças. Os bulbos foram lavados com água corrente e água destilada, secos com papel toalha e separados em bandejas de isopor com aproximadamente 10 bulbos cada.

4.3 Tratamentos

4.3.1 Experimento 1

Avaliou-se o efeito do armazenamento sob refrigeração por 60 dias nas características químicas e físicas de cebolas.

- *Armazenamento*: os bulbos foram armazenados em câmara fria, mantida à temperatura de 5 ± 1 °C e umidade relativa de $85 \pm 5\%$ por 60 dias.

- *Análises químicas e físicas*: o material vegetal foi avaliado a cada dez dias quanto às seguintes variáveis: perda de massa fresca, firmeza, cor, sólidos solúveis (SS), acidez titulável total (ATT), relação SS/ATT, pungência, teores de fenólicos totais, teores de quercetina e atividade antioxidante, conforme procedimentos descritos adiante.
- *Delineamento experimental*: o experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com 14 tratamentos arranjados em esquema fatorial 2 x 7 (2 cultivares e 7 tempos de amostragem), com quatro repetições (n = 1200 g). Os dados coletados foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas pelo teste de diferença mínima significativa ao nível de 5% de probabilidade.

4.3.2 Experimento 2

Avaliou-se o efeito do processamento mínimo logo após a colheita e após 60 dias do armazenamento sob refrigeração por 15 dias, em cebolas.

- *Armazenamento*: os bulbos foram armazenados em câmara fria, mantida à temperatura de 5 ± 1 °C e umidade relativa de $85 \pm 5\%$ por 60 dias, separados em bandejas contendo aproximadamente 10 bulbos cada.
- *Processamento mínimo*:
 - Seleção e padronização: os bulbos de cebola foram selecionados e padronizados quanto a cor, tamanho e formato, sendo descartados aqueles que apresentavam danos mecânicos ou causados por insetos e doenças.
 - Descascamento: em seguida, os bulbos foram descascados por abrasão em máquina processadora (PCED, Siemsem, LTDA, Santa Catarina, Brasil) por 36 segundos em tambor revestido com lixa de 60 mesh.
 - Corte (processamento): as cebolas descascadas foram processadas em rodela e fatiadas na espessura de 5 ± 1 mm, em um processador de alimentos (Robot Coupe CL 50, França).
 - Sanitização: as cebolas fatiadas foram imersas em solução sanitizante, contendo 150 ppm de cloro ativo por 5 min. Utilizou-se como sanitizante o produto comercial Sumaveg (Gessy Lever), que tem como princípio ativo o dicloro *S*-triazinatriona sódica diidratada.

Centrifugação: as rodelas de cebola foram centrifugadas durante 30 segundos para retirar o excesso da água, utilizando-se uma centrífuga de pequeno porte que aplicava força centrífuga de aproximadamente 800 g.

Embalagem: as amostras do produto minimamente processado foram, então, acondicionadas em embalagens de tereftalato de polietileno com tampa de volume máximo de 500 mL, em porções de 90 gramas.

Armazenamento: o produto embalado foi armazenado, em câmara fria mantida à temperatura de 5 ± 1 °C e umidade relativa de $85 \pm 5\%$ por 15 dias.

- *Análises químicas e físicas*: os bulbos minimamente processados foram avaliados a cada três dias quanto às seguintes variáveis: sólidos solúveis (SS), acidez titulável total (ATT), pungência, teores de fenólicos totais, teores de quercetina e atividade antioxidante, conforme procedimentos descritos adiante.
- *Delineamento experimental*: o experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com 24 tratamentos arrançados em esquema fatorial $2 \times 2 \times 6$ (2 cultivares, 2 períodos de armazenamento e 6 tempos de amostragem), com quatro repetições ($n = 90$ g). Os dados coletados foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas pelo teste de diferença mínima significativa ao nível de 5% de probabilidade.

4.4 Análises físicas e químicas

4.4.1 Perda de massa fresca

A determinação da perda de massa fresca (%) foi mensurada pela relação entre a diferença do peso inicial e o final, dividido pelo peso inicial e multiplicado por 100, de acordo com FINGER et al (1999). O peso inicial utilizado referia-se sempre à última medição. Para efetuar a pesagem foi utilizada uma balança eletrônica (A&D Company, Japão). Utilizou-se a média das bandejas, contendo aproximadamente 10 bulbos.

4.4.2 Firmeza

Determinada com auxílio de um penetrômetro de bancada (SAMMAR, *Fruit Pressure Tester*, Itália), com ponta de prova de 5 mm de diâmetro. Foram realizadas três medidas na região equatorial dos três bulbos selecionados aleatoriamente, obtendo-se a pressão requerida à penetração em kgf. As leituras foram convertidas em unidade de Newton, multiplicando cada medida por 9,82 N (COELHO, 1994).

4.4.3 Cor

As variações de cor externa nos bulbos foram determinadas por colorimetria $L^*a^*b^*$, por meio da leitura direta no colorímetro (MINOLTA, Cr 200 b, Japão) segundo PAPADAKIS et al (2000). Foram realizadas três medidas na região equatorial da superfície do material vegetal intacto. Os valores de $L^*a^*b^*$ foram interpretados de acordo com MORETTI et al (1998).

4.4.4 Sólidos solúveis (SS)

A determinação dos sólidos solúveis baseou-se na metodologia descrita por MORETTI et al (1998). Foi avaliado por leitura direta em refratometria, a partir do exsudato das amostras sobre a superfície do prisma, utilizando refratômetro digital de mesa (ATAGO, PR 100, Japão), e os resultados foram expressos em °Brix. Antes da leitura da amostra, o refratômetro foi calibrado com água destilada.

4.4.5 Acidez titulável total (ATT)

A determinação da acidez titulável total baseou-se na metodologia descrita por MORETTI et al (1998). Foram homogeneizados 10 gramas da matéria fresca em 100 mL de água destilada num liquidificador durante 3 min. Procedeu-se à titulação com NaOH (0,1 mol.L⁻¹) até pH 8,2, onde se considera que todo ácido pirúvico, ácido orgânico predominante em cebolas, foi titulado. A acidez da solução foi expressa em miliequivalentes de ácido pirúvico por kg de matéria fresca.

4.4.6 Relação SS/ATT

A relação SS/ATT foi determinada pelo quociente entre os atributos sólidos solúveis (°Brix) e acidez titulável total (%) de acordo com CHITARRA & CHITARRA (2005).

4.4.7 Pungência

Reagentes e padrão de grau analítico como: 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH), hidróxido de sódio, ácido tricloroacético, ácido clorídrico e piruvato de sódio. Procedentes do J. T. Baker, Sigma Aldrich Brasil Ltda e Vetec.

A determinação da pungência foi estimada usando reagente 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) pelo método descrito por SCHWIMMER & WESTON (1961), modificado por ANTHON & BARRETT (2003). Este método determina, por espectrofotometria, a quantidade total de 2,4-dinitrofenilhidrazina que reage com grupos carbonilas e avalia o desenvolvimento enzimático do ácido pirúvico como medida do grau de pungência em cebolas. A extração do suco foi realizada por meio da trituração dos bulbos das cebolas durante 1 min, na proporção de 1:1 (1 g de cebola: 1 mL de água destilada). O triturado foi filtrado em papel de filtro (J. Prolab, diâmetro 9 cm e porosidade 25 µm) e deixado em repouso por 10 min. Em tubos de ensaio, foram adicionados 0,5 mL do filtrado (extrato), 1,5 mL de ácido tricloroacético 5%, agitados posteriormente em vortex e deixado em repouso por 1 hora. Após este período, foi adicionado 18,0 mL de água destilada e novamente agitado em vortex. Posteriormente, foi realizada a determinação do ácido pirúvico através da transferência de 1 mL da solução anterior (suco) para tubos de ensaio, onde foram adicionados 1 mL da solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH), 1 mL de água destilada e agitados em vortex. Os tubos de ensaio foram colocados em banho-maria a 37 °C durante 10 min. Após este período, foram resfriados em água + gelo imediatamente após a retirada do banho-maria. Adicionaram-se 5 mL de NaOH 0,6 mol.L⁻¹, agitados em vortex e deixados por 5 min para desenvolver a cor amarela. As absorbâncias foram lidas em espectrofotômetro (HITACHI, U-1100, Japão) a 420 nm. O piruvato de sódio foi utilizado como padrão. O cálculo da pungência foi realizado pela elaboração da curva padrão do piruvato de sódio em 6 concentrações diferentes (0 a 50 µmol.L⁻¹), da qual se obteve a seguinte equação:

$$y = 117,8x + 0,272$$

$$(R^2 = 0,9999)$$

em que:

y = concentração de ácido pirúvico

x = valor da absorbância

R² = coeficiente de determinação do modelo

Os resultados obtidos foram expressos em μmol de ácido pirúvico por g de cebola.

4.4.8 Determinação da concentração de CO₂

Após acondicionamento das amostras nas embalagens, 90 g cada, o produto foi mantido à temperatura de 5 ± 1 °C e umidade relativa de $85 \pm 5\%$, em câmara fria. As concentrações de CO₂ na atmosfera interna das embalagens foram determinadas a cada três dias por 15 dias, após o processamento mínimo logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento. Foram coletadas alíquotas de 1,0 mL da atmosfera interna das embalagens de tereftalato de polietileno com volume máximo de 500 mL. As amostras foram retiradas com o auxílio de uma seringa hipodérmica com capacidade de 1 mL, inserindo-se a agulha no septo de silicone situado na tampa da embalagem. As amostras foram injetadas no cromatógrafo a gás (C.G. LTDA, 3537-D, Brasil), equipado com detector de condutividade térmica e coluna empacotada com Porapak-Q (60 - 100 mesh, 1 m de comprimento e 3,2 mm de diâmetro interno). Utilizou-se como gás de arraste o nitrogênio (N₂ - 80 kPa), com o fluxo de 40 - 45 mL.min⁻¹. O padrão de dióxido de carbono, na concentração de 10 mL.L⁻¹, foi injetado nas mesmas condições das descritas para as amostras.

A quantificação das concentrações de CO₂, dentro das embalagens, foi feita pela comparação do pico produzido pela amostra com aquele produzido pela aplicação de uma alíquota de 1,0 mL do padrão de CO₂, sendo a concentração estimada em mL CO₂ kg⁻¹.h⁻¹ por matéria fresca. Os resultados finais foram expressos em %CO₂.

4.4.9 Obtenção do extrato da amostra para as análises de teores de fenólicos totais, teores de quercetina e atividade antioxidante

Foram realizados pré-testes com o propósito de avaliar 2 metodologias diferentes para a obtenção dos extratos de cebola e posteriormente, verificar qual seria a melhor extração para analisar a atividade antioxidante e quantificar os teores de fenólicos totais e quercetina. O

critério utilizado para escolher o melhor método e solvente foi aquele que apresentou maior teor de fenólicos totais.

A primeira metodologia testada foi utilizada por NUUTILA et al (2003) a qual realizou extração com metanol em agitador magnético por 1 hora, seguida de ultrassonificação por 20 min e centrifugação a 3000 rpm por 20 min. O sobrenadante foi reservado e o resíduo extraído novamente pelo mesmo processo. Os dois sobrenadantes foram agrupados, obtendo-se o extrato metanólico, aferido para um volume de 50 mL. As amostras também foram extraídas com água (extrato aquoso) pelo mesmo processo. A segunda metodologia foi descrita por NUUTILA et al (2003), porém com modificações neste estudo, ou seja, o reagente metanol 80% foi substituído pelo etanol 70% e, ao invés de centrifugar o extrato, este foi filtrado em papel filtro (J. Prolab, diâmetro 9 cm e porosidade 25 µm).

Depois de realizado o pré-teste, optou-se por trabalhar com o método de extração 2 (NUUTILA et al, 2003, com modificações neste estudo) e com o solvente etanol 70%, pois foi o que apresentou melhor resultado em teor de fenólicos totais (SINGLETON & ROSSI, 1965, modificado por NUUTILA et al, 2003).

Método de extração

Solvente: foi utilizado o solvente álcool etílico grau CLAE procedente do J. T. Baker.

Foram pesados 3 g de amostra e adicionados 20 mL de etanol 70%, em seguida, a amostra foi agitada por 1 hora à temperatura ambiente em *shaker* (JIKAN, *Everwell corporation*, Japão) e ultrassonificada (ULTRA SONIC, 1440 Plus, Brasil) por 20 min, sendo em seguida filtrada, utilizando papel filtro (J. Prolab, diâmetro 9 cm e porosidade 25 µm). O sobrenadante foi armazenado em balão volumétrico de 50 mL. O resíduo retido no filtro sofreu nova extração, e seu sobrenadante foi direcionado para o mesmo balão do anterior. Foram utilizados 10 mL de etanol 70% para lavagem final do resíduo que foi então descartado. Os sobrenadantes foram completados para o volume de 50 mL com etanol 70%. Os extratos foram colocados em frascos de plástico com tampa em bandeja coberta com papel alumínio e armazenados no freezer à - 18 °C até o momento das análises. O extrato etanólico foi utilizado para determinar o teor de fenólicos totais, teor de quercetina e atividade antioxidante (Anexo I). Os extratos foram realizados para serem utilizados em duas semanas.

4.4.10 Quantificação de compostos fenólicos

Solventes, reagentes e padrão: utilizou-se o solvente álcool etílico grau CLAE, álcool metílico P.A., Folin-Ciocalteu, carbonato de sódio e ácido gálico. Procedentes do J. T. Baker, Merck S.A., Sigma Aldrich Brasil Ltda e Synth- Labsynth produtos para laboratórios Ltda.

A obtenção do teor de compostos fenólicos presentes nos bulbos de cebola das cultivares CNPH 6400 e Óptima foi realizada pelo método desenvolvido por SINGLETON & ROSSI (1965), modificado por NUUTILA et al (2003), empregando-se o reagente de Folin-Ciocalteu. Este método colorimétrico baseia-se na redução dos ácidos fosfomolibdico e fosfotúngstico em solução alcalina, e é o mais utilizado para a determinação de compostos fenólicos totais em alimentos. A cor azul produzida pela redução do reagente Folin-Ciocalteu pelos fenólicos é medida espectrofotometricamente, na faixa de absorção de 735 nm. Em tubos de ensaio de plástico, foram adicionados 200 µL do extrato, 600 µL de etanol 70%, 400 µL de Folin-Ciocalteu e 2000 µL da solução de carbonato de sódio (20% m/v). A mistura foi homogeneizada em agitador de tubos, sendo adicionados mais 800 µL da solução de carbonato de sódio (20% m/v). Posteriormente, as amostras foram centrifugadas em uma centrífuga (SORVALL[®], RC 6 Plus, Alemanha) por 3 min a 14000 rpm e mantidas em repouso por 20 min em temperatura ambiente. A leitura da absorbância foi mensurada em comprimento de onda de 735 nm, utilizando-se o espectrofotômetro UV-visível (HITACHI, U-1100, Japão). O ácido gálico foi utilizado como padrão. O cálculo do teor de fenólicos foi realizado através da elaboração da curva padrão do ácido gálico em 7 concentrações diferentes (0,100 a 0,600 µg.mL⁻¹), obtendo a seguinte equação:

$$y = 79,788x + 1,3962$$

$$(R^2 = 0,9888)$$

em que:

y = teor de fenólicos totais

x = valor da absorbância

R² = coeficiente de determinação do modelo

Os resultados obtidos foram expressos em miligramas de equivalentes de ácido gálico por 100 g da massa fresca de cebola (mg.100 g⁻¹).

4.4.11 Quantificação da quercetina

Solventes, reagentes e padrão: utilizou-se o solvente álcool etílico grau CLAE, acetonitrila grau CLAE, tetrahydrofurano grau CLAE, ácido trifluoroacético grau CLAE e quercetina aglicona. Procedentes do J. T. Baker e Sigma Aldrich Brasil Ltda.

A determinação da quercetina foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), segundo procedimento descrito por LOMBARD et al (2002), com modificações neste estudo. Utilizou-se cromatógrafo Shimadzu (SPD-M10 AVP, Kyoto, Japão), com coluna C18 (CLC-ODS (M) PN 228-17873-91) em fase reversa de 150 mm x 3,9 mm e com pré-coluna C18, injetor automático de 50 µL, detector de UV-VIS no comprimento de onda de 362 nm, com arranjo de fotodiodo e temperatura de 40 °C. A fase móvel foi constituída dos seguintes eluentes: 98% H₂O : 1,9% THF : 0,1% TFA (solução A) e 100% acetonitrila (solução B) sob o fluxo de 1 mL.min⁻¹. Injetaram-se 50 µL da amostra, foram realizadas duas injeções separadas para cada extrato da amostra. A eluição foi realizada por um gradiente modificado, que constava do seguinte programa: (1) 17% da solução B, por 5 min; (2) gradiente até 90% da solução B, por 20 min; (3) gradiente até 95% da solução B, por 1 min; (4) 95% da solução B, por 2 min; (5) gradiente até 17% da solução B, por 2 min; e (6) 17% da solução B, por 20 min para equilibrar a coluna, totalizando um programa de 50 min. A quercetina aglicona (1 µg.µL⁻¹) foi utilizada como padrão, sendo injetados 10 com o tempo de retenção de aproximadamente de 15 min. O cálculo do teor de quercetina foi realizado por meio da elaboração da curva padrão da quercetina aglicona em 6 concentrações diferentes (10 a 100 µg.µL⁻¹), obtendo a seguinte equação:

$$y = 34856,8927x + 7892,9608 \quad (R^2 = 0,9999)$$

em que:

y = pico da área

x = concentração de quercetina

R² = coeficiente de determinação do modelo

Os resultados obtidos foram expressos em miligramas de quercetina por kg de cebola fresca (mg.kg⁻¹).

4.4.12 Avaliação da atividade antioxidante

Solventes, reagentes e padrão: utilizou-se o solvente álcool etílico grau CLAE, metanol grau p.a., β -caroteno, ácido linoléico, Tween 20, clorofórmio grau p.a. e hidroxitolueno de butila. Procedentes do J. T. Baker, Sigma Aldrich Brasil Ltda e Merck S.A.

Sistema β -caroteno/ácido linoléico: a avaliação da atividade antioxidante foi realizada por meio de ensaio espectrofotométrico baseado na descoloração (oxidação) do β -caroteno induzida pelos produtos de degradação oxidativa de um ácido graxo (ácido linoléico), segundo procedimento descrito por ISMAIL et al (2004), com modificação no tempo de acordo ANDARWULAN et al (1999). Foram utilizados como substratos emulsão de β -caroteno e ácido linoléico. Para o preparo da emulsão utilizou-se β -caroteno diluído em clorofórmio (20 mg.mL^{-1}), ao qual se adicionou 0,02 mL de ácido linoléico e 0,2 mL de Tween 20 (utilizado como emulsificante). Após o clorofórmio ter sido evaporado a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min em rotovapor (TECNAL, TE-210, Brasil), aproximadamente 100 mL de água oxigenada (água destilada tratada com O_2 durante 30 min) foi adicionada a emulsão e agitada por 1 hora a temperatura ambiente em shaker (JIKAN, *Everwell corporation*, Japão). A mistura reativa, assim preparada, apresentou-se límpida com absorvância entre 0,6 e 0,7 a 470 nm. No tubo de ensaio, 5 mL desta solução foi adicionada a 0,2 mL dos extratos (1 mg.mL^{-1} de β -caroteno). Após ser homogeneizada, a leitura foi feita em espectrofotômetro a 470 nm, sendo esta a leitura do tempo zero (tempo inicial). Os tubos foram então colocados em banho-maria ($45 \text{ }^\circ\text{C}$) e a próxima leitura realizada após 30 min. O padrão utilizado foi butil hidroxitolueno (BHT), substância de emprego tradicional em alimentos e medicamentos como agente antioxidante, preparado em metanol p.a. ($0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ de BHT). Todas as soluções e emulsões foram preparadas diariamente. O percentual da atividade antioxidante foi mensurado para designar o descoramento do β -caroteno, através da seguinte equação matemática:

$$\% \text{ AA} = \left(1 - \frac{(\text{Abs amostra inicial} - \text{Abs amostra final})}{(\text{Abs controle inicial} - \text{Abs controle final})} \right) \times 100$$

5. CAPÍTULO 2 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA *IN VITRO* DE CEBOLAS (*Allium cepa* L.) ARMAZENADAS A 5 °C¹

Lidiane B. MUNIZ^{2,*}, Celso L. MORETTI³, Leonora M. MATTOS³, Patrícia G. B. de CARVALHO³, Cleneide O. MELO²

²Programa de Pós-graduação em Nutrição Humana. Universidade de Brasília (UnB), CEP 70910-900 - Brasília (DF)

³Laboratório de Pós-colheita. Embrapa Hortaliças, CEP 70359-970 - Brasília (DF)

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi caracterizar, química e fisicamente, cebolas frescas durante o armazenamento refrigerado. Bulbos de cebolas das cv. CNPH 6400 e Ótima colhidos nos campos experimentais da Embrapa Hortaliças foram curados e transportados para o laboratório de Pós-colheita, onde foram selecionados e armazenados a 5 °C e 85 ± 5% UR por 60 dias. A cada 10 dias, foram realizadas análises de perda de massa fresca, firmeza, cor, sólidos solúveis (SS), acidez titulável total (ATT), relação SS/ATT, pungência, teor de fenólicos totais, teor de quercetina e atividade antioxidante. Observou-se durante o armazenamento, aumento na perda de peso, redução nos teores de sólidos solúveis e acidez titulável. Cebolas Ótima apresentaram a maior firmeza, possuindo valores 2,8% superiores aos das cebolas CNPH 6400 aos dez dias de armazenamento. Após esse período, a cv. CNPH 6400 apresentou a maior firmeza, com valores de 13,1% maiores. A cv. CNPH 6400 apresentou maiores valores para a variável *a**, representando uma coloração mais vermelha do que a cv. Ótima. Não foi observada diferença significativa entre as cultivares testadas para a variável *b**. Cebolas 'Ótima' apresentaram valores ligeiramente maiores para a variável *b**, apresentando uma coloração mais amarelada. Observou-se incremento do brilho durante o armazenamento de 56,7% para a cv. CNPH 6400 e de 49,7% para a cv. Ótima, em relação ao início do experimento. No final do armazenamento, o atributo pungência era 4,8 vezes maior na cv. CNPH 6400 e 3,9 vezes maior na cv. Ótima, em relação ao início do período de armazenamento. Foi observado ainda que, ao final do experimento, a pungência da cv. CNPH 6400 era 2 vezes maior que a da cv. Ótima. Os teores de fenólicos totais dos extratos etanólicos da cebola CNPH 6400 variaram de 67,12 a 34,0 mg EAG/100 g, enquanto a cebola Ótima variou de 49,3 a 25,6 mg EAG/100 g, durante o experimento. Os teores de quercetina apresentaram redução consistente durante o armazenamento refrigerado por 60 dias. De maneira geral, os teores de quercetina foram superiores na cv. CNPH 6400 em relação à cv. Ótima. Ao final do período experimental, os teores de quercetina nas cv. CNPH 6400 e Ótima eram 61,6% e 64,2% respectivamente menores do que no início do estudo. A atividade antioxidante de ambas as cultivares apresentou redução consistente durante os 60 dias de armazenamento, porém não houve diferença significativa entre as cebolas. Verificou-se que, ao final do experimento, ambas as cultivares apresentaram ação antioxidante baixa (< 60%).

Palavras-chave: armazenamento, atributos físicos e químicos, fenólicos, quercetina, atividade antioxidante.

ABSTRACT

The objective of the present work was to evaluate chemical and physical characteristics of fresh onions during cold storage. Onion bulbs cultivars CNPH 6400 and Ótima, harvested in the experimental fields of Embrapa Vegetables, were cured and transported to the post harvest laboratory, where they were selected and stored under 5 °C and 85 ± 5% RH for 60 days. Every 10 days, bulbs were analyzed for fresh mass loss, firmness, color (*L*a*b*), soluble solids, total titratable acidity, soluble solids/titratable acidity ratio, pungency, total phenolics content, quercetin content, and antioxidant activity. It was observed an increase in the fresh mass loss, decrease in soluble solids content and titratable acidity. 'Ótima' onions showed higher firmness, being 2.8% higher than 'CNPH' 6400 onions during the first 10 days period. After that, cultivar CNPH 6400 showed firmness that was 13.1% higher than the other genotype. 'CNPH 6400' bulbs showed higher values for the *a** variable, representing a reddish color than 'Ótima' onions. Besides, it was not observed significant differences between cultivars evaluated for the *b** variable. 'Ótima' onions showed values slightly higher for the *b** variable, showing a yellowish color. A 56.7% and 49.7% increase in brightness during storage was observed for 'CNPH 6400' and 'Ótima' onions, respectively, when compared to the beginning of the experiment. Towards the end of the storage period, pungency was 4.8 and 3.9 times higher for 'CNPH 6400' and 'Ótima' onions, respectively, when compared to the beginning of the experiment. It was also observed that, at the end of the experiment, pungency of cultivar CNPH 6400 was 2-fold higher 'Ótima' bulbs. Total phenolics content of cv. CNPH 6400 varied from 67.12 to 34.0 mg EAG/100 g, whereas for 'Ótima' onions the content varied from 49.3 to 25.6 mg EAG/100 g. Quercetin content demonstrated a consistent decrease during the 60-day cold storage period. Overall, quercetin content was higher for 'CNPH 6400' than 'Ótima' onions. At the end of the experiment, quercetin contents for cv. CNPH 6400 and cv. Ótima were 61.6% and 64.2% lower than at the beginning of the study, respectively. The antioxidant activity for both cultivars showed a consistent decrease during the 60-day storage period. However there were no significant differences between cultivars and they showed low antioxidant activity (<60%).

Keywords: storage, chemical and physical attributes, phenols, quercetin, antioxidant activity.

5.1 INTRODUÇÃO

Segunda hortaliça em importância econômica, com valor de produção em cerca de US\$ 6 bilhões anuais. A produção mundial apresentou aumento em cerca de 25% na última década, o que coloca a cebola ao lado do tomate e da batata como as olerícolas economicamente mais importantes (BOITEUX & MELO, 2004). O Brasil é o 8º maior produtor de cebola do mundo, tendo produzido, em 2004, 1,13 milhão de toneladas (FAOSTATS, 2005). No Brasil, é considerada a terceira cultura olerícola de maior importância para a economia nacional, com uma produtividade média nacional de 17,5 t/ha (SOUZA & RESENDE, 2002). O consumo *per capita* de cebola no país fica em torno de 4,7 a 5 Kg por ano (BOITEUX & MELO, 2004).

A cebola, como as demais hortaliças, é um produto altamente perecível, o que determina importantes perdas pós-colheita se não forem observadas as devidas técnicas de produção, como ponto de colheita, adequada cura, eficiente sistema de armazenamento, cuidados no manuseio e no transporte e outros (MORETTI & DURIGAN, 2002). Todos estes fatores integrados são importantes e interferem na conservação e na qualidade final do produto, haja vista que os bulbos são estruturas vivas; mesmo depois de colhidos, continuam os seus processos fisiológicos (BOEING, 2002; BRECHT et al, 2007).

BOURME (1977) relaciona fungos, bactérias, brotação, e excessiva maturação como as principais causas da deterioração, na etapa de armazenamento; citando a refrigeração como o melhor método para prolongar a conservação. No Brasil, nos padrões tradicionais de colheita, manipulação e armazenamento de cebola, as perdas anuais por deterioração chegam a 50%. De acordo com NEVES FILHO (2002) para reduzir tais perdas a níveis compatíveis, o produto deverá ser também resfriado e mantido em determinadas condições, nas quais a escolha das mais convenientes para um correto balanço de custo versus qualidade está diretamente relacionada com a temperatura de armazenagem frigorificada, movimentação do ar, umidade relativa e certas propriedades do produto.

A qualidade pós-colheita relaciona-se ao conjunto de atributos ou propriedades que tornam os produtos agrícolas apreciados como alimento. Esses atributos, por sua vez, dependem do mercado de destino, como armazenamento, consumo *in natura* ou processamento. Entre as características físicas e químicas utilizadas para avaliar a qualidade pós-colheita de hortaliças, destacam-se perda de massa fresca, firmeza, sólidos solúveis,

acidez titulável, cor, pungência, pH e teor de nutrientes (CHITARRA & CHITARRA, 2005). Estes atributos da qualidade pós-colheita geralmente são dependentes da cultivar, condições climáticas, armazenamento e fatores genéticos e ambientais.

A importância econômica da cultura da cebola tem aumentado sensivelmente nos últimos anos, não só pelo seu uso generalizado como especiaria, mas também por algumas qualidades terapêuticas que lhe são atribuídas. De fato, o Brasil é um dos países que mais consome cebola no mundo, sendo que a maior parte é comercializada na forma de temperos ou processada, embora o consumo *in natura*, na forma de saladas, venha crescendo gradativamente (OLIVEIRA & BOITEUX, 2004).

A cebola é uma hortaliça fonte de diversos fitonutrientes reconhecidos como componentes importantes na alimentação humana, e é usada principalmente na prevenção e tratamento de diversas doenças incluindo câncer, doenças cardiovasculares, obesidade, hipercolesterolemia, diabetes tipo 2, hipertensão, catarata e distúrbios do sistema digestivo (LANZOTTI, 2006).

Essas ações bioativas estão relacionadas aos compostos organosulfurados e flavonóides encontrados na cebola. Esses compostos, nomeados como fitoquímicos, são classificados como micronutrientes não-essenciais e podem contribuir com a homeostase humana, tendo um papel importante na manutenção da saúde (ZEISEL, 1999; HENRY, 1999).

A constatação de que as hortaliças possuem substâncias biologicamente ativas que trazem benefícios à saúde ou efeitos fisiológicos desejáveis tem impulsionado estudos sobre sua propriedade antioxidante. A atividade antioxidante das plantas do gênero *Allium* tem sido motivo de vários estudos, em especial cebolas e seus diferentes extratos, que têm demonstrado propriedades antioxidantes em diferentes modelos *in vitro*.

Apesar da importância econômica da cebola e seu consumo por todo o País. Existe uma lacuna na literatura consultada no que diz respeito à avaliação de materiais nacionais com potencialidade de uso no consumo fresco e nas alterações químicas e físicas, sobretudo no que diz respeito à variação nos teores de compostos funcionais.

Dessa forma, esse trabalho teve como objetivo caracterizar química e fisicamente cebolas frescas, durante o armazenamento refrigerado por 60 dias.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 Material vegetal

Bulbos de cebolas (*Allium cepa* L.) das cultivares CNPH 6400 e Ótima foram colhidos em campos de produção experimental da Embrapa Hortaliças em Brasília-DF e levados ao Laboratório de Pós-colheita onde foram selecionados e classificados. Bulbos que apresentavam danos mecânicos ou causados por insetos e doenças foram descartados. As cebolas foram colhidas no ano agrícola de 2005/2006.

5.2.2 Armazenamento

As cebolas foram armazenadas em câmara fria, mantida à temperatura de 5 ± 1 °C e umidade relativa de $85 \pm 5\%$ por 60 dias, separados em bandejas contendo aproximadamente 10 bulbos.

5.2.3 Análises físicas e químicas

A cada dez dias os bulbos armazenados foram avaliados quanto às seguintes variáveis.

5.2.3.1 Perda de massa fresca

Determinada de acordo com FINGER et al (1999). O peso inicial utilizado referia-se sempre à última medição e utilizou-se a média das bandejas, contendo aproximadamente 10 bulbos.

5.2.3.2 Firmeza

A firmeza foi determinada com auxílio de um penetrômetro de bancada, segundo COELHO (1994). Os valores foram expressos em Newtons (N).

5.2.3.3 Cor

Determinados pelo sistema tri-axial (“*tristimulus*”) de cores, o qual fornece três coordenadas ($L^*a^*b^*$) que permite determinar com exatidão a coloração do alimento em

estudo. Neste sistema, o eixo a representa a cromaticidade entre as cores que varia do verde (-a) ao vermelho (+a); o eixo b , varia do azul (-b) ao amarelo (+b) e o L , que representa o brilho, varia do branco (+L) ao preto (-L). Os dados foram interpretados de acordo com MORETTI et al (1998).

5.2.3.4 Sólidos solúveis

O teor de sólidos solúveis foi determinado pela metodologia descrita por MORETTI et al (1998). Os resultados foram expressos em °Brix.

5.2.3.5 Acidez titulável

A acidez foi determinada pela metodologia descrita por MORETTI et al (1998).

5.2.3.6 Relação SS/ATT

A relação de SS/ATT foi determinada pelo quociente entre os atributos sólidos solúveis e acidez titulável total (CHITARRA & CHITARRA, 2005).

5.2.3.7 Pungência

A análise da pungência foi realizada por meio da determinação do ácido pirúvico que foi estimado usando o reagente 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) pelo método descrito por SCHWIMMER & WESTON (1961), adaptado por ANTHON & BARRETT (2003).

5.2.3.8 Fenólicos totais

O teor de fenólicos totais foi determinado de acordo com metodologia descrita por SINGLETON & ROSSI (1965), modificado por NUUTILA et al (2003), utilizando-se o reagente de Folin-Ciocalteu.

5.2.3.9 Teor de quercetina

A determinação da quercetina foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), segundo procedimento descrito por LOMBARD et al (2002), com modificações neste estudo.

5.2.3.10 Atividade antioxidante

A avaliação da atividade antioxidante foi realizada por meio de ensaio espectrofotométrico baseado na descoloração (oxidação) do β -caroteno induzida pelos produtos de degradação oxidativa de um ácido graxo (ácido linoléico), segundo procedimento descrito por ISMAIL et al (2004), com modificação no tempo de acordo ANDARWULAN et al (1999).

5.2.4 Análise estatística

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com 14 tratamentos arranjados em esquema fatorial 2 x 7 (2 cultivares e 7 tempos de amostragem), com quatro repetições (n = 1200 g). Os dados coletados foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas pelo teste de diferença mínima significativa ao nível de 5% de probabilidade.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Perda de massa fresca

Um incremento da perda de massa fresca foi observado em ambas as cultivares durante o armazenamento sob refrigeração. Não houve diferença significativa para essa variável ao longo do experimento entre as cebolas analisadas. Verificou-se ainda que, após sessenta dias de armazenamento, a perda de massa fresca era 2,9% maior em cebolas CNPH 6400 e 2,4% maior para a cultivar Óptima (Figura 10).

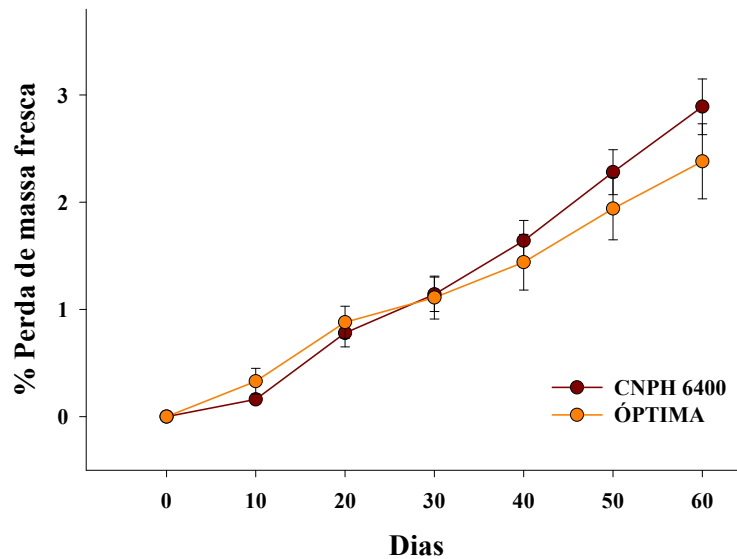


Figura 10 - Percentual da perda de massa fresca em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

De acordo com SIMÃO (1969) o armazenamento de cebola em baixas temperaturas e umidade relativa elevada, apresenta uma perda de massa fresca de aproximadamente 8,6% em 136 dias de armazenagem. Conforme WERNER & SEBEN (1983) umidade relativa muito baixa provoca acentuada perda de massa fresca em períodos longos de armazenagem. De acordo com YOO et al (1989) 75% dessas perdas, é devido primariamente à podridão.

Após sessenta dias de armazenamento sob refrigeração, ocorreu brotação nos bulbos da cultivar CNPH 6400. Isto se deve provavelmente ao término do estágio de dormência interna, o que está de acordo com COELHO (1975), o qual cita que a condição de dormência decresce com o maior período de armazenagem; e com JONES & MANN (1963) que citam ser esse período de dormência na cebola relativamente curto. Para MIRANDA et al (1996) o armazenamento refrigerado apresenta menor ou nulo grau de brotamento nos bulbos. O que está de acordo com CHITARRA & CHITARRA (2005) os quais afirmam que a cebola pode ser armazenada por vários meses sob temperatura e umidade relativa apropriadas e BREWSTER (1994) cita também que cebolas armazenadas por um período de 243 dias, apresentam índices de brotação quase zero, em temperatura de 1 °C.

A redução na massa fresca pode ser explicada pelas perdas causadas por transpiração ao longo do armazenamento (DIECKMANN et al, 1993). Essa redução ocorre em função da

perda de água, resultando não somente em alterações quantitativas, mas também na aparência (cor, murchamento), nas qualidades texturais (firmeza, perda de frescor e suculência) e na qualidade nutricional (KADER, 2002).

5.3.2 Firmeza

Observou-se aumento de firmeza da cebola CNPH 6400 até quarentas dias e da cebola Óptima até dez dias de armazenamento. Após esse período as cebolas apresentaram redução de firmeza até o final do experimento. Não houve diferença significativa durante todo o armazenamento sob refrigeração. Verificou-se ainda que, no 20º dia de armazenamento a cv. Óptima apresentou 2,8% maior firmeza em relação à cv. CNPH 6400. Por outro lado, após esse período a cv. CNPH 6400 apresentou a maior firmeza, com valores superiores em média de 13,1% (Figura 11).

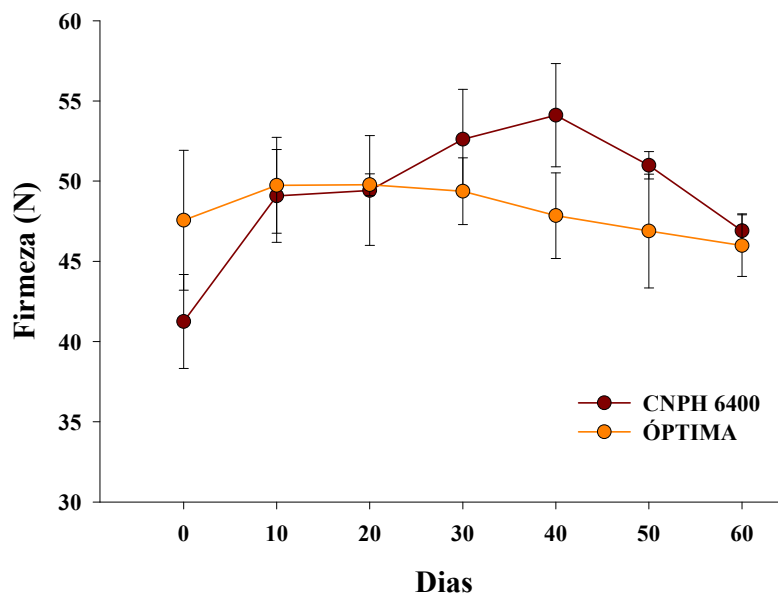


Figura 11 - Firmeza em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

Frutos e hortaliças perdem seu frescor típico e firmeza característica quando são expostas ao armazenamento sob refrigeração, até mesmo por curtos períodos (BEERLI et al, 2004). Apesar de o amolecimento ser uma das principais alterações esperadas em vegetais durante o armazenamento, somente a cebola Óptima perdeu 3,3% de massa fresca após os sessenta dias, em relação ao início do armazenamento.

Segundo CHITARRA & CHITARRA (2005), o turgor é perdido quando o tecido perde água ou morre. Mesmo as cebolas analisadas apresentando perda de massa fresca durante o tratamento (Figura 10), essa variável não foi afetada significativamente quanto à alteração da textura dos bulbos até os 10 dias para a cv. Óptima e até os 40 dias para a CNPH 6400 durante o armazenamento sob refrigeração. SOUZA et al (2005) observaram maiores firmeza de bulbos para a cv. Crioula Auto Vale entre 18 genótipos, sendo que a cv. 6400 também foi analisada.

NOURIAN et al (2003) ao avaliarem a firmeza das batatas intactas, armazenadas sob diferentes temperaturas por 140 dias, observaram que a temperatura de 4 e 8 °C retardaram a perda de firmeza, favorecendo a manutenção da qualidade dos tubérculos por 133 dias; ao passo que, batatas armazenadas a 16 e 20 °C apresentaram rápida depreciação na qualidade e textura, deteriorando-se em 21 e 35 dias, respectivamente. De acordo com os resultados obtidos neste estudo, percebe-se que o armazenamento sob refrigeração favoreceu ligeiramente a manutenção da firmeza dos bulbos.

MORETTI & PINELI (2005) trabalhando com berinjelas “Ciça” submetidas a diferentes tratamentos pós-colheita, verificaram que, de maneira geral, os frutos apresentaram tendência de redução da firmeza ao longo de 10 dias de armazenamento sob refrigeração. Ao final do experimento, as berinjelas do tratamento controle apresentavam a menor firmeza entre as berinjelas embaladas com filme de polietileno de baixa densidade (espessura de 18 m), com ou sem aplicação de cloreto de cálcio. A firmeza das hortaliças diminui com a maturidade e é uma característica física que interfere na aceitabilidade do produto pelo consumidor (COELHO, 1994).

5.3.3 Cor

5.3.3.1 Valor a^*

A cv. CNPH 6400 apresentou consistentemente maiores valores para variável a^* , apresentando bulbos com coloração mais vermelha do que a cv. Óptima ao longo do armazenamento. Observou-se que houve diferença significativa ao nível de 5% para a variável a^* entre ambas as cultivares durante todo o experimento. Verificou-se que, após sessenta dias de armazenamento, a variável a^* era 1,8 vezes maior em cebolas CNPH 6400 do que as cebolas Óptima (Figura 12).

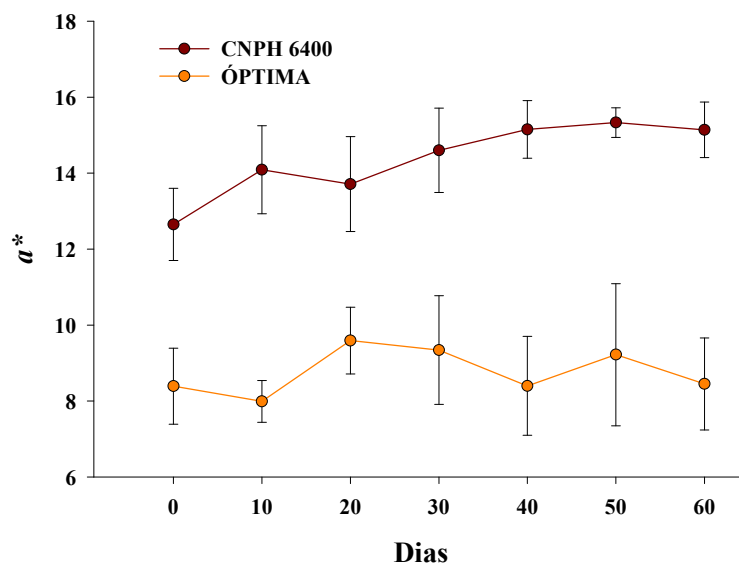


Figura 12 - Valores de a^* em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

FERREIRA & MINAMI (2000) avaliaram bulbos de cebolas de origem e coloração de casca diferenciadas das cultivares “Serrana” (casca de coloração clara), “Régia” (casca mais escura) e “Crioula” (coloração marron-escura) submetidos a diferentes tratamentos pré-colheita e armazenados por 60 dias em temperatura ambiente. Verificaram ao final do experimento, que a cv. Crioula apresentou maiores valores de a^* , seguida das cvs. Régia e Serrana em ordem decrescente, independente dos tratamentos utilizados (oxicloreto de cobre, ácido bórico e a associação de ambos). Os resultados observados por esses autores apresentaram tendência semelhante com as cebolas analisadas neste estudo, a cv. CNPH 6400 apresentou coloração vermelha (marron-escura como a Crioula) e a cv. Óptima coloração verde-clara (casca clara como a Serrana).

5.3.3.2 Valor b^*

Verificou-se que, de maneira geral, os bulbos das cebolas tenderam a apresentar redução da variável b^* durante todo o armazenamento. Não foi observada diferença significativa entre ambas as cultivares para a variável b^* . Observou-se que a cv. Óptima apresentou valores ligeiramente maiores de b^* até o 50º do armazenamento, demonstrando uma tendência para bulbos amarelo claro em relação à cv. CNPH 6400. Por outro lado, ao

final do experimento a cebola CNPH 6400 apresentou 1,1% a mais do atributo b^* quando comparada a cebola Óptima (Figura 13).

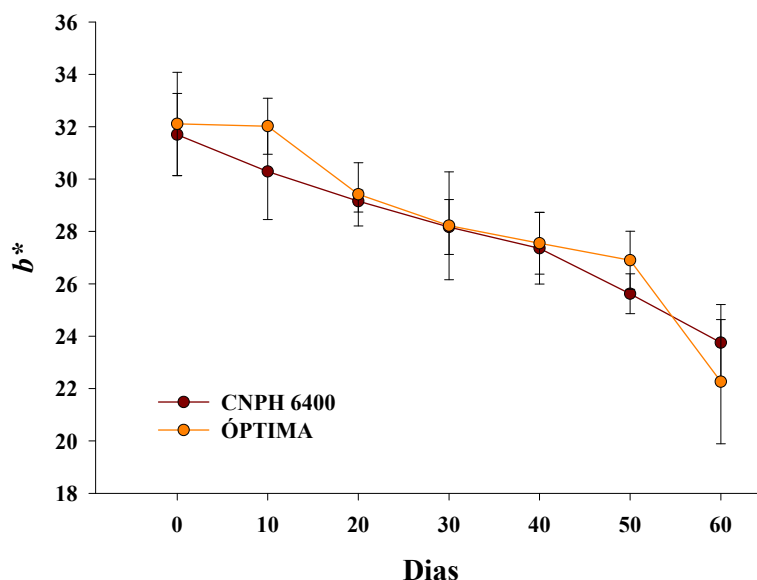


Figura 13 - Valores de b^* em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

Cebolas da cvs. Serrana e Régia apresentaram maiores valores de b^* em relação à cv. Crioula, quando submetidas à aplicação de oxiclóreto de cobre, ácido bórico e a associação de ambos em pré-colheita e armazenadas a temperatura ambiente por 60 dias. FERREIRA & MINAMI (2000) verificaram tendência das cvs. Régia e Serrana para a cor amarela e cv. Crioula para a cor vermelha.

5.3.3.3 Brilho

Verificou-se que, de maneira geral, o brilho dos bulbos da cv. Óptima apresentaram valores ligeiramente maiores dos que os verificados para a cv. CNPH 6400, ao longo do armazenamento, representando uma coloração mais clara. Observou-se ainda que, houve um incremento do brilho para as cv. CNPH 6400 e Óptima de 56,7% e 49,7%, respectivamente, durante os 60 dias de armazenamento (Figura 14).

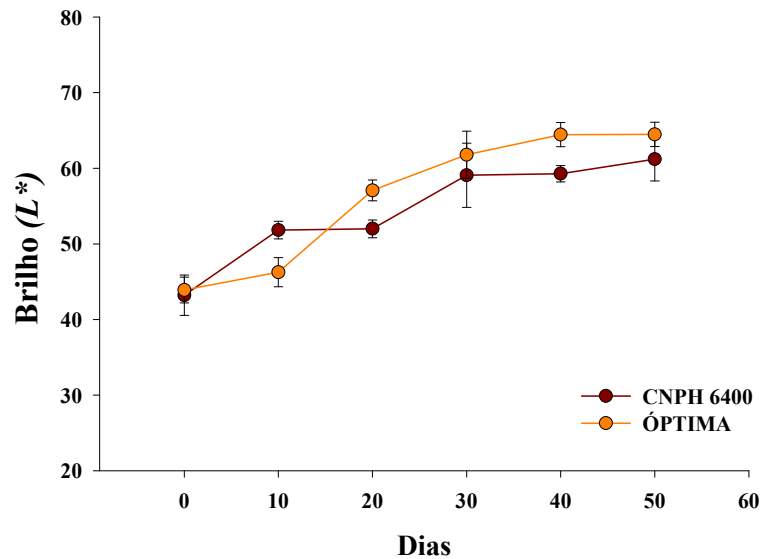


Figura 14 - Brilho (L^*) em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

Os resultados obtidos no presente experimento não estão de acordo com os obtidos por MORETTI & PINELI (2005). Estes pesquisadores observaram que, de maneira geral, os frutos de berinjela tenderam a apresentar uma redução do brilho durante o armazenamento refrigerado, independentemente do tratamento sofrido.

Para WARD & NUSSINOVITCH (1996) a perda de massa fresca afeta o brilho dos vegetais, o que foi confirmado por JHA & MATSUOKA (2002), que observou em seu estudo que o brilho da superfície de berinjelas decresceu linearmente com a perda de massa dessa hortaliça. De maneira similar ao verificado por estes pesquisadores, verificou-se no presente trabalho que as cebolas CNPH 6400 que tiveram a maior perda de massa fresca durante o experimento foram também as que apresentaram o brilho inferior, quando comparada com as cebolas Óptima que perderam menor massa fresca. Tais resultados confirmam a tese de JHA & MATSUOKA (2002), de que a perda de massa fresca afeta significativamente o brilho.

5.3.4 Sólidos solúveis

Uma tendência de redução dos sólidos solúveis foi observada em ambas as cebolas, sendo que ao final do experimento a cv. CNPH 6400 apresentou teores de 15,9% e a cv. Óptima 11,5% valores menores em relação ao início do armazenamento refrigerado. Porém,

não houve diferença significativa nos teores de sólidos solúveis entre as cultivares analisadas durante todo o experimento (Figura 15).

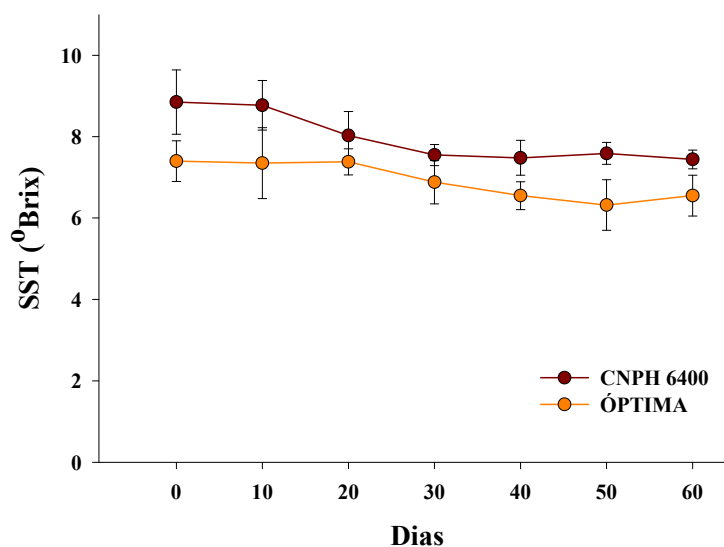


Figura 15 - Sólidos solúveis em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

Segundo BEERLI et al (2004) a redução dos teores de SS durante o armazenamento ocorre, provavelmente, devido ao consumo de substratos no metabolismo respiratório, sendo característica de reações catabólicas de senescência. Observou-se que a cebola CNPH 6400 apresentou perda de massa fresca ligeiramente superior à cebola Óptima durante o armazenamento, o que explica um teor de SS ligeiramente superior desta cv. em relação à outra.

De acordo com MIRANDA et al (1996) cebolas da cv. Petrolini submetidas ao armazenamento a 0 °C e 90 - 95% UR por 6 meses, apresentaram redução dos teores de sólidos solúveis durante o armazenamento, o que pouco deve ter contribuído para sua conservação, pois segundo CALBO et al (1979) e GARCIA et al (1977), valores baixos de temperatura de armazenamento e altos teores de sólidos solúveis estão associados com o repouso e a dormência dos bulbos, e portanto, contribuem para a grande capacidade de armazenamento. Tal fato pode demonstrar que o comportamento dos teores de sólidos solúveis em cebolas sob armazenamento refrigerado é dependente da cultivar em análise como também do período de armazenagem.

Os valores de SS para a cv. CNPH 6400 no início desse experimento foram similares aos encontrados por CHAGAS et al (2004) quando analisaram as cultivares Granex 33 (8,6 °Brix) e Texas Grano 502 (8,2 °Brix), mas inferiores quanto aos teores das cvs. Pira Ouro, Crioula, Baia Piriforme e Jubileu, com variações de 10,4 a 10,6 °Brix.

DHUMAL et al (2007) analisando características químicas em diferentes cultivares de cebola na Índia, observaram teor elevado de sólidos solúveis em cebola vermelha como a cv. N-2-4-1 (13,3 °Brix) quando comparada com cebolas amarela ou branca como B-780 (12,8 °Brix) e Phule Safed (11,3 °Brix).

5.3.5 Acidez titulável

Observou-se uma tendência de redução do teor de ácidos orgânicos durante todo o período experimental em ambas as cebolas. Verificou-se ainda que houve diferença significativa ($p < 0,05$) para o atributo acidez titulável entre as cultivares analisadas. O teor de ácidos orgânicos da cebola CNPH 6400 foi sistematicamente maior em relação à cebola Óptima durante o armazenamento. Após sessenta dias de armazenamento, a acidez titulável era 35% maior em cebolas CNPH 6400 em relação às cebolas Óptima. Importante ressaltar ainda que, ao final do armazenamento a cv. CNPH 6400 apresentou 27,7% e a cv. Óptima 14,3% de perda de acidez titulável em relação ao início do armazenamento (Figura 16).

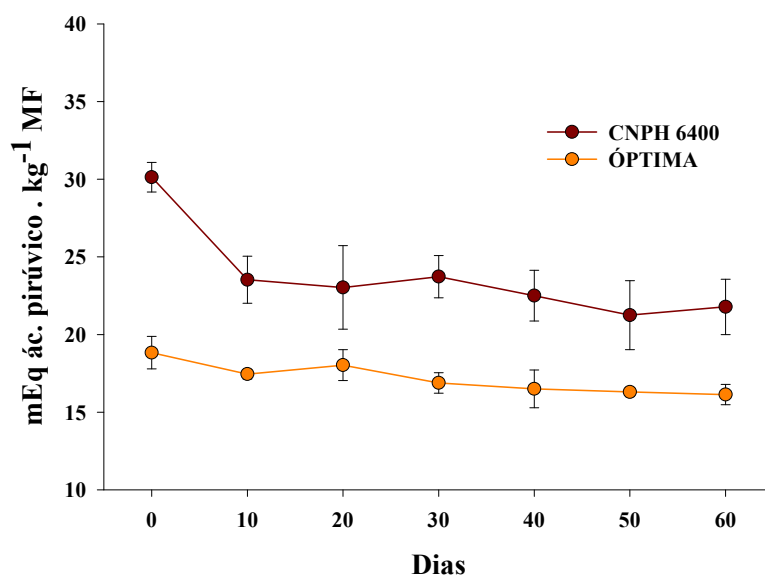


Figura 16 - Acidez titulável em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

Os resultados obtidos no início deste experimento estão de acordo com CHAGAS et al (2004), que avaliaram a acidez titulável, como característica quantitativa, em algumas cultivares de cebolas no sul de Minas Gerais. Eles verificaram teores elevados dos ácidos orgânicos nas cebolas vermelho-amarelas como Crioula, Pira Ouro, Baia Piriforme e Jubileu (35,8; 42,1; 34,7; 35,0 mEq ac. pirúvico.kg⁻¹ respectivamente) e nas cvs. amarelas Granex 33 e Texas Grano 502 (22,2 e 21,6 mEq ac. pirúvico.kg⁻¹).

Os ácidos orgânicos, geralmente, decrescem após o amadurecimento, a colheita e durante o armazenamento devido à oxidação para produção de energia no ciclo de *Krebs* (FENEMA, 1985). Segundo CHITARRA & CHITARRA (2005), com o amadurecimento as hortaliças perdem rapidamente a acidez, e este atributo de qualidade pode ser utilizado, em conjunto com a doçura, como ponto do grau de maturação.

5.3.6 Relação SS/ATT

O processo de armazenamento sob refrigeração aumentou ligeiramente a relação SS/ATT, devido ao decréscimo na concentração dos ácidos orgânicos, indicando assim uma manutenção dos caracteres organolépticos das cebolas. A cv. Óptima obteve melhor manutenção do aroma e sabor durante o experimento. Entre os resultados médios obtidos da relação SS/ATT, não houve diferença significativa ao nível de 5% entre as cultivares estudadas durante o armazenamento (Figura 17).

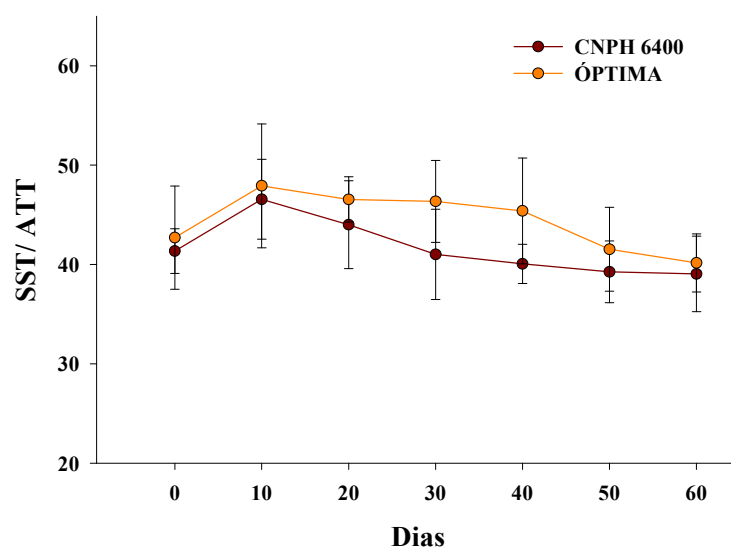


Figura 17 - Relação SS/ATT em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

De acordo com CHITARRA & CHITARRA (2005) a acidez titulável relaciona-se com os teores de sólidos solúveis, e é uma característica importante para se avaliar a qualidade pós-colheita das hortaliças. A relação SS/ATT nas hortaliças pode ser considerada como um critério de avaliação do aroma e sabor; e seu aumento pode significar incremento do sabor, além de ser indicativo do nível de amadurecimento.

Os resultados obtidos neste experimento estão de acordo com MORETTI (1994), que analisou laranjas Olímpia e Rio da cv. Pera. O autor demonstrou que a tendência de aumento para a relação de SS/ATT é devido à redução de teores de acidez titulável ao longo do armazenamento de 20 dias. Já EL-ZEFTAWI (1976); CAYUELA et al (1983) verificaram que este aumento ocorre, de maneira constante, durante o armazenamento até, aproximadamente 18 semanas, decaindo posteriormente em laranjas. As cebolas estudadas, também apresentaram, ao longo do armazenamento, perda dos teores de ácidos orgânicos.

5.3.7 Pungência

As cebolas estudadas apresentaram aumento da pungência durante o armazenamento sob refrigeração. Verificou-se que houve diferença significativa ($p < 0,05$) para a pungência entre as cultivares analisadas durante o armazenamento, com exceção do período de 10 a 20 dias. Após sessenta dias de armazenamento refrigerado, a pungência era 4,9 vezes maior em cebolas CNPH 6400 e 3,9 vezes maior em cebolas Óptima, em relação ao início do experimento. Foi observado ainda que, no final do experimento, a pungência da cv. CNPH 6400 era 2 vezes maior que a da cv. Óptima (Figura 18).

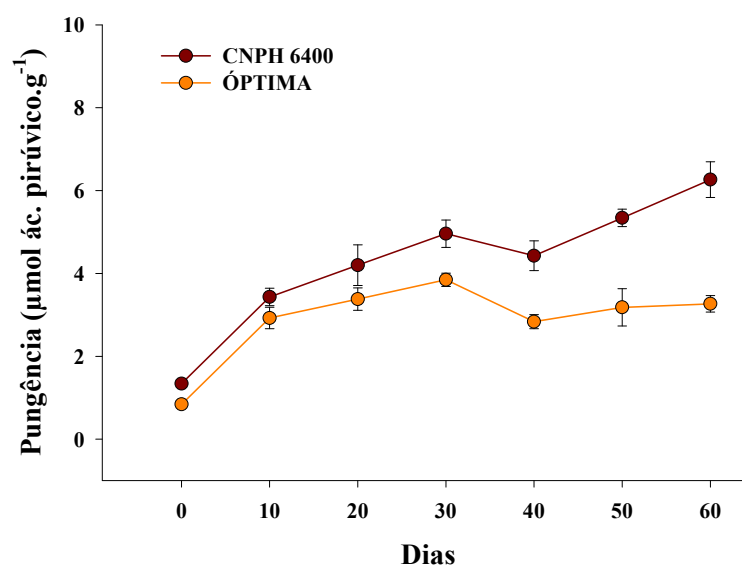


Figura 18 - Pungência em cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

Os valores obtidos para pungência durante o armazenamento sob refrigeração estão de acordo com DHUMAL et al (2007). Estes pesquisadores avaliaram os níveis de pungência em diferentes cultivares de cebolas na Índia e observaram que a pungência encontrada foi de 5,9 e 3,3 $\mu\text{mol } \text{ác. pirúvico.g}^{-1}$ para as cvs. B-780 e Phule Safed, respectivamente.

Segundo DHUMAL et al (2007), a doçura da cebola é um equilíbrio entre os açúcares e a pungência. As cebolas são classificadas como de pungência baixa/doce (0 - 3 $\mu\text{mol } \text{ác. pirúvico.g}^{-1}$), pungência média (3 - 7 $\mu\text{mol } \text{ác. pirúvico.g}^{-1}$) e pungência alta (> 7 $\mu\text{mol } \text{ác. pirúvico.g}^{-1}$). A cv. CNPH 6400 apresentou pungência doce no início do armazenamento, com mudança para pungência média até o final do experimento. Já a cv. Óptima apresentou pungência doce até o 10º dia, pungência média até o 30º dia, com modificação para pungência doce no 40º dia e até o final do experimento pungência média.

Segundo CROWTHER et al (2005), cebolas com menor pungência são desejáveis quando forem destinadas para o mercado *in natura*, já que esta característica é fator limitante para esse tipo de consumo. Pelo comportamento apresentado, ao longo do armazenamento, a cv. Óptima pode ser classificada como mais doce que a cv. CNPH 6400.

A elevação da pungência observada durante o armazenamento estão de acordo com os dados observados por BACON et al (1999), para as cultivares de cebola Hysam e Grano de Oro armazenadas a 0 °C, UDDIN & MACTAVISH (2003) e por KOPSELL et al (1999), que verificaram o mesmo comportamento em diversas cultivares de cebolas armazenadas a 5 °C por períodos variados. Por outro lado, CHOPE et al (2006) observaram que cultivares Renate e SS1 apresentaram aumento no teor de ácido pirúvico ao longo do armazenamento, enquanto na cultivar Alisa Craig houve decréscimo da concentração deste ácido sob mesmas condições de armazenamento. Tal fato demonstra que o comportamento da pungência em cebolas sob armazenamento refrigerado é dependente da cultivar em análise.

De acordo com BACON et al (1999), na família *Alliaceae*, a maioria do enxofre é armazenado na forma de derivados de aminoácidos não-protéicos. Esse enxofre é obtido do solo pelas raízes como sulfato (SO_4^{-2}) e, portanto, após a colheita, nenhum aumento adicional ocorre. O aumento observado nos níveis do conteúdo de precursores sulfúricos durante o armazenamento deve, portanto, ser resultado de um rearranjo do enxofre total no interior do bulbo da cebola para formar o precursor do l-propenil-*L*-cisteína sulfóxido.

O alto teor de sólidos solúveis está ligado à alta pungência e à boa qualidade de armazenamento dos bulbos (CHAGAS et al, 2004). No presente estudo verificou-se para a cv.

CNPH 6400 teores ligeiramente maiores de sólidos solúveis, apresentando então maior pungência durante o armazenamento refrigerado.

5.3.8 Fenólicos totais

Os extratos da cebola CNPH 6400 apresentaram teores superiores de fenólicos totais ao longo do armazenamento refrigerado em comparação com a cv. Óptima. Do início até ao 20º dia de armazenamento, verificou-se uma diminuição acentuada dos compostos fenólicos em ambas as cebolas estudadas, sendo que após esse período ocorreu uma perda gradativa até o final do experimento. Observou-se que houve diferença significativa ao nível de 5% no início e ao 40º dia do armazenamento entre as cultivares. No início do experimento os bulbos da cv. CNPH 6400 apresentaram 36,2% valor superior de teor de fenólicos totais que os bulbos da cv. Óptima. Já ao final do armazenamento, a cv. CNPH 6400 apresentou 32,7%, valor superior em relação à cv. Óptima (Figura 19).

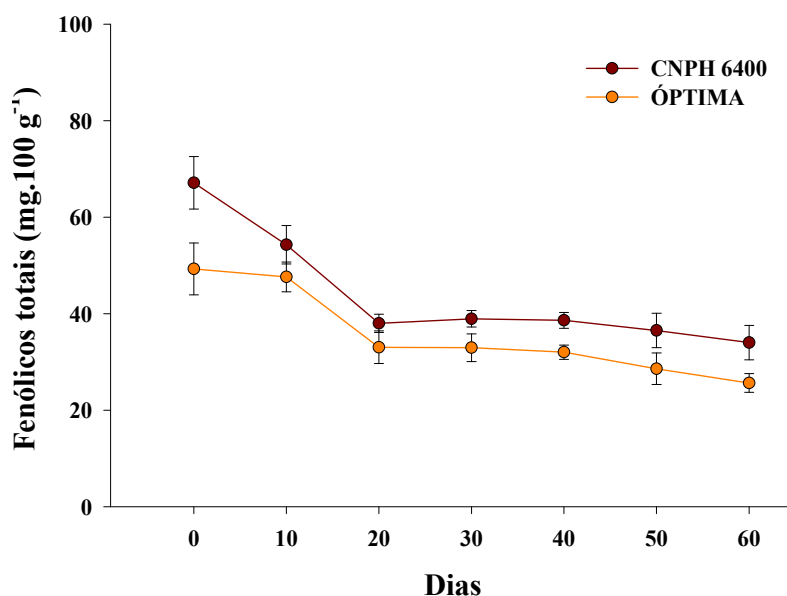


Figura 19 - Fenólicos totais mg.100 g⁻¹ em equivalente de ácido gálico das cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

BILYK et al (1984) quantificaram em cebolas vermelhas teores de fenólicos totais entre 15,0 e 62,0 mg.100 g⁻¹ valores próximos aos extratos da cebola CNPH 6400 no presente trabalho. Já HERTOOG et al (1992) analisando cultivares de cebolas amarelas reportaram

valores entre 48,6 e 28,4 mg.100 g⁻¹ de compostos fenólicos totais e FERRERES et al (1996) encontraram em cebolas vermelhas teores em média de 94,3 mg.100 g⁻¹.

Os resultados obtidos no início desse experimento foram inferiores ao encontrado por NUUTILA et al (2003). Esses pesquisadores quantificaram os compostos fenólicos totais em cebola gigante (84,5 ± 10,4 mg.100 g⁻¹ em equivalente de ácido gálico), cebola amarela (155,0 ± 9,1 mg.100 g⁻¹ em equivalente de ácido gálico), cebola vermelha (207,5 ± 14,7 mg.100 g⁻¹ em equivalente de ácido gálico). Acredita-se que a diferença de resultados pode-se justificar pelas diferentes condições climáticas, solo, variedade botânica, técnicas de manuseio e armazenamento pós-colheita, que podem influenciar a composição química (RIOS & PENTEADO, 2003).

BENKEBLIA (2000) estudando alguns extratos de cebola e de alho verificou que o alho *in natura* possui elevado teor de fenólicos totais (49,0 mg.100 g⁻¹ em equivalente de ácido clorogênico) em comparação aos diferentes tipos de cebola (amarela = 34,7; vermelha = 44,0 e verde = 47,3 mg.100 g⁻¹ em equivalente de ácido clorogênico). Esse fato se deve provavelmente as diferentes metodologias e padrões empregados para análise dos compostos fenólicos totais em hortaliças. Os resultados obtidos das cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas sob refrigeração estão próximos aos resultados de BENKEBILA (2000).

De acordo com MARTINEZ-VALVERDE et al (2002) os valores encontrados são apenas um indicativo da concentração de fenólicos em hortaliças, uma vez que não há um único método analítico que seja capaz de mensurar precisamente o conteúdo total de polifenóis em um alimento. As razões para tal limitação incluem a diversidade estrutural encontrada entre os compostos fenólicos e a ampla variação no conteúdo, dependendo da natureza do alimento e da parte da planta da qual esse deriva. O reagente *Folin-Ciocalteu*, utilizado no teste, usualmente contribui para a obtenção de valores superestimados do conteúdo de compostos fenólicos, uma vez que outros agentes redutores presentes nos alimentos, como por exemplo, ácido ascórbico, podem causar interferência.

LIMA et al (2002) registraram que, frutos de acerola produzidos no estado de Pernambuco e colhidos na estação mais seca do ano, apresentaram maior teor de fenólicos totais quando comparados àqueles colhidos na estação chuvosa. Os autores atribuíram esse resultado à influência de fatores climáticos, uma vez que as precipitações podem ter contribuído para diluir o suco celular e reduzir os níveis de fenólicos totais. Portanto, é importante comparar frutos plantados e colhidos na mesma época.

Os compostos fenólicos são originados a partir do metabolismo secundário das plantas. Inúmeros metabólitos secundários agem como fungicidas e antibióticos, protegendo as plantas contra o ataque de fungos e bactérias (VICKERY & VICKERY, 1981). Desse modo, pode-se inferir que os alimentos orgânicos possam apresentar maior teor de compostos fenólicos devido à possível incidência de pragas e patógenos no método de cultivo orgânico, no qual não são utilizados pesticidas. Esta maior incidência pode causar algum tipo de estresse e, assim, provocar um aumento na produção de compostos fenólicos pelas plantas, com o objetivo de aumentar suas defesas naturais.

REN et al (2001) avaliaram o conteúdo de fenólicos de cinco hortaliças amplamente consumidas no Japão (couve, repolho chinês, espinafre, cebola e pimentão verde) produzidas pelo cultivo orgânico e convencional. Os conteúdos de flavonóides (quercetina) e ácido caféico foram 1,3 a 10,4 vezes maiores para os produtos orgânicos, sugerindo assim a influência exercida por diferentes práticas de cultivo.

5.3.9 Teor de quercetina

Os extratos das cebolas CNPH 6400 e Ótima apresentaram redução consistente dos teores de quercetina durante os sessenta dias de armazenamento sob refrigeração. Houve diferença significativa ao nível de 5% durante o 20º e 30º dias de experimento, entre ambas as cultivares. Ao final do armazenamento o extrato etanólico da cv. CNPH 6400 apresentou teor de quercetina que era 61,6% menor em relação ao início do armazenamento. Já o extrato etanólico da cv. Ótima apresentou 64,2%. Após os 60 dias de armazenamento foi verificado que não havia diferença significativa para essa variável entre as cebolas analisadas (Figura 20).

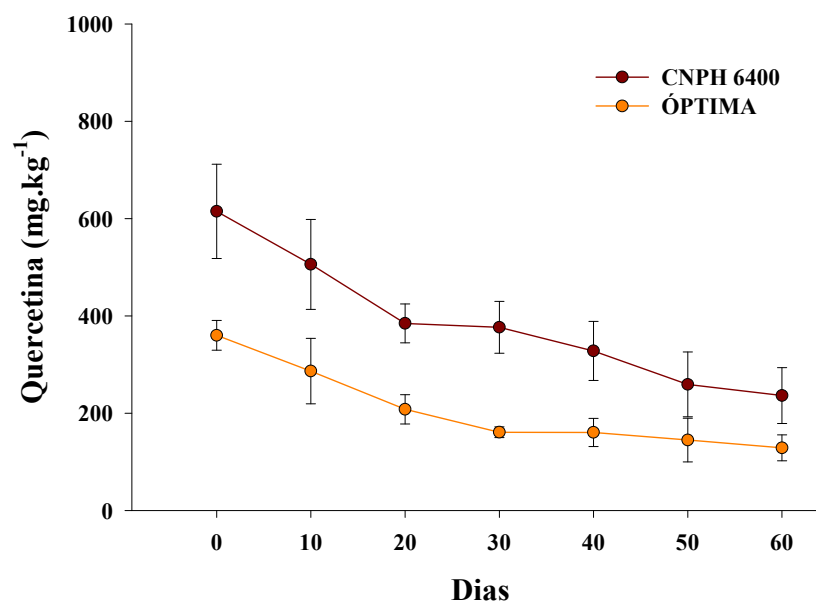


Figura 20 - Teores de quercetina dos extratos das cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

A pigmentação amarelada em cebolas é devida em parte à presença do flavonóide quercetina. Seus níveis tendem a ser altos em cebolas vermelhas, amarelas e baixos em cebolas brancas (PATIL et al, 1995; LOMBARD et al, 2002). Teores de quercetina em cebolas variam com a cor do bulbo e cultivar (LEIGHTON et al, 1992; PATIL & PIKE, 1995; LOMBARD et al, 2000).

BENKLEBIA (2000) observou que os teores de fenólicos totais variaram em cebolas durante armazenamento por 20 semanas sob refrigeração. Ocorreu uma ligeira diminuição na 8ª semana de armazenamento, após este período mantiveram valores praticamente constantes.

Os resultados encontrados ao longo do armazenamento sob refrigeração nesse estudo estão de acordo com vários estudos. NUUTILA et al (2002) compararam métodos para hidrólises de flavonóides e ácidos fenólicos de cebola vermelha e espinafre por análise em CLAE. Eles observaram teores de quercetina em amostras de cebola vermelha liofilizada de $1449,0 \pm 5,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ e cebola vermelha fresca de $348,0 \pm 1,2 \text{ mg.kg}^{-1}$. LOMBARD et al (2002) quantificaram flavonóides em diferentes cebolas por espectrofotometria e análise em CLAE. Verificaram por espectrofotometria nas cvs. Tamare, Predador, Rio Rita, RNX 10968 e cebola vermelha, concentrações de quercetina de 296,8; 318,0; 437,9; 525,1 e 574,9 mg.kg^{-1} , respectivamente. Já por análise em CLAE encontraram concentrações de quercetina de 253,6;

278,2; 399,0; 481,0 e 513,3 mg.kg⁻¹, respectivamente para as cultivares estudadas. De acordo com HOLLMAN & ARTS (2000) a cebola é um das hortaliças mais rica em quercetina (300,0 mg.kg⁻¹ de massa fresca) comparada com a couve (100,0 mg.kg⁻¹ de massa fresca) e brócolis (30,0 mg.kg⁻¹ de massa fresca).

NUUTILA et al (2003) observaram que os flavonóides mais encontrados na hidrólise das amostras foram a quercetina e o canferol, obtendo concentrações de quercetina em cebola vermelha de 1926,0 mg.kg⁻¹ e cebolas amarelas de 1080,0 mg.kg⁻¹. As cebolas vermelhas apresentam quantidades maiores de quercetina do que as amarelas e estas possuem quantidades maiores do que os bulbos brancos (BILYK et al, 1984; TRAMMELL & PETERSON, 1976; PATIL & PIKE, 1995). Nos extratos de cebolas analisados nesse experimento, a CNPH 6400 apresentou valores superiores ao longo do armazenamento a 5 °C quando comparada com a Óptima. De acordo com PATIL et al (1995) o campo de produção da cebola é um fator ambiental importante que determina a concentração de quercetina, sendo que o solo e a época influenciam neste parâmetro. Tal fato pode explicar os valores superiores do conteúdo de quercetina encontrado por NUUTILA et al (2003) nas cultivares estudadas.

Em cebola, o conteúdo de quercetina nas peles secas externas é significativamente mais alto do que nas partes internas comestíveis. A quercetina aglicona está quase ausente na parte comestível da cebola, ao contrário para as quercetinas monoglicosídicas e diglicosídicas. Porém os níveis de glicosídeos de quercetina nas peles secas externas são menores que 10% dos níveis nas camadas interiores comestíveis (TAKAHAMA & HIROTA, 2000).

5.3.10 Atividade Antioxidante

A atividade antioxidante dos extratos das cebolas analisadas diminuiu ao longo do experimento. No início do armazenamento sob refrigeração a cv. CNPH 6400 apresentou valores 39,2% e a cv. Óptima apresentou 41,2% superiores de atividade antioxidante em relação ao final do armazenamento. Entre os resultados médios obtidos do percentual da atividade antioxidante, não houve diferença significativa ao nível de 5% em ambas as cebolas. A cv. CNPH 6400 proporcionou atividade antioxidante ligeiramente maior durante os primeiros 10 dias de armazenamento, sendo que do 20° a 30° dias de armazenamento a cv. Óptima apresentou maior atividade antioxidante e após o 40° dia até o final do experimento a cv. CNPH 6400 apresentou maior atividade antioxidante. Evidenciou-se ainda que a ação

antioxidante exibida pelas cebolas analisadas foi estatisticamente diferente ao nível de 5% quando comparadas ao antioxidante BHT durante todo o experimento (Figura 21).

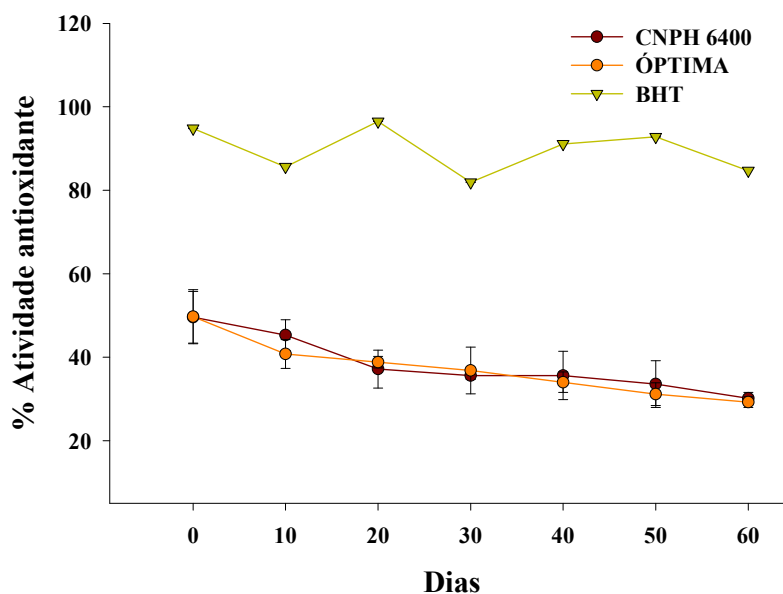


Figura 21 - % Atividade antioxidante dos extratos das cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C e do antioxidante BHT. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

Em função do percentual de atividade antioxidante exibido, as cebolas CNPH 6400 e Óptima foram classificadas, durante todo o experimento, com baixa ação antioxidante (< 60%). Porém, evidenciou-se que a presença do extrato etanólico das cebolas estudadas, contendo fitoquímicos antioxidantes, reduziu, em graus diferentes, o descolorimento do β -caroteno durante o armazenamento refrigerado.

Utilizando a oxidação acoplada do β -caroteno e ácido linoléico para avaliar a capacidade antioxidante de hortaliças, KAUR & KAPOOR (2002) consideraram elevada a ação antioxidante do extrato etanólico do tomate, uma vez que atingiu um percentual de inibição da oxidação superior a 70%. Nesse mesmo ensaio, a ação antioxidante do extrato etanólico do repolho, variedade capitata, cenoura e batata foi considerada moderada (60 - 70% de inibição), enquanto que a do extrato de cebola, pepino, couve-flor foi baixa (< 60%). MELO et al (2006) utilizando a sistema do β -caroteno e ácido linoléico para avaliar a capacidade antioxidante de hortaliças observaram que a cebola branca apresentou moderada ação antioxidante (60 - 70%) e cebola roxa com fraca ação antioxidante (< 60%), mesmo a cebola roxa apresentando conteúdo de fenólicos totais superiores a cebola branca.

Evidenciou-se, portanto, que a intensidade da atividade antioxidante das cebolas é semelhante à relatada por outros autores que não observaram o comportamento da atividade antioxidante durante o armazenamento das hortaliças. De acordo com MELO et al (2006) vários fatores relacionados ao cultivo da hortaliça, a exemplo das condições climáticas e edáficas, armazenamento, além das características genéticas da planta, influenciam o perfil de compostos fenólicos das hortaliças e, conseqüentemente, a sua ação antioxidante.

Observou-se uma forte relação entre o teor de fenólicos totais e a atividade antioxidante para ambas as cebolas durante todo o armazenamento sob refrigeração (Figura 22).

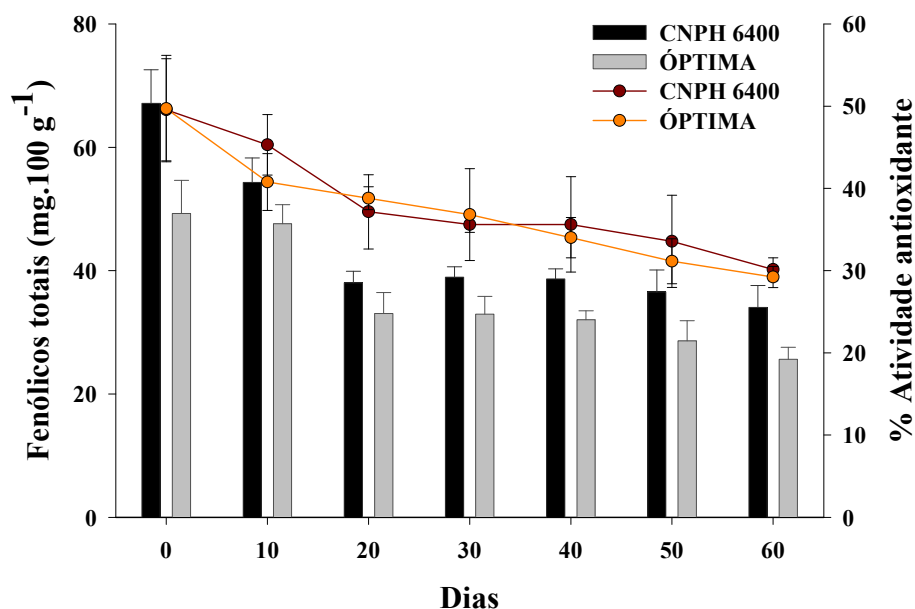


Figura 22 - Relação entre o teor de fenólicos totais e a atividade antioxidante dos extratos etanólicos das cebolas CNPH 6400 e Óptima armazenadas a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

Vários autores têm demonstrado de forma conclusiva que existe uma forte relação positiva entre o teor de fenólicos totais e a atividade antioxidante de frutas e hortaliças (ABIDILLE et al, 2005; KAUR & KAPOOR, 2002; VELIOGLU et al, 1998; VINSON et al, 1998), enquanto que outros autores não têm evidenciado esta correlação (ISMAIL et al, 2004; KAHKONEN et al, 1999). A composição química e a estrutura química do componente ativo do extrato são fatores importantes que influenciam a eficácia do antioxidante natural. A posição e o número de hidroxilas presentes na molécula dos fenólicos é um fator relevante

para esta atividade. Acredita-se que a orto-dihidroilação contribui marcadamente para a atividade antioxidante do composto (SHAHIDI et al, 1992).

Assim, a atividade antioxidante de um extrato vegetal não pode ser explicada apenas com base em seu teor de fenólicos totais, a caracterização da estrutura do composto ativo, também, é necessária (HEINONEN et al, 1998), podendo ser explicada também pelo teor de compostos organosulfurados das hortaliças. De acordo com MOURE et al (2001) apesar do conteúdo de fenólicos totais ser expressivo, esse parâmetro não é necessariamente proporcional à atividade antioxidante, considerando que as amostras estudadas também possuem outros compostos com atividade antioxidante, como os organosulfurados.

5.4 CONCLUSÕES

Bulbos das cvs. CNPH 6400 e Óptima armazenadas sob refrigeração apresentaram alterações significativas em suas características químicas e físicas e no teor de compostos funcionais. Em termos quantitativos os bulbos da cebola CNPH 6400, armazenados sob refrigeração, apresentaram melhores características em relação à cebola Óptima. Em termos qualitativos a cv. Óptima apresentou melhor conservação, podendo assim, ser utilizada em períodos maiores de armazenamento.

A variação da coloração dos bulbos da cebola CNPH 6400 e dos bulbos da Óptima apresentaram uma tendência entre vermelho e amarelo, respectivamente.

Além do aumento da perda de massa fresca e do brilho, verificou-se redução nos teores de SS e ATT.

As cebolas analisadas apresentaram pungência doce à média durante todo o período experimental. Apesar da cv. Óptima apresentar menor pungência em relação à cv. CNPH 6400, ambas demonstram potencialidade para consumo *in natura*.

Houve perda significativa do teor de fenólicos e de quercetina para ambas as cvs. durante o armazenamento, o que redundou na diminuição da atividade antioxidante de ambas as cebolas.

Ambas as cebolas, ao final do armazenamento, apresentaram ainda razoáveis teores de quercetina, reforçando os benefícios do consumo de cebola como importante fonte desse nutriente.

Observou-se propriedades antioxidantes em ambas as cebolas estudadas, entretanto durante todo o experimento a intensidade da ação foi baixa (< 60%). Além disso, verificou-se uma forte relação entre os teores de fenólicos totais e a atividade antioxidante nas cebolas.

No entanto, frente à ação antioxidante exibida, as cebolas analisadas, podem ser vistas como fontes dietéticas de antioxidantes naturais que podem trazer benefícios à saúde, cujo consumo *in natura* deve ser estimulado.

Deve-se ainda enfatizar a necessidade de maiores estudos *in vivo* para análise da ação dessas substâncias bioativas, com vasto potencial, no consumo *in natura*.

5.5 AGRADECIMENTOS

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo apoio financeiro. Aos Drs. Valter Rodrigues Oliveira e Nuno Rodrigo Madeira, pela disponibilidade e apoio no fornecimento das cebolas.

6. CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA *IN VITRO* DE CEBOLAS (*Allium cepa* L.) MINIMAMENTE PROCESSADAS E ARMAZENADAS¹

Lidiane B. MUNIZ^{2,*}, Celso L. MORETTI³, Leonora M. MATTOS³, Patrícia G. B. CARVALHO³, Cleneide O. MELO²

²Programa de Pós-graduação em Nutrição Humana. Universidade de Brasília (UnB), CEP 70910-900 - Brasília (DF)

³Laboratório de Pós-colheita. Embrapa Hortaliças, CEP 70359-970 - Brasília (DF)

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi caracterizar química e fisicamente cebolas minimamente processadas armazenadas sob refrigeração. Bulbos de cebolas das cv. CNPH 6400 e Óptima colhidos nos campos experimentais da Embrapa Hortaliças foram curados e transportados para o laboratório de Pós-colheita, onde foram selecionados, descascados, minimamente processados na forma de fatias (5 mm) logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento. O material foi colocado em embalagens de tereftalato de polietileno e armazenado a 5 °C e 85 ± 5% UR por 15 dias. A cada 3 dias, foram realizadas análises de sólidos solúveis, acidez titulável total, pungência, evolução de gás carbônico (CO₂), teor de fenólicos totais, teor de quercetina e atividade antioxidante. Observou-se diminuição dos sólidos solúveis e da acidez titulável total nas cebolas minimamente processadas, independente do período de avaliação. Verificou-se que a redução dos sólidos solúveis foi 2 vezes maior nas cebolas processadas após 60 dias de armazenamento. Ao final do armazenamento, os teores dos ácidos orgânicos na cebola CNPH 6400 processada logo após a colheita foi 1,9 vez maior que a cebola Óptima submetida ao mesmo tratamento e, 1,6 e 2,2 vezes maior que as cebolas CNPH 6400 e Óptima processadas após 60 dias de armazenamento, respectivamente. As cebolas processadas após 60 dias de armazenamento apresentaram sistematicamente maior pungência do que as cebolas processadas logo após a cura. De maneira geral, as cebolas processadas apresentaram aumento no acúmulo de CO₂ ao longo dos 12 dias de armazenamento, sendo este aumento mais consistente nas cebolas processadas após 60 dias de armazenamento. Observou-se que os teores de fenólicos nos extratos das cebolas minimamente processadas variaram diferentemente conforme o período de análise durante o armazenamento e entre as cultivares CNPH 6400 e Óptima. Verificou-se uma tendência de aumento nos teores de quercetina para a cebola CNPH 6400 processada após 60 dias de armazenamento em relação à cv. Óptima, que de maneira geral variou semelhantemente. A atividade antioxidante proporcionada pelos extratos das cebolas processadas CNPH 6400 e Óptima logo após a colheita e da cebola processada Óptima após 60 dias de armazenamento, sistematicamente aumentou, até o 6º dia do experimento. Por outro lado, a cv. CNPH 6400 processada após 60 dias de armazenamento apresentou aumento até o 9º dia do armazenamento em relação ao início do experimento. A partir desses períodos houve redução consistente da atividade antioxidante em ambas as cebolas processadas.

Palavras-chave: processamento mínimo, atributos físicos e químicos, fenólicos, quercetina, atividade antioxidante

ABSTRACT

The objective of the present work was to evaluate chemical and physical characteristics of minimally processed onions during cold storage. Onion bulbs cultivars CNPH 6400 and Óptima were harvested in the experimental fields of Embrapa Vegetables and then cured and transported to the post harvest laboratory, where they were selected, peeled, sliced (5 mm thickness) right after harvesting and after 60 days of cold storage. The material was placed in polyethylene terephthalate packages and stored under 5 °C and 85 ± 5% RH for 15 days. Every 3 days, fresh-cut onions were evaluated for soluble solids, total titratable acidity, pungency, evolution of carbon dioxide (CO₂), total phenolics content, quercetin content, and antioxidant activity. Fresh-cut onions showed a decrease in soluble solids content and in total titratable acidity, regardless the evaluation period. It was verified that the decrease in soluble solids was 2-fold higher for the onions processed after 60 days of storage. At the end of the storage period, content of organic acids in cv. CNPH 6400 minimally processed right after harvest was 1.9 times higher than 'Óptima' onions and 1.6 and 2.2 times higher than cv. CNPH 6400 and cv. Óptima onions processed after 60 days of storage, respectively. Onions processed after 60 days of storage systematically showed higher pungency than onions processed right after harvest. Overall, fresh-cut onions showed a significant increase in CO₂ evolution during the first 12 days of storage. The increase was more consistent in onions processed after 60 days of storage. It was observed that phenolics content in minimally processed onion extracts varied differently according to the period of analyses during storage and between cultivars CNPH 6400 and Óptima. A trend of increase in quercetin content was observed for 'CNPH 6400' onions processed after 60 days of storage compared to the other onions in the study, which varied in a similar pattern. Antioxidant activity of fresh-cut 'CNPH 6400' and 'Óptima' onion extracts processed right after harvest and 'Óptima' onions processed after 60 days of storage, systematically increased, up to the 6th day of the experiment. 'CNPH 6400' onions processed after 60 days of storage showed an increase up to the 9th day of storage, compared to the beginning of the storage period. After that there was a consistent decrease of the antioxidant activity in both processed onions.

Keywords: minimal processing, chemical and physical attributes, phenols, quercetin, antioxidant activity.

6.1 INTRODUÇÃO

A cebola é a hortaliça condimentar mais difundida no mundo, sendo provavelmente originária da Ásia Central, tendo sido cultivada na Índia e China desde tempos remotos e muito apreciada na Grécia, Roma e Egito antigo (KASSAB, 1994). No Brasil, a cultura foi introduzida pelos portugueses, no litoral do Rio Grande do Sul, que até hoje é tradicional área de produção (SONNENBERG, 1981).

Segunda hortaliça em importância econômica, com valor de produção em cerca de US\$ 6 bilhões anuais. A produção mundial apresentou aumento em cerca de 25% na última década, o que coloca a cebola ao lado do tomate e da batata como as olerícolas economicamente mais importantes (BOITEUX & MELO, 2004). O Brasil é o 8º maior produtor de cebola do mundo, tendo produzido, em 2004, 1,1 milhão de toneladas (FAOSTATS, 2005). No Brasil, é considerada a terceira cultura olerícola de maior importância para a economia nacional, com uma produtividade média nacional de 17,5 t/ha (SOUZA & RESENDE, 2002). O consumo *per capita* de cebola no país fica em torno de 4,7 a 5 Kg por ano (BOITEUX & MELO, 2004).

A cebola, como as demais hortaliças, é um produto altamente perecível, o que determina importantes perdas pós-colheita se não forem observadas as devidas técnicas de produção, como ponto de colheita, adequada cura, eficiente sistema de armazenamento, cuidados no manuseio e no transporte e outros (MORETTI & DURIGAN, 2002). Todos estes fatores integrados são importantes e interferem na conservação e na qualidade final do produto, haja vista que os bulbos são estruturas vivas; mesmo depois de colhidos, continuam os seus processos fisiológicos (BOEING, 2002; BRECHT et al, 2007).

A qualidade de qualquer vegetal é um caráter complexo, resultante da interação dos fatores genéticos e ambientais. Na cebola está intimamente ligada à aparência externa, e propriedades físico-químicas, atributos pós-colheita que tornam os produtos agrícolas apreciados como alimentos (SOUZA et al, 1998). Os atributos, por sua vez, dependem do mercado de destino, como armazenamento, consumo *in natura* ou processamento mínimo.

A escolha da cultivar de cebolas que melhor se adapta ao consumo *in natura* ou processamento vai depender da peculiaridade de cada variedade no que diz respeito ao seu potencial de uso (BELITZ & GROSCH, 1988). Após serem processados, os produtos devem apresentar atributos de qualidade, mantendo o máximo de suas características nutritivas e sensoriais, como o frescor, aroma, sabor e cor (MELO et al, 2006).

Os produtos minimamente processados fazem parte de um segmento da indústria de alimentos que vem obtendo crescente participação no mercado de produtos frescos e servem como oportunidade interessante aos produtores de hortaliças (MORETTI, 2004). No Brasil, a utilização desses produtos ocorreu no final da década de 70 e seu consumo vem aumentando consideravelmente (MORETTI, 2007).

MORETTI (2001) definiu um produto minimamente processado como “qualquer fruta ou hortaliça, ou combinação dessas, que tenha sido fisicamente alterada, mas que permaneça no estado fresco”. O processamento mínimo inclui as operações de limpeza, lavagem, seleção, descascamento, corte, embalagem e armazenamento visando à obtenção de um produto fresco e saudável e que praticamente não necessita de subsequente preparo para ser consumido (MORETTI, 2004). Os estresses mecânicos causados pelo processamento aumentam a taxa de reações bioquímicas responsáveis pelas alterações na cor, sabor, textura e qualidade nutricional dos produtos minimamente processados (ROCHA et al, 2003).

A cebola é caracterizada por seus marcantes compostos sulfurados, os quais possuem aroma e sabor distintos (BREWSTER, 1994). O corte da cebola causa importantes reações bioquímicas nos tecidos, como o desenvolvimento do enxofre aromático volátil. Esses compostos são produzidos enzimaticamente pela hidrólise de precursores do sabor, pela ação da alinase. O ácido sulfênico *L*-propenil quando formado rearranja espontaneamente sua estrutura para formar o composto que induz o lacrimejamento (SCHWIMMER & WESTON, 1961).

A liberação dos compostos voláteis que irritam os olhos, provocando lacrimejamento quando as células do tecido sofrem ruptura, por corte ou maceração, torna o processo inconveniente. O processamento mínimo surge, portanto, como uma alternativa que facilita o manuseio de cebolas, visto que minimiza os inconvenientes da operação de descascamento e corte, permitindo que a cebola integre os mais variados produtos culinários (MIGUEL et al, 2004).

De fato, a cebola é uma hortaliça fonte de diversos fitonutrientes reconhecidos como componentes importantes na alimentação humana, e tem sido usada principalmente na prevenção e tratamento de diversas doenças incluindo câncer, doenças cardiovasculares, obesidade, hipercolesterolemia, diabetes tipo 2, hipertensão, catarata e distúrbios do sistema digestivo (LANZOTTI, 2006).

Essas ações estão relacionadas aos compostos organosulfurados e flavonóides encontrados nessa hortaliça. Esses compostos, nomeados recentemente como fitoquímicos,

são classificados como micronutrientes não-essenciais e podem contribuir com a homeostase humana, tendo um papel na manutenção da saúde (ZEISEL, 1999; HENRY, 1999).

A capacidade das frutas e hortaliças atuarem como promotores da saúde depende da forma como o alimento é consumido (*in natura* ou processado). Reconhece-se que antioxidantes presentes naturalmente nos alimentos podem sofrer expressivas mudanças como consequência do processamento mínimo (KAUR & KAPOOR, 2001).

Apesar da importância econômica da cebola e o seu consumo por todo o país. Existe uma lacuna na literatura consultada no que diz respeito à avaliação de materiais nacionais com potencialidade de uso na forma minimamente processada e como esse processo interfere nos atributos da qualidade e nos teores de compostos funcionais.

Desta forma, esse trabalho teve como objetivo caracterizar química e fisicamente cebolas minimamente processadas e armazenadas sob refrigeração por 15 dias.

6.2 MATERIAL E MÉTODOS

6.2.1 Material vegetal

Bulbos de cebolas (*Allium cepa* L.) das cultivares CNPH 6400 e Ótima foram colhidos em campos de produção experimental da Embrapa Hortaliças em Brasília-DF e levadas ao Laboratório de Pós-colheita onde foram selecionados e classificados. Bulbos que apresentavam danos mecânicos ou causados por insetos e doenças foram descartados. As cebolas foram colhidas no ano agrícola de 2005/2006.

6.2.2 Armazenamento

Os bulbos intactos de cebola foram armazenados em câmara fria, mantida à temperatura de 5 ± 1 °C e umidade relativa de $85 \pm 5\%$ durante 60 dias, separados em bandejas contendo aproximadamente 10 bulbos. O material foi processado logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento refrigerado.

6.2.3 Processamento mínimo

Os bulbos foram descascados por abrasão em máquina processadora (PCED, Siemsem Ltda), por 36 segundos em tambor revestido com lixa de 60 mesh. Bulbos

descascados foram processados como rodelas e fatiados na espessura de 5 ± 1 mm, em um processador de alimentos (Robot Coupe CL 50). As fatias de cebola foram enxaguadas em água potável, sanitizada em água clorada (150 ppm de cloro ativo) por 5 min e centrifugadas por 30 segundos a 800 g.

6.2.4 Embalagem e armazenamento

As cebolas minimamente processadas foram posteriormente acondicionadas em embalagens de tereftalato de polietileno, em porções de 90 g, armazenadas sob refrigeração por 15 dias.

6.2.5 Análises físicas e químicas

A cada três dias as cebolas minimamente processadas foram avaliadas quanto às seguintes variáveis.

6.2.5.1 Sólidos solúveis

O teor de sólidos solúveis foi determinado pela metodologia descrita por MORETTI et al (1998). Os resultados foram expressos em °Brix.

6.2.5.2 Acidez titulável

A acidez foi determinada pela metodologia descrita por MORETTI et al (1998).

6.2.5.3 Pungência

A análise da pungência foi realizada por meio da determinação do ácido pirúvico que foi estimado usando o reagente 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) pelo método descrito por SCHWIMMER & WESTON (1961), adaptado por ANTHON & BARRETT (2003).

6.2.6.4 Evolução do CO₂

Para monitoramento do CO₂ foi fixado em cada embalagem um septo de silicone através do qual foram coletadas amostras de 1 mL de gás do volume vazio do interior das

embalagens utilizando-se seringas hipodérmicas de 1 mL. As amostras foram injetadas no cromatógrafo a gás (C.G. LTDA, 3537-D). Os resultados foram expressos em % CO₂.

6.2.5.5 Fenólicos totais

O teor de fenólicos totais foi determinado de acordo com metodologia descrita por SINGLETON & ROSSI (1965), modificado por NUUTILA et al (2003), utilizando-se o reagente de Folin-Ciocalteu.

6.2.5.6 Teor de quercetina

A determinação da quercetina foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), segundo procedimento descrito por LOMBARD et al (2002), com modificações neste estudo.

6.2.5.7 Atividade antioxidante

A avaliação da atividade antioxidante foi realizada por meio de ensaio espectrofotométrico baseado na descoloração (oxidação) do β -caroteno induzida pelos produtos de degradação oxidativa de um ácido graxo (ácido linoléico), segundo procedimento descrito por ISMAIL et al (2004), com modificação no tempo de acordo ANDARWULAN et al (1999).

6.2.7 Análise estatística

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com 24 tratamentos arranjados em esquema fatorial 2 x 2 x 6 (2 cultivares, 2 períodos de armazenamento e 6 tempos de amostragem), com quatro repetições (n = 90 g). Os dados coletados foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas pelo teste de diferença mínima significativa ao nível de 5% de probabilidade.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Sólidos solúveis

A perda do teor de sólidos solúveis das cebolas minimamente processadas foi observada em ambas as cultivares e períodos de avaliação, sendo mais severa naquelas submetidas ao processamento após sessenta dias de armazenamento refrigerado. No processamento realizado logo após a colheita, aos quinze dias de armazenamento, ambas as cebolas não apresentaram diferença significativa ao nível de 5%. Esse fato também ocorreu para as cebolas processadas após sessenta dias de armazenamento. Ao final do experimento, as cebolas CNPH 6400 e Óptima processadas após sessenta dias de armazenamento apresentaram redução superior do teor de sólidos solúveis de 56,5% e 51,5%, respectivamente, em relação às cebolas processadas logo após a colheita (Figura 23).

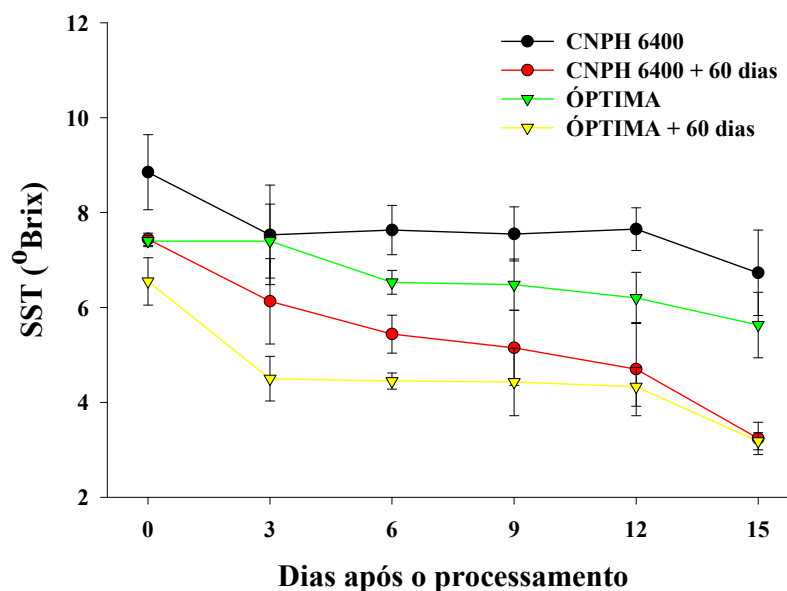


Figura 23 - Sólidos solúveis das cebolas CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento e armazenadas por 15 dias a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

Os resultados obtidos durante o armazenamento das cebolas minimamente processadas, estão de acordo com os encontrados por BEERLI et al (2004). Esses pesquisadores obtiveram teores que variaram de 6,2 a 6,9 °Brix em cebolas Baía Piriforme minimamente processadas armazenadas por 7 dias a 4 °C tratadas com diferentes sanificantes, os quais não alteraram significativamente os teores dessa variável em cebolas.

Da mesma forma, outros autores verificaram redução de sólidos solúveis em outras espécies minimamente processadas. Batatas “Ágata” minimamente processadas, embaladas sob diferentes atmosferas modificadas ativas de 10% CO₂, 2% O₂ e 88% N₂ e em 5% CO₂, 5% O₂ e 90% N₂, apresentaram redução do teor de sólidos solúveis submetidas a armazenamento por 9 dias a 5 °C (PINNELI et al, 2005). ROCHA et al (2003) observaram redução do teor de sólidos solúveis em batatas “Desirée” minimamente processadas e embaladas sob vácuo parcial após 7 dias de armazenamento a 6 °C.

A redução do teor de sólidos solúveis durante o armazenamento ocorre, provavelmente, devido ao consumo de substratos no metabolismo respiratório, sendo característica de reações catabólicas de senescência (BEERLI et al, 2004). O comportamento dos teores de sólidos solúveis no produto minimamente processado está relacionado aos estresses mecânicos submetido, provocando aumento na atividade metabólica dos tecidos e contribuindo para a degradação de componentes estruturais. Tais processos contribuem para a redução do teor de sólidos solúveis com o tempo para geração de energia (BARKER, 1968; ISHERWOOD, 1973; DEITING et al, 1998).

6.3.2 Acidez titulável

Verificou-se uma tendência de redução do teor de ácidos orgânicos nas cebolas minimamente processadas, durante todo o período experimental, independente do período de processamento. Houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre a cebola CNPH 6400 processada logo após a colheita, em relação às demais cebolas. O teor de ácidos orgânicos da cebola CNPH 6400 processada logo após a colheita era 1,9 vezes maior que a cebola Óptima submetida ao mesmo tratamento e, 1,6 e 2,2 vezes maior que as cebolas CNPH 6400 e Óptima processadas após sessenta dias de armazenamento, respectivamente. A cebola Óptima processada logo após a colheita apresentou consistentemente valores de ácidos orgânicos inferiores quando comparada à cebola CNPH 6400, independente do período do processamento. Cebolas CNPH 6400 e Óptima processadas logo após a colheita apresentaram redução de 24,9% e 25,4% da acidez titulável, respectivamente, no final do armazenamento. Já as cebolas CNPH 6400 e Óptima processadas após 60 dias de armazenamento apresentaram redução de 35% e 23,6% da acidez titulável, respectivamente (Figura 24).

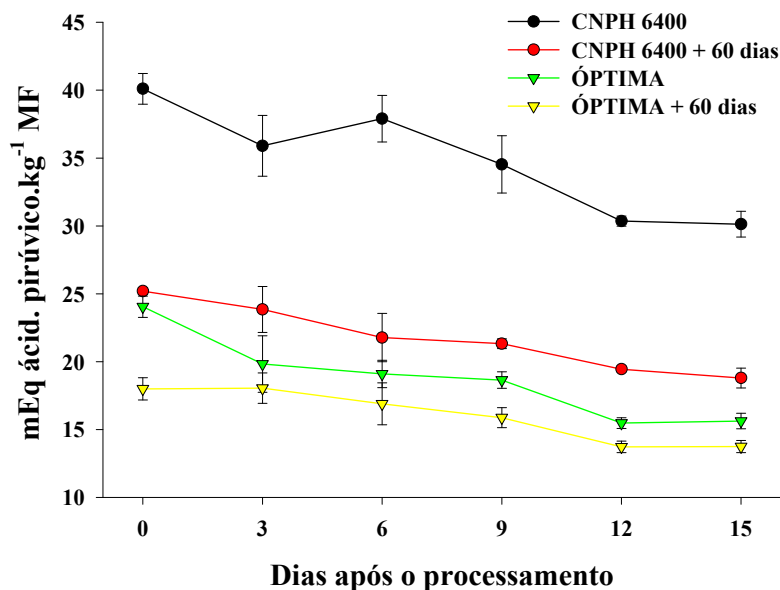


Figura 24 - Acidez titulável das cebolas CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento e armazenadas por 15 dias a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

De acordo com BEERLI et al (2004), a redução do teor de ácidos orgânicos ocorre normalmente em hortaliças e faz parte do processo de senescência, sendo ocasionada pela possível perda de ácidos orgânicos em virtude da drenagem do líquido celular e volatilização dos ácidos presentes na cebola, principalmente o ácido pirúvico. O estresse mecânico está associado à elevação do pH e conseqüente redução no teor de ácidos orgânicos. MORETTI et al (1998) verificaram que tomates que não sofreram estresse mecânico possuíam maior teor de ácidos orgânicos. Acredita-se que a redução da acidez titulável em produtos minimamente processados seja uma conseqüência do metabolismo normal do CO₂ ou uma resposta do tecido ao neutralizar a acidez gerada pelo CO₂ (KADER, 1985). De acordo com FISCHER & BENNETT (1991), tal redução que ocorre durante o armazenamento de hortaliças minimamente processadas, pode ter como causas os processos metabólicos associados ao amadurecimento e à senescência, ou ainda, à perda de água. O amadurecimento e a senescência estão correlacionados com mudanças na textura e amaciamento da polpa, desestruturação celular e aumento da presença de exsudados celulares.

BEERLI et al (2004) verificaram que o atributo acidez titulável em cebola Baia Piriforme minimamente processada, independente da utilização ou não dos sanificantes (H₂O₂ 2%, 4% e 6%, NaDCC 50 ppm e 100 ppm), reduziu quando as fatias de cebola foram

armazenadas por 7 dias a 4 °C.

MATTOS (2005) verificou que o teor de ácidos orgânicos da alface minimamente processada como folha inteira foi sistematicamente maior do que as tiras a 5 mm durante o armazenamento a 5 °C por 14 dias, sendo que foi verificada uma redução da acidez titulável em ambos tratamentos. No último dia de armazenamento, verificou-se que a acidez titulável da alface inteira, armazenada em embalagem de polietileno de baixa densidade, era cerca de 42% maior do que o material processado a 5 mm e armazenado na mesma embalagem. De maneira similar, observou-se que o teor de ácidos orgânicos na alface processada como folha inteira era ao redor de 35% maior do que das folhas minimamente processadas a 5 mm, quando se avaliou o material embalado em polipropileno. Acredita-se que o menor teor de ácidos orgânicos observado no material processado a 5 mm, em ambas as embalagens, esteja relacionado com a maior atividade metabólica do tecido que sofreu maior estresse mecânico por ocasião do corte. Como os ácidos orgânicos também são substratos utilizados na atividade respiratória, o tecido que sofreu maior estresse mecânico (corte a 5 mm) apresentou menor teor ao final do período experimental.

6.3.3 Pungência

Observou-se que as cebolas minimamente processadas após 60 dias do armazenamento, apresentaram sistematicamente maior pungência em relação às cebolas processadas logo após a colheita. Verificou-se também que ao final do experimento, a pungência das cebolas processadas CNPH 6400 e Óptima logo após a colheita foi 3 e 2,8 vezes maior que no início do experimento, respectivamente. No início, 12º dia e final do armazenamento sob refrigeração, o atributo pungência nas cebolas avaliadas não sofreu alteração significativa ao nível de 5% nas cebolas minimamente processadas logo após a colheita. A cebola processada CNPH 6400 logo após a colheita não diferiu significativamente da cebola processada Óptima após 60 dias de armazenamento no 12º dia do experimento. Demais amostras avaliadas não sofreram alteração significativa durante o armazenamento de 15 dias (Figura 25).

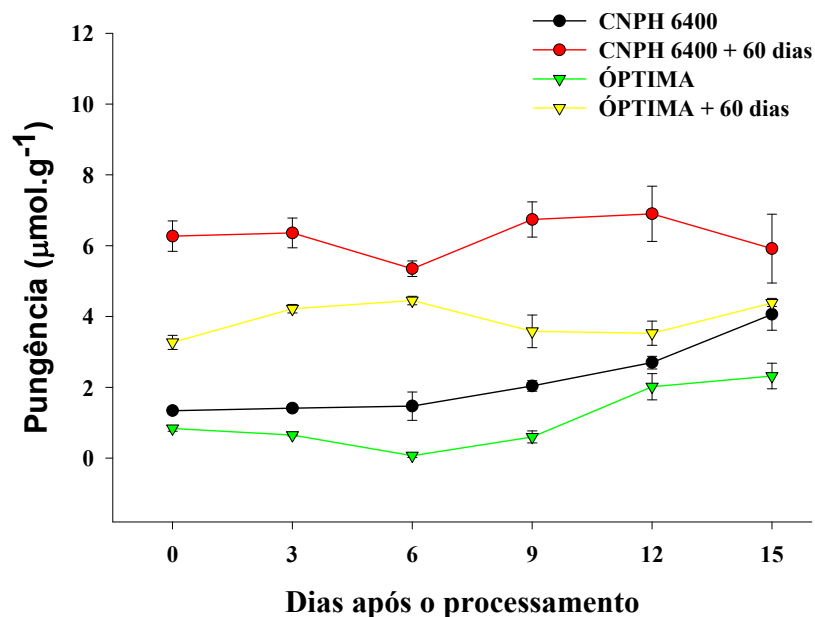


Figura 25 - Pungência das cebolas CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento e armazenadas por 15 dias a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

De acordo com DHUMAL et al (2007), a doçura da cebola é um equilíbrio entre os açúcares e a pungência. As cebolas são classificadas como pungência baixa/doce (0 - 3 µmol ác. pirúvico.g⁻¹), pungência média (3 - 7 µmol ác. pirúvico.g⁻¹) e pungência alta (> 7 µmol ác. pirúvico.g⁻¹). Durante o armazenamento por 15 dias sob refrigeração as cebolas minimamente processadas logo após a colheita apresentaram pungência baixa com exceção da cebola CNPH 6400 que ao final do experimento demonstrou pungência média. Já as cebolas processadas após 60 dias de armazenamento demonstraram pungência média durante todo o experimento. SCHÜNEMANN et al (2006) analisaram vários genótipos de cebolas frescas quanto a pungência química e sensorial. Observaram que a CNPH 6400 chata apresentou classificação média (6,3 µmol ác. pirúvico.g⁻¹).

Os resultados obtidos no presente trabalho para a elevação da pungência durante o armazenamento estão de acordo com os dados observados por BACON et al (1999), para as cultivares de cebola Hysam e Grano de Oro armazenadas a 0 °C, UDDIN & MACTAVISH (2003) e por KOPSELL et al (1999), que verificaram o mesmo comportamento em diversas cultivares de cebolas minimamente processadas armazenadas a 5 °C por períodos variados.

Tal fato demonstra que o comportamento da pungência em cebolas minimamente processadas sob armazenamento refrigerado é dependente da cultivar em análise.

De acordo com BACON et al (1999), na família *Alliaceae*, a maioria do enxofre é armazenado na forma de derivados de aminoácidos não-protéicos. Esse enxofre é obtido do solo pelas raízes como sulfato (SO_4^{-2}) e portanto, após a colheita, nenhum aumento adicional ocorre. O aumento observado nos níveis do conteúdo de precursores sulfúricos durante o armazenamento deve, portanto, ser resultado de um rearranjo do enxofre total no interior do bulbo da cebola para formar o precursor do l-propenil-*L*-cisteína sulfóxido, que é liberado quando os bulbos de cebola são submetidos a injúrias como corte ou maceração, formando o agente lacrimatório. O que pode justificar a pungência superior nas cebolas processadas após 60 dias de armazenamento quando comparadas com cebolas processadas imediatamente pós-colheita.

6.3.4 Evolução do CO_2

Observou-se que as cebolas processadas em forma de fatias (5 mm) CNPH 6400 e Óptima logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento, condicionadas em embalagens herméticas de tereftalato de polietileno, apresentaram aumento no acúmulo de CO_2 ao longo dos 12 dias de armazenamento a 5 °C e 85 ± 5% UR. Tal fenômeno ocorreu até o final do experimento nas cebolas processadas imediatamente pós-colheita, enquanto que nas cebolas processadas após 60 dias de armazenamento este fenômeno reduziu entre o 12º e 15 dias do armazenamento sob refrigeração. Verificou-se ainda que, as cebolas minimamente processadas logo após a colheita não sofreram alterações significativas ao nível de 5% no início, 3º, 6º e 9º dias do experimento. As cebolas processadas após 60 dias de armazenamento também não apresentaram diferença significativa no 3º dia e ao final do armazenamento sob refrigeração. Para os demais tratamentos não ocorreu diferença significativa ($p < 0,05$).

Durante todo o experimento as cebolas minimamente processadas após 60 dias de armazenamento apresentaram sistematicamente acentuada evolução de CO_2 em relação às processadas imediatamente pós-colheita. Sendo que a CNPH 6400 processada na forma de fatias (5 mm) após 60 dias de armazenamento apresentou, 2,6 vezes maior evolução de CO_2 que a Óptima processada no mesmo período. Já em relação às cebolas CNPH 6400 e Óptima processadas logo após a colheita, a cebola CNPH 6400 minimamente processada após 60 dias

de armazenamento apresentou, 7,2 e 6,7 vezes superior para a variável fisiológica em questão, respectivamente (Figura 26).

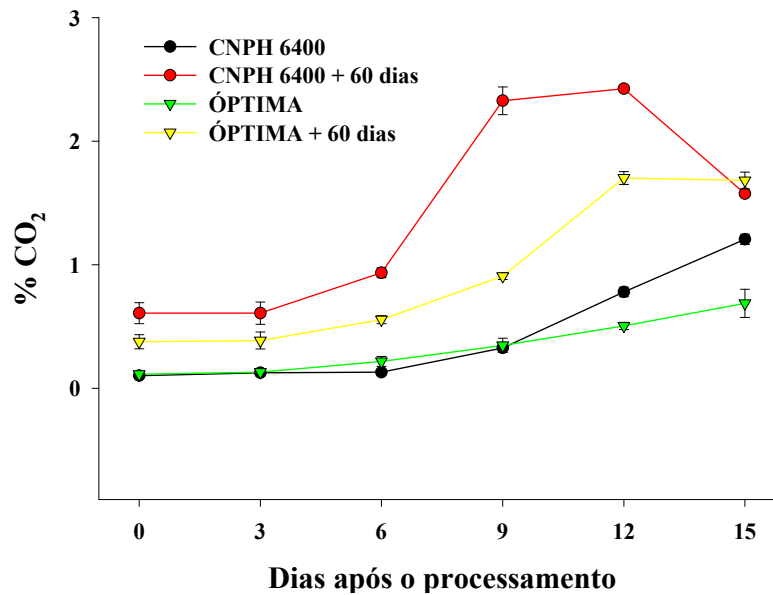


Figura 26 - % CO₂ das cebolas CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento e armazenadas por 15 dias a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

A respiração vegetal consiste na oxidação de açúcares e ácidos orgânicos para obtenção de energia, que produz como resíduos CO₂ e água (PORTE & MAIA, 2001). O controle da respiração incluindo a modificação da atmosfera circundante, normalmente referido como Atmosfera Modificada (AM), é recomendado como forma de inibir a razão adequando-se a quantidade de CO₂ liberado em função da queima de O₂, inibindo-se, assim o amadurecimento que fomenta o crescimento microbiano (MAISTRO, 2001). EXAMA et al (1993) observaram que uma atmosfera modificada é naturalmente criada em uma embalagem selada, como resultado direto do balanço entre o O₂ absorvido e a produção de CO₂. A magnitude do incremento do CO₂ e da redução de O₂ depende da permeabilidade dos gases da embalagem utilizada.

Diversos trabalhos publicados na literatura mundial demonstraram a relação entre o estresse mecânico sofrido pelo material minimamente processado e a elevação na evolução de CO₂. BRECHT (1995) observou que com o aumento na área da exposição dos tecidos injuriados, a atividade respiratória aumenta várias vezes. Esse autor observou que em comparação com o produto inteiro, a atividade respiratória aumentou 1,2 vezes em chicória

cortada, 2 vezes em alface cortada e até 7 vezes em cenoura ralada. ARRUDA et al (2003) verificaram que melão minimamente processado apresentava maior atividade respiratória quando comparado com o produto inteiro. VITTI et al (2004) observaram que beterraba minimamente processada na forma de tiras apresentava evolução de CO₂ que era significativamente maior do que o produto inteiro. ALMEIDA (2005) verificaram que a injúria causada pelo processamento mínimo provocou elevação da evolução de CO₂ em batatas minimamente processadas na forma de palito. Da mesma forma, esses autores observaram que os tubérculos armazenados a 5°C apresentaram menor evolução de CO₂ quando comparados com o material armazenado a 15 °C. MATTOS (2005) estudando alface minimamente processada, pode observar que ocorreu maior taxa respiratória na alface processada na forma de tiras a 5 mm do que a folha inteira, constatando-se então que quanto mais agressivo é o processamento, maior é o metabolismo respiratório.

6.3.5 Fenólicos totais

Observou-se que os teores de fenólicos nos extratos das cebolas minimamente processadas variaram diferentemente conforme o período de análise durante o armazenamento por 15 dias sob refrigeração. As cebolas processadas pós-colheita até o 3º dia do experimento apresentaram redução dos compostos fenólicos em 41,6% para a CNPH 6400 e 42,6% para a Óptima. Após o 3º dia até o final do armazenamento, apresentaram sistematicamente aumento do teor de fenólico total em 3,7 vezes maior para a CNPH 6400 e 5 vezes superior para a Óptima.

Ao início do experimento as cebolas minimamente processadas, independente do período de avaliação, tiveram diferenças significativas entre si ao nível de 5%. Observou-se ainda que as cebolas processadas logo após a colheita obtiveram conteúdos de fenólicos totais superiores em relação às cebolas processadas após 60 dias de armazenamento sob refrigeração. No decorrer do experimento, a cebola processada Óptima pós-colheita apresentou semelhança no 3º e 6º dias dos teores de fenólicos quando comparada com a cebola processada Óptima após 60 dias de armazenamento. Ao final do experimento as cebolas processadas logo após a colheita não apresentaram diferença significativa ao nível de 5%, como também as cebolas processadas após 60 dias de armazenamento.

Ao contrário, as cebolas processadas após 60 dias de armazenamento apresentaram aumento do teor de fenólicos totais até o 9º dia do experimento de 4,8 vezes para a CNPH

6400 e 4,6 vezes para a Óptima. Após este período até o final do armazenamento a cebola minimamente processada CNPH 6400 apresentou redução brusca de 35,2% no conteúdo de fenólicos. Já a Óptima manteve praticamente constante os valores de fenólicos totais até os 15º dia do armazenamento sob refrigeração (Figura 27).

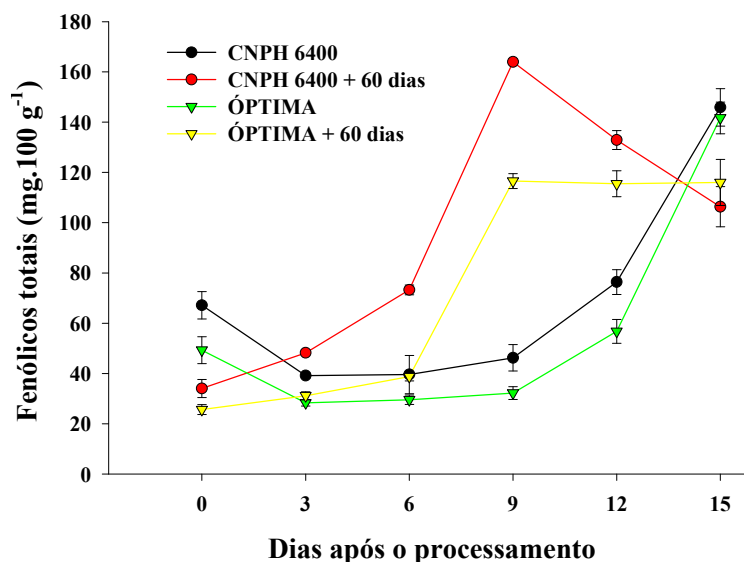


Figura 27 - Teores de fenólicos totais mg.100 g⁻¹ em equivalente de ácido gálico das cebolas CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento e armazenadas por 15 dias a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

De acordo com CHEUNG et al (2003), a atividade antioxidante de frutas e hortaliças parece estar correlacionada à quantidade de compostos fenólicos. RIOS & PENTEADO (2003) acreditam que a diferença de resultados pode-se justificar pelas diferentes condições climáticas, solo, variedade botânica, técnicas de manuseio e armazenamento pós-colheita, que podem influenciar a composição química dos alimentos. O que justifica valores superiores de compostos fenólicos totais pelas cebolas processadas logo após a colheita.

Muitas frutas e hortaliças adaptaram mecanismos de defesa na forma de fitoalexinas com o intuito de conferir barreiras químicas e físicas como resposta a condições de estresse. Esses compostos são classificados como metabólitos secundários e usualmente consistem de proteínas e compostos fenólicos de baixa massa molar. As plantas podem sintetizar um complexo grupo desses compostos tanto na pré- quanto na pós-colheita, em resposta a estresses, cicatrização, exposição ao etileno ou ataque de microorganismos e de doenças (BABIC et al, 1993a,b; DIXON & PAIVA, 1995; TOIVONEN, 1997).

Acredita-se que a diminuição dos teores de fenólicos totais do início até o 3º dia do armazenamento das cebolas minimamente processadas logo após a colheita, tenha ocorrido devido à formação da lignina para cicatrização do tecido vegetal das cebolas, como também oxidação dos compostos fenólicos gerando o escurecimento da hortaliça. Já o aumento a partir do 3º dia até o 15º dia do experimento, pode ser explicado pela indução da biossíntese de compostos fenólicos com intuito de formar defesa contra o estresse causado no processamento, além do ataque de microorganismos durante o armazenamento. Já as cebolas processadas após 60 dias de armazenamento, como apresentam menor teor de fenólicos totais devido ao tratamento submetido, pode-se justificar a necessidade da biossíntese rápida de compostos fenólicos para defesa contra a injúria no tecido vegetal, necessidade de cicatrização e ataque de microorganismos. A redução dos compostos fenólicos das cebolas processadas após 60 dias de armazenamento no 9º dia até o final do experimento pode ser justificado com intensa oxidação dos compostos fenólicos nas mesmas, acarretando escurecimento e “apodrecimento” superior àquelas processadas logo após a colheita.

Os compostos fenólicos são originados a partir do metabolismo secundário das plantas. Inúmeros metabólitos secundários agem como fungicidas e antibióticos, protegendo as plantas contra o ataque de fungos e bactérias (VICKERY & VICKERY, 1981). Desse modo, pode-se inferir que os alimentos orgânicos possam apresentar maior teor de compostos fenólicos devido à possível incidência de pragas e patógenos no método de cultivo orgânico, no qual não são utilizados pesticidas. Esta maior incidência pode causar algum tipo de estresse e, assim, provocar um aumento na produção de compostos fenólicos pelas plantas, com o objetivo de aumentar suas defesas naturais. O que ocorre no processamento mínimo dos vegetais em geral.

Acredita-se que o aumento do conteúdo de fenólicos totais nas cebolas minimamente processadas analisadas neste experimento tenha sido devido ao estresse promovido pelo processamento, devido à sua importância na proteção das plantas contra fatores ambientais e bióticos adversos. De acordo com MORETTI (2007) as primeiras respostas fisiológicas ao estresse, causado pelo processamento mínimo no vegetal, são aumentos transientes na evolução do etileno e elevação na atividade respiratória, que podem estar interligados com a indução do metabolismo de compostos fenólicos e com o processo de cicatrização do tecido.

Vários estudos têm relatado a perda, biossíntese e conversão metabólica de compostos fenólicos após estresse fisiológico decorrente do processamento mínimo. Derivados dos ácidos hidroxicinâmico e hidroxibenzóico foram significativamente alterados

em batatas irradiadas (RAMAMURTHY et al, 1992) e em cenouras raladas (BABIC et al, 1993a,b) como os compostos fenólicos alcançando concentração máxima logo após a ocorrência do estresse, seguida de redução após o armazenamento. Tais perdas podem ser resultado de alterações metabólicas ou de reações de condensação enzimática ou não-enzimática.

Enzimaticamente regulados pela fitoalexina (HOWARD et al, 1994; LOPEZ-GALVEZ et al, 1996b; SALTVEIT, 2000), rápida acumulação de compostos fenólicos como os ácidos clorogênico, isoclorogênico, caféico e hidroxibenzóico podem ocorrer. Embora esses compostos sejam conhecidos como eficientes antioxidantes, seus efeitos na qualidade nutricional como um todo são desconhecidos e sua elevação é geralmente indesejável, uma vez que vários são excelentes substratos para enzimas oxidativas. Todavia, a determinação dos benefícios da síntese “de novo” de compostos fenólicos como resultado do estresse sofrido pelos tecidos pode ser um importante fator de proteção para outros fitonutrientes contra reações oxidativas.

6.3.6 Teor de quercetina

Os extratos das cebolas CNPH 6400 e Óptima apresentaram conteúdo de quercetina variáveis durante o armazenamento de 15 dias sob refrigeração. Observou-se que a cebola processada Óptima logo após a colheita reduziu ao final do experimento seu conteúdo de quercetina para 0,8 vezes menores que no início do armazenamento. As cebolas minimamente processadas CNPH 6400 e Óptima após 60 dias de armazenamento apresentaram aumento do teor de quercetina no final do experimento de 20,5 e 14,8 vezes maiores, respectivamente. Já a cebola processada CNPH 6400 logo após a colheita apresentou teor 3 vezes maior. Observou-se que não houve diferença significativa ao nível de 5% durante todo o experimento entre as cebolas minimamente processadas, com exceção do 12º dia onde a cebola processada CNPH 6400 após 60 dias de armazenamento foi diferente estatisticamente das demais cebolas e no 15º dia que a mesma se diferenciou apenas da cebola processada Óptima logo após a colheita.

Os teores de quercetina variaram ao longo do experimento, nas cebolas minimamente processadas logo após a colheita como a CNPH 6400 entre 1822,0 a 354,3 mg.kg⁻¹ e na Óptima entre 513,8 a 126,0 mg.kg⁻¹. Já nas cebolas processadas após 60 dias do armazenamento apresentaram variações expressiva dos teores de quercetina como na CNPH 6400 entre 3625,9 a 259,1 mg.kg⁻¹ e na Óptima 1906,1 a 128,8 mg.kg⁻¹. Ao final do

experimento o conteúdo de quercetina na cebola minimamente processada CNPH 6400 após 60 dias de armazenamento era sistematicamente maior em relação às demais cebolas processadas (Figura 28).

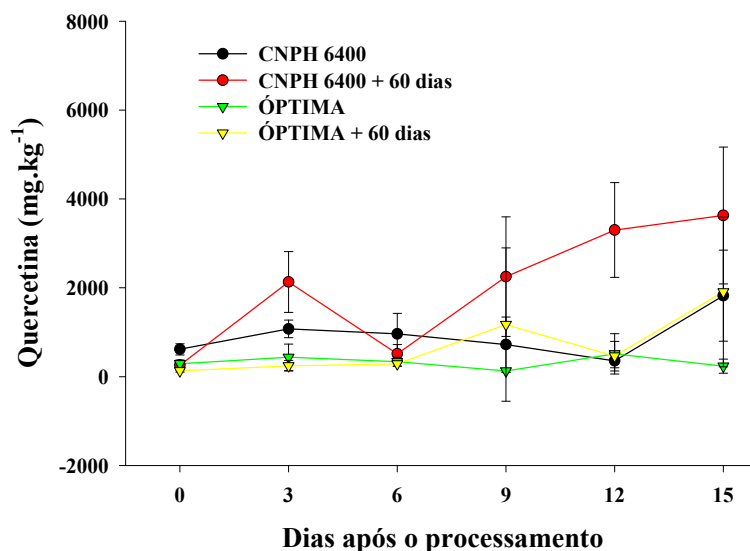


Figura 28 - Teores de quercetina das cebolas CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento e armazenadas por 15 dias a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

Além dos compostos organosulfurados que conferem atividade antioxidante a cebola, também há a presença dos compostos fenólicos nesta especiaria, dentre eles os flavonóides quercetina, miricetina e canferol (BILYK & SAPERS, 1986; LANZOTTI, 2006).

Os resultados encontrados nas cebolas minimamente processadas durante os 15 dias de armazenamento sob refrigeração neste estudo estão de acordo com vários estudos. NUUTILA et al (2002) compararam métodos para hidrólises de flavonóides e ácidos fenólicos de cebola vermelha e espinafre por análise em CLAE. Observaram teores de quercetina em amostras de cebola vermelha liofilizada de $1449,0 \pm 5,2$ mg.kg⁻¹ e cebola vermelha fresca de $348,0 \pm 1,2$ mg.kg⁻¹. LOMBARD et al (2002) quantificaram flavonóides em diferentes cebolas por espectrofotometria e análise em CLAE. Verificaram por espectrofotometria nas cvs. frescas Tamare, Predator, Rio Rita, RNX 10968 e cebola vermelha, concentrações de quercetina de 296,8; 318,0; 437,9; 525,1 e 574,9 mg.kg⁻¹, respectivamente. Já por análise em CLAE encontraram concentrações de quercetina de 253,6; 278,2; 399,0; 481,0 e 513,3 mg.kg⁻¹, respectivamente de acordo com as cultivares estudadas. De acordo com HOLLMAN & ARTS (2000) cebola é um das hortaliças mais rica em

quercetina ($300,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ de massa fresca) comparada com a couve ($100,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ de massa fresca) e brócolis ($30,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ de massa fresca). NUUTILA et al (2003) compararam a atividade antioxidante em extratos de cebola e alho pela inibição da oxidação lipídica e seqüestro do radical livre. Observaram que os flavonóides mais encontrados na hidrólise das amostras liofilizadas foram a quercetina e o canferol, obtendo concentrações de quercetina em cebola vermelha de $1926,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ e cebolas amarelas de $1080,0 \text{ mg.kg}^{-1}$. As cebolas vermelhas apresentam quantidades maiores de quercetina do que as amarelas e estas possuem quantidades maiores do que os bulbos brancos (BILYK et al 1984; TRAMMELL & PETERSON, 1976; PATIL & PIKE, 1995). Observou-se neste experimento que as cebolas vermelhas, independente da época do processamento, quando comparadas às amarelas apresentaram conteúdos de quercetina maiores durante o experimento.

Em cebola, o conteúdo de quercetina nas peles secas externas é significativamente mais alto do que nas partes internas comestíveis. Quercetina aglicona está quase ausente na parte comestível da cebola, onde se encontra maior conteúdo de quercetina ligada a moléculas de glicose (monoglicosídica e diglicosídica), porém os níveis de glicosídeos de quercetina nas peles secas externas são menores que 10% dos níveis nas camadas interiores comestíveis (TAKAHAMA & HIROTA, 2000).

A grande perda de flavonóides acontece durante o pré-processamento, quando a cebola é descascada, aparada e cortada. Devido às camadas externas da cebola ricas em flavonóides serem descartadas (EWALD et al, 1999). Por exemplo, depois do descascamento convencional, a porção comestível de cebolas vermelhas contém 79% do conteúdo total de quercetina monoglicona e só 27% de antocianinas, devido à distribuição de flavonóides nas camadas diferentes dos bulbos (GENNARO et al, 2002). Mais adiante mudança em pedaços menores não afeta o conteúdo de qualquer quercetina diglicosídica ou monoglicosídica (MAKRIS & ROSSITER, 2001). Paralelamente a este fato, uma das primeiras respostas fisiológicas ao estresse acarretado pelo processamento mínimo é a indução do metabolismo de compostos fenólicos, explicando assim valores expressivos do conteúdo de quercetina principalmente entre os 3º, 6º e 9º dias do armazenamento sob refrigeração pra todas as cebolas processadas, independente do período de avaliação.

6.3.7 Atividade antioxidante

Observou-se que a atividade antioxidante proporcionada pelos extratos das cebolas processadas CNPH 6400 e Óptima logo após a colheita e da cebola processada Óptima após 60 dias de armazenamento, sistematicamente aumentou, respectivamente em 1,8; 1,5 e 2,3 vezes até o 6º dia do experimento. Já a cebola CNPH 6400 minimamente processada após 60 dias de armazenamento apresentou atividade antioxidante 2,5 vezes maior até o 9º dia do armazenamento em relação ao início do experimento. A partir do 9º dia até o final do armazenamento sob refrigeração houve diminuição da atividade antioxidante em todas as amostras estudadas. Entre os resultados médios obtidos da porcentagem da atividade antioxidante, não houve diferença significativa ao nível de 5% entre as amostras estudadas durante o armazenamento refrigerado. Evidenciou-se que a ação antioxidante exibida pela cebola minimamente processada CNPH 6400 e Óptima logo após a colheita foram semelhantes estatisticamente ($p \leq 0,05$) ao antioxidante sintético BHT durante o 3º e 6º dias do experimento. Já as cebolas processadas CNPH 6400 e Óptima após 60 dias de armazenamento, sofreram diferenças estatísticas ao nível de 5% em relação ao antioxidante BHT durante o armazenamento sob refrigeração, com exceção no 9º dia de armazenamento para a cebola CNPH 6400 processada após 60 dias de armazenamento (Figura 29).

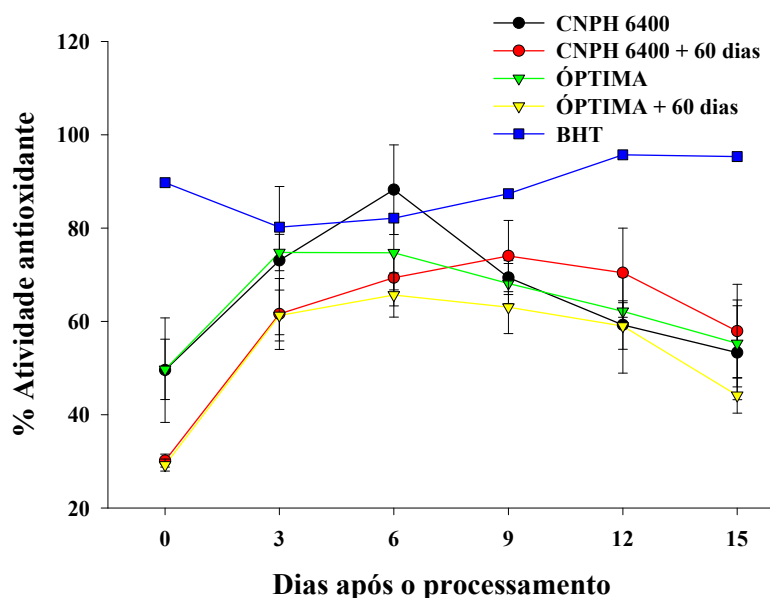


Figura 29 - % Atividade antioxidante das cebolas CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento e armazenadas por 15 dias a 5 °C e do antioxidante BHT. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

Em função do percentual de atividade antioxidante exibido, as cebolas minimamente processadas foram classificadas no início do armazenamento como de baixa ação antioxidante (< 60%), após o 3º e até 9º dias foram classificadas entre de média (60 - 70%) e alta (> 70%) ação antioxidante. Evidenciou-se, portanto, que a presença do extrato etanólico das cebolas estudadas, contendo fitoquímicos antioxidantes, reduziu, em graus diferentes, o descoramento do β -caroteno durante o armazenamento refrigerado.

Utilizando a oxidação acoplada do β -caroteno e ácido linoléico para avaliar a capacidade antioxidante de hortaliças, KAUR & KAPOOR (2002) consideraram elevada a ação antioxidante do extrato etanólico do tomate, uma vez que atingiu um percentual de inibição da oxidação superior a 70%. Nesse mesmo ensaio, a ação antioxidante do extrato etanólico do repolho, variedade capitata, cenoura e batata foi considerada moderada (60 - 70% de inibição), enquanto que a do extrato de cebola, pepino, couve-flor foi baixa (< 60%). MELO et al (2006), utilizando o sistema do β -caroteno e ácido linoléico para avaliar a capacidade antioxidante de hortaliças, observaram que a cebola branca apresentou moderada ação antioxidante (60 - 70%) e cebola roxa com fraca ação antioxidante (< 60%), mesmo a cebola roxa apresentando conteúdo de fenólicos totais superior a cebola branca. Evidenciou-se, portanto, que a intensidade da atividade antioxidante das cebolas deste estudo é semelhante aos resultados relatados por outros pesquisadores quando avaliam frutas e hortaliças intactas. Importante lembrar ainda, que devido a existir poucos estudos no sentido de verificar a atividade antioxidante de hortaliças minimamente processadas principalmente em cebolas, não se tem uma comparação concreta quanto à metodologia empregada.

De acordo com MELO et al (2006) vários fatores relacionados ao cultivo da hortaliça, a exemplo das condições climáticas e edáficas, armazenamento, processamento, além das características genéticas da planta, influenciam o perfil de compostos fenólicos das hortaliças e, conseqüentemente, a sua ação antioxidante.

De acordo com KOLEVA et al (2002), a oxidação lipídica é um complexo processo em cadeia, no qual estão envolvidos vários tipos de radicais livres de diferentes reatividades, e a ação antioxidante de um composto bioativo depende do substrato lipídico, da sua solubilidade e do seu mecanismo de ação. Assim, em ensaios que contém lipídios como substrato oxidável, a exemplo da oxidação acoplada β -caroteno/ácido linoléico, o papel protetor do antioxidante depende de sua solubilidade que determina sua distribuição na fase do sistema, incluindo localização e orientação. Além disso, a complexa composição dos extratos de vegetais pode provocar interações sinérgicas ou antagônicas entre os compostos

presentes, podendo, também, afetar sua partição nas fases do meio e, conseqüentemente, sua ação antioxidante. Ainda, segundo KOLEVA et al (2002), o exato mecanismo do antioxidante no sistema β -caroteno/ácido linoléico é difícil de ser explicado, especialmente ao testar a ação de matrizes complexas, como os extratos de vegetais.

Observou-se uma forte relação entre os teores de fenólicos totais e a atividade antioxidante para a cebola CNPH 6400 processada após 60 dias de armazenamento durante todo o experimento. Entretanto, para as demais cebolas processadas não foi verificado uma relação consistente durante todo o experimento, independente do período de análise (Figura 30).

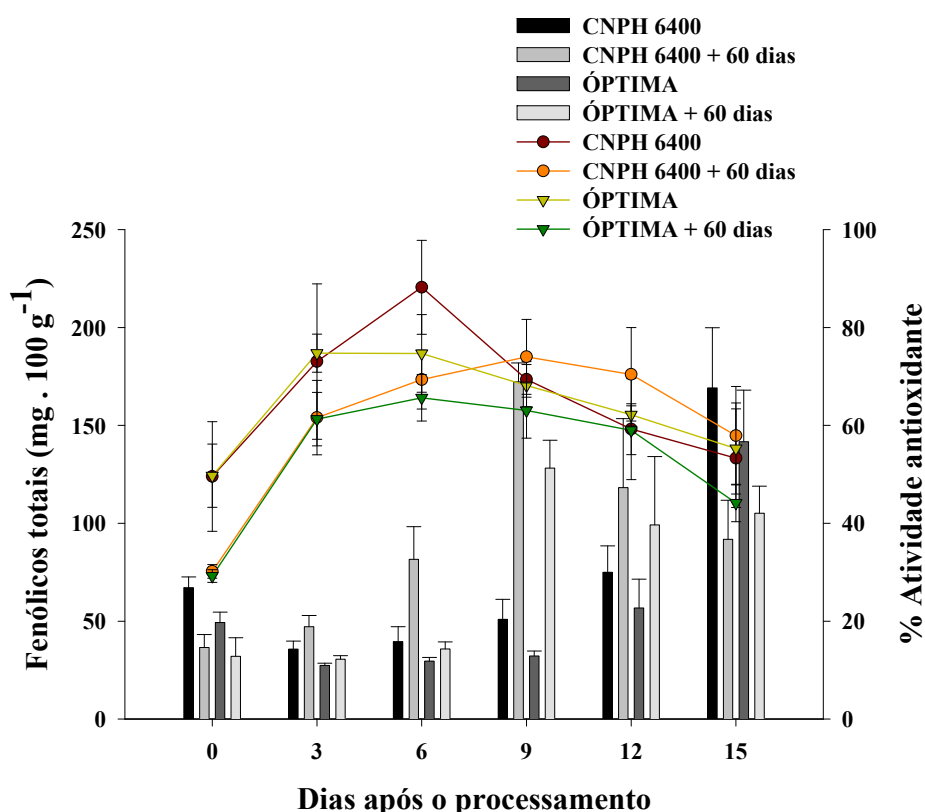


Figura 30 - Relação entre o teor de fenólicos totais e a atividade antioxidante dos extratos etanólicos das cebolas CNPH 6400 e Óptima minimamente processadas logo após a colheita e após 60 dias de armazenamento e armazenadas por 15 dias a 5 °C. Barras verticais representam o desvio padrão da média. Embrapa Hortaliças, Brasília (DF), 2007.

Vários autores têm demonstrado de forma conclusiva que existe uma forte relação positiva entre o teor de fenólicos totais e a atividade antioxidante de frutas e hortaliças (ABIDILLE et al, 2005; KAUR & KAPOOR, 2002; VELIOGLU et al, 1998; VINSON et al, 1998), enquanto que outros autores não têm evidenciado esta correlação (ISMAIL et al, 2004;

KAHKONEN et al, 1999). A composição química e a estrutura química do componente ativo do extrato são fatores importantes que influenciam a eficácia do antioxidante natural. A posição e o número de hidroxilas presentes na molécula dos fenólicos é um fator relevante para esta atividade. Acredita-se que a orto-dihidroxilação contribui marcadamente para a atividade antioxidante do composto (SHAHIDI et al, 1992). Assim, a atividade antioxidante de um extrato vegetal não pode ser explicada apenas com base em seu teor de fenólicos totais, a caracterização da estrutura do composto ativo, também, é necessária (HEINONEN et al, 1998), podendo ser explicada também pelo teor de compostos organosulfurados das hortaliças, o que pode explicar aumento da atividade antioxidante das cebolas processadas logo após a colheita até o 6º dia de armazenamento, sendo que apresentou redução dos compostos fenólicos neste mesmo período. Já o aumento da atividade antioxidante até o 9º dia para o extrato da cebola minimamente processada da CNPH 6400 após 60 dias de armazenamento, pode ser justificado através da necessidade aumentada de biossíntese de compostos fenólicos com o intuito de defesa contra a injúria do processamento e ao ataque de microorganismos, deste tipo de cultivar. A diminuição da atividade antioxidante para todas as cebolas processadas após o 9º dia de armazenamento pode ser justificado com a oxidação de compostos fenólicos conseqüentemente causando escurecimento e deteriorização das cebolas.

Mudanças oxidativas como o escurecimento da cebola durante o processamento, resultam no desenvolvimento de propriedades sensoriais distintas e desejáveis. Reciprocamente, a reação de escurecimento enzimático dos compostos fenólicos (catalisadas pela polifenol oxidase) e reações de escurecimento não enzimático são responsáveis pela formação de coloração, aroma e sabor indesejáveis em frutas e hortaliças (HO et al, 1992; SHAHIDI & NACSK, 1995).

6.4 CONCLUSÕES

Conclui-se no experimento realizado com cebolas minimamente processadas que, independente do período de avaliação, houve alterações significativas nas características químicas e físicas e no teor de compostos funcionais das cultivares analisadas. Houve aumento da atividade metabólica de ambas as cebolas processadas demonstrado pelo acúmulo de CO₂ durante o armazenamento. O estresse causado pelo processamento mínimo ativou o metabolismo secundário do tecido vegetal, induzindo aumento nos teores de quercetina das

cebolas, independente do período de avaliação. Como consequência, verificou-se elevação da atividade antioxidante para as cebolas a qual, no entanto, foi transiente.

É de extrema importância mais estudos que levem em consideração o entendimento minucioso da fisiologia da cebola minimamente processada para a manutenção da integridade com vistas à melhoria da qualidade e do valor nutricional dessa hortaliça que apresenta relevante importância sócio-econômica e nutricional.

6.6 AGRADECIMENTOS

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo apoio financeiro. Aos Drs. Valter Rodrigues Oliveira e Nuno Rodrigo Madeira, pela disponibilidade e apoio no fornecimento das cebolas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLA, D.S.P. **Antioxidantes: conceitos básicos e perspectivas terapêuticas**. ARS Curandi, 26: 141-64, 1993.

ABDALLA, D.S.P. Estresse oxidativo e alimentação. In: Tirapegui J (ed) **Nutrição: Fundamentos e aspectos atuais**. São Paulo; Atheneu, 179-200, 2000.

ABIDILLE et al. Antioxidant activity of the extracts from *Dillenia indica* fruits. **Food Chem.**, v. 90, n.4, p. 891-896, 2005.

ALMEIDA, G.S. Qualidade de batatas palito minimamente processadas. 2005. 130f. Dissertação (mestre em Ciências dos Alimentos) - Universidade de Lavras, Lavras.

AMARAL, L.F.A.L. et al. Antioxidantes em Alimentos - Legislação Brasileira. In: Torres EAFS ed. **Alimentos do Milênio**. São Paulo; Signus, 2002.

AMORIM, G. et al. Paraná - destaques econômicos. **Análise conjuntural**, v.28, n.03-04, p.25, mar./abr., 2006.

ANDARWULAN, N. et al. Antioxidant activity associated with lipid and phenolic mobilization during seed germination of *pangium edule* Reinw. **J. Agric. Food Chem.**, 47, 3158-3163, 1999.

ANDERSON, D.; PHILLIPS, J.B. Comparative *in vitro* and *in vivo* effects of antioxidants. **Food Chem Toxicol**, 37: 1015-1025, 1999.

ANTHON, G.E.; E BARRETT, D.M. Modified for the determination of pyruvic acid with DNPH in the assessment of onion pungency. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 83, 1210-1213, 2003.

[ANVISA] Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC-276, de 22/09/05: dispõe sobre regulamento técnico para especiarias, temperos e molhos. **Diário Oficial da União**, Brasília, 23/06/05.

ARRUDA, M.C. et al. Qualidade de melão minimamente processado armazenado em atmosfera modificada passiva. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 21, n. 4, p. 655-659, out./dez., 2003.

BABIC, I. et al. Changes in phenolic content in fresh ready-to-use shredded carrots during storage. **Journal of Food Science**, v. 58, p. 351-356, 1993a.

BABIC, I. et al. Accumulation of chlorogenic acid in shredded carrots during storage in an oriented polypropylene film. **Journal of Food Science**, v. 58p. 840-841, 1993b.

BACON, J.R. et al. Quantitative analysis of flavour precursors and pyruvate levels in different tissues and cultivars of onion (*Allium cepa*). **Food chemistry**, Reino Unido, v. 64, p. 257-261, 1999.

BARKER, J. Studies in the respiratory and carbohydrate metabolism in plant tissue. XXIV. Influence of a decrease in temperature on the contents of certain phosphate esters in plant tissues. **New Phytologist**, v.67, p.487-493, 1968.

BAST, A. et al. Oxidants and antioxidants: state of the hart. **Am J Med** 1991; 91(suppl 3C):3S-13S.

BEERLI et al. Influência de sanificantes nas características microbiológicas, físicas e físico-químicas de cebola (*Allium cepa* L.) minimamente processada. **Ciênc. agrotec.**, Lavras, v. 28, n. 1, p. 107-112, jan./fev., 2004

BEERLI, K.M.C. Influência de sanificantes nas características microbiológicas, físicas e físico-químicas de cebola (*Allium cepa* L.) minimamente processada. 2004. 55f. Dissertação (mestre em Ciências dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

- BELITZ, H.D.; GROSCH, W. **Química de los alimentos**. Zaragoza: Acríbia, p. 813, 1988.
- BEN-YEHOSHUA, S. Transpiration, water stress, and gas exchange. In: WEICHMANN, J (ed.). **Postharvest physiology of vegetables**. New York: Marcel Dekker, 1987. p. 113-172.
- BENKEBLIA, N. Free-radical scavenging capacity and antioxidant properties of some selected onions (*Allium cepa* L.) and garlic (*Allium sativum* L.) extracts. **Brazilian Arch of Biol and Techn**, 48(5): 753-59, 2000.
- BENKEBLIA, N. Antimicrobial activity of essential oil extracts of various onions (*Allium cepa*) and garlic (*Allium sativum*). **Lebensm-Wiss Technol**, 37: 263-8, 2004.
- BILYK, A., et al. Varietal differences in distribution of quercetin and kaempferol in onion (*Allium cepa* L.) tissue. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 32, 274-276, 1984.
- BILYK, A.; SAPERS, G.M. Varietal Differences in the Quercetin, Kaempferol, and Myricetin Contents of Highbush Blueberry, Cranberry, and Thornless Blackberry Fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, july/August, v. 34, n. 4, 1986.
- BLOCK, E. the organosulfur chemistry of the genus *Allium* – implications for theorganic chemistry of sulfur. **Angew Chem In E Engl**, 31: 1135-78, 1992.
- BLOCK, E. The chemistry of garlic and onions. **Sci Am**, 252: 114-9, 1994.
- BOEING, G. **Fatores que afetam a qualidade da cebola na agricultura familiar catarinense**. Florianópolis: Instituto CEPA/SC, p.88, 2002.
- BOEING, G. **Cebola**. Florianópolis: Instituto de Planejamento e Economia. Agrícola de Santa Catarina, 85p, 2006.
- BOITEUX, L.S.; MELO, P.C.T. **Sistema de produção de cebola (*Allium cepa* L.)**. In: Taxonomia e origem. volume 5, Embrapa Hortaliças, Brasília-DF. Versão eletrônica (www.cnph.embrapa.br), dezembro, 2004.

BOREX, C. Antioxidant health effects of aged garlic extract: Recent advances on the nutritional effects associated with the use of garlic as supplement. **The J Nutr** 2001; 131(3S): 1010-5.

BOURME, M.C. Postharvest Food Losses: The Neglected Dimension in Increasing **The World Food Supply**. Cornell. 1977. 49p.

Brasil. Resolução - CNVS no 04/88, de 24 de novembro de 1988, publicada no Diário Oficial da União de 19 de dezembro de 1988.

BRAVO, L. **Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance**. Nutr. Rev. 56, 317-333, 1998.

BRECHT, J.K. Physiology of lightly processed fruits and vegetables. **HortScience**, Alexandria, v. 30, n. 1, p. 18-22, 1995.

BRECHT, J. et al. Alterações metabólicas. Manual de Processamento Mínimo de Frutas e Hortaliças / Moretti, C.L. - Brasília: Embrapa Hortaliças e SEBRAE, cap. 2, p. 41-77, 2007.

BREWSTER, J.L. Onions and other vegetable alliums. Crop Production Science in Horticulture. **Cab International**, v. 3, p. 236, 1994.

BUIATTI, E.; BLOTT, W. **Int. J. Cancer** 44, 611, 1989.

CALBO, A.G. et al. Estudo do armazenamento de duas cultivares de cebola na unidade armazenadora de Belém do São Francisco. Brasília: Embrapa, 19p, 1979.

CAMOUGRANG, N.; RIGOLET, M. Aging and oxidative stress: studies of some genes involved both in aging and in response to oxidative stress. **Respiration Physiology**, 128: 393-401, 2001.

CANIZARES, I. et al. **Biotechnol. Progr.**, 20 (397), 2004.

CARVALHO, P.G.B.; MACHADO, C.M.M. **Sistema de produção de cebola (*Allium cepa* L.)**. In: Série características nutricionais e funcionais, volume 5, Embrapa Hortaliças, Brasília-DF. Versão eletrônica (www.cnph.embrapa.br), dezembro, 2004.

CAYUELA, J.C. et al. **Teoria y practica de la desverdizacion de los citricos**. Madrid: Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Espanã, p. 22, (Hoja Técnica, 46), 1983.

CHAGAS, S.J.R. et al. Características qualitativas de cultivares de cebola no Sul de Minas Gerais. **Ciênc. agrotec.**, Lavras, v. 28, n. 1, p. 102-106, jan./fev., 2004.

CHEMELLO, E. A Química na Cozinha apresenta: As cebolas. **Revista Eletrônica ZOOM da Editora Cia da Escola** - São Paulo, Ano 6, nº 2, 2005. [versão para impressão] Original disponível on-line em: www.ciadaescola.com.br/zoom/materia.asp?materia=263

CHENG, T.Y. et al. Effects of multinutrient supplementation on antioxidant defense systems in healthy human beings. **J Nutr Biochemistry**, 12: 388-95, 2001.

CHEUNG, L.M., et al. Antioxidant activity and total phenolics of edible mushroom extracts. **Food Chem.**, 80 (2): 249-255, 2003.

CHIPAULT, J.R. et al. The antioxidant properties of natural spices. **Food Res.**, v. 17, p. 46-55, 1952.

CHITARRA, M.I.F.; CHITARRA, A.B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio**. Lavras: UFLA, 2005.

CHOPE, G.A. et al. Effect of controlled atmosphere storage on abscisic acid concentration and other biochemical attributes of onion bulbs. **Postharvest Biology and Technology**, 39, 233-242, 2006.

COELHO, R.G. Alguns aspectos sobre o armazenamento de bulbos de cebola (*Allium cepa* L.). Viçosa: UFV, Mimeografado, p. 16, 1975.

COELHO, A.H.R. Qualidade pós-colheita de pêssegos. **Informe Agropecuário**, v. 17, n. 180, p. 31-39, 1994.

COENTRÃO, P.A.M. Avaliação de três técnicas de isolamento de polifenóis: aplicação em amostras de chocolate meio amargo. 2005. 111f. Dissertação (mestre em Química Analítica) - Universidade Federal Fluminense, Niterói.

CROWTHER, T. et al. Assessment of the flavour of fresh uncooked onions by taste-panels and analysis of the flavour precursors, pyruvate and sugars. **Journal Science Food Agriculture**, London, v. 85. p. 112-120, 2005.

DAVEY, M.W. et al. Plant L-ascorbic acid chemistry, function, metabolism, bioavailability and effects of processing. **J Sci Food Agric**, 80: 825-860, 2000.

DEITING, U. et al. Similar temperature requirement for sugar accumulation and for the induction of new forms of sucrose phosphate synthase and amylase in cold-stored potato tubers. **Plant Cell and Environment**, v.21, p.127-138, 1998.

DEWANTO, V. et al. Thermal processing enhances the nutritional value o tomatoes by increasing total antioxidant activity. **J Agric Food Chem** 2002; 50: 3010-3014.

DIECKMANN, A. et al. Cold water mist humidification to preserve the quality of fresh vegetables during retail sale. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, n. 26, p. 340-346, 1993.

DHUMAL, K. et al. Assessment of bulb pungency level in different Indian cultivars of onion (*Allium cepa* L.). **Food Chemistry**, V. 100, Issue 4, p. 1328-1330, 2007.

DIXON, R.A.; PAIVA, N.L. Stress-induced phenylpropanoid metabolism. **Plant Cell**, v.7, p.1085-1097, 1995.

DONNELLY, J.K.; ROBSON, D.S. Free radical in foods. **Free radical Res**, 22(2):147-76, 1995.

DORKO, C. Antioxidants used in foods. **Food Technol**, 33, 1994.

DORSCH, W. WAGNER, H. in: Prog. Allergy Clin. Immunol., Proc. Int. **Congr. Allergol. Clin. Immunol.**, vol. 14, 1992, p. 55.

DREOSTI, J.E. Antioxidant polyphenols in tea, cocoa, and wine. **Nutrition**, 16(6/7); 692-94, 2000.

EGEN-SCHWIND, C. et al. Metabolism of garlic constituents in the isolated perfusing rat liver. **Planta Med** 1992; 58: 301-5.

EL-ZEFTAWI, B. Cool storage to improve the quality of Valencia Orange. **J. Hort. Sci.** 51: 411-418, 1976.

ENGELHARDT, H. **Practice of high performance liquid chromatography**. Applications, equimassa molecularent and quantitative analysis. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo, 1985.

ERNST, E. et al. **Phytopharmaka**, 7, 129, 2002.

EXAMA, A. et al. Suitability of Plastic Films for Modified Atmosphere Packaging of Fruits and Vegetables. **Journal of Food Science** 58 (6), 1365–1370, nov., 1993.

EWALD, C. et al. Effect of processing on major flavonoids in processed onions, green beans, and peas. **Food Chemistry** 64, 231-235, 1999.

FAHS, P.; FAUCHER, M.A. **J. Midwife Woman Health**, 47, 190, 2002.

[FAO] Food and Agriculture Organization. **Production Yearbook**. Roma, v. 57, 2001.

[FAO] Food and Agriculture Organization. **Faostats – FAO Statistical Databases** Disponível em: <http://apps.fao.org> Acesso em: 15 Abril. 2005.

FENEMA, Q.R. **Food Chemistry**. Marcel Dekker, New York, 991p. 1985.

FERRARESE-FILHO, O. et al. Selective Liquid CO₂ Extraction of Purine Alkaloids in Different *Ilex paraguariensis* Progenies Grown under Environmental Influences. **J. Agric. Food Chem.**, July 25, 2007.

FERRARI, C.K.B. Oxidação lipídica em alimentos e sistemas biológicos: mecanismos gerais e implicações nutricionais e patológicos. **Rev Nutr Campinas**, 11(1): 3-14, 1998.

FERRARI, C.K.B. Fatores bioquímicos e físicos pró e antioxidantes, relacionados à oxidação lipídica em alimentos. **Hig Aliment**, 14 (78/79): 37-44, 2000.

FERRARI, C.K. Avaliação da capacidade antioxidante total (CAT) e colorimetria de vinte e um diferentes tipos de alimentos comercializados no município de São Paulo (SP), Brasil. São Paulo, 2002. [Tese de Doutorado - Faculdade de Saúde Pública - Universidade de São Paulo/USP].

FERREIRA, A.L.A.; MATSUBARA, L.S. Radicais livres: conceitos, doenças relacionadas, sistema de defesa e estresse oxidativo. **Rev Ass Med Brasil**, 43(1): 61-8, 1997.

FERREIRA, M. D. Cultura da cebola: recomendações técnicas. Campinas: **ASGROW**, p. 36, 2000.

FERREIRA, M.D.; MINAMI, K. Qualidade de bulbos de cebola em consequência de tratamento pré-colheita. **Scientia Agrícola**, v. 57, n. 4, p. 693-701, 2000.

FERRERES, F. et al. Anthocyanins and flavonoids from shredded red onion and changes during storage in perforated films. **Food Research International**, 29, 389-395, 1996.

FINGER, F.L. et al. Physiological changes during postharvest senescence of broccoli. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 34, n. 9, p. 1565-1569, 1999.

FISCHER, R.L.; BENNETT, A.B. Role of Cell Wall Hydrolases in Fruit Ripening. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, June, Vol. 42, Pages 675-703, 1991.

FRANKEL, E. N. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. **Food Sci. Technol.**, v. 4, p. 220-225, 1993.

GARCIA, J.L.M. et al. Comportamento das variedades de cebola de maior comercialização no Brasil quanto ao armazenamento. In: Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas: ITAL, v.8, p.27-53, 1977.

GENNARO, L. et al. Flavonoid and carbohydrate contents in Tropea red onions: Effects of homelike peeling and storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50, 1904-1910, 2002.

GIADA, M.L.R.; MANCINI-FILHO, J. The *in vitro* antioxidant activity of food phenolic compounds. **Nutrire**, 28: 91-107, 2004.

GRAY, J.I. Measurent of lipid oxidation: a review. **J Am Oil Chem Soc** 1978; 55:539-46.
Gonçalves, J. **O alimento sob a ótica do consumidor**. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br>>. Acesso em: 24 abr. 2002.

GRIFFITHS, L.A. & BARROW, A.. Metabolism of flavonoid compounds in germ-free rats. **Biochemical Journal**, 130, 1161-1162, 2002.

GRINDER-PEDERSEN, L. et al. Effect of diets based on foods from conventional versus organic production on intake and excretion of flavonoids and markers of antioxidative defense in humans. **J. Agric. Food Chem.**, 51, 5671-5676, 2003.

GUPTA R. et al. Design and Development of Integrase Inhibitors as Anti-HIV Agents. **Current Medicinal Chemistry**, Volume 10, Number 18, September , p. 1779-1794(16), 2003.

HAGERMAN, A.E. et al. **Antinutrients and hytochemicals in Food**, 12, 209, 1997.

HALLADAY, S.C. et al. Comparison of effects of dietary administration of butylated hydroxitoluene or a polymeric antioxidant on the hepatic and intestinal cytochrome P-450 mixed-functionoxygenase system of rats. **Food Cosm Toxicol**, 18(6): 569-70, 1980.

HALLIWELL, B.; GUTERIDGE, J.M.C. **Free radical in medicine and biology**. London; Claredon Press, 543, 1989.

HALLIWELL, B. et al. Free radicals and antioxidants in food and *in vivo*: what they do and how they work. **Crit Rev Food Sci Nutr**, 35(172): 7-20, 1995.

HANDIQUE, J.G.; BARUAH, J.B. Polyphenolic compounds: an overview. **Reactive and Functional Polymers**, v. 52, issue 3, september, p. 163-188, 2002.

HARBORNE, J.B. **Methods in plant biochemistry**. Londres: Academic Press, 1989.

HARBORNE, J. H.; MABRY, T. J. (eds.) **The Flavonoids Advances in Research**. Chapman e Hall, Londres, 1982.

HEINONEN, M. et al. Antioxidative activity of berry and fruit wines and liquor. **J. Agric. Food Chem.**, v. 48, n. 1, p. 25-31, 1998.

HENRY, C.M. Chem. Eng. News 29, 42, 1999.

HERRMANN, K. Flavonols and flavones in food plants: a review. **Journal of Food Technology** 11, 433-448, 1976.

HERTOG, M.G.L. et al. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of 28 vegetables and 9 fruits commonly consumed in The Netherlands. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 40, 2379-2383, 1992.

HERTOG, M.G.L. et al. Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen Elderly Study. **Lancet.**, Oct 23;342(8878):1007-11, 1993.

HIGASHIO, H. et al. Effect of UV irradiation after the harvest on the content of flavonoid in vegetables. **Acta Horticulturae**, 682, 1007-1012, 2005.

HO, C.-T. Phenolic compounds in food: An overview. In M.-T. Huang, C.-T. Ho, & C. Y. Lee (Eds.), ACS symposium series: 507. **Phenolic compounds in food and their effects on health II: Antioxidants and cancer prevention** (pp. 2–7). Washington, DC: American Chemical Society., 1992.

HOLLMAN, P.C.H.; & ARTS, I.C.W. Flavonols, flavones and flavanols - nature, occurrence and dietary burden. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 80, 1081-1093, 2000.

HOOG, N. et al. Production of hydroxyl radicals from the simultaneous generation of superoxide and nitric oxide. **Biochem J**, 281: 419-24, 1992.

HOWARD, L.R. et al. Steam treatment of minimally processed carrot sticks to control surface discoloration. **Journal of Food Science**, v. 59, p. 356-358, 370, 1994.

ISHERWOOD, F.A. Starch-sugar interconversion in *Solanum tuberosum*. **Phytochemistry**, v.12, p.2579-2591, 1973.

ISMAIL, A. et al. Total antioxidant activity and phenolic content in selected vegetables. **Food Chemistry**, 87, 581-586, 2004.

IULIANO, L. et al. Oxygen free radicals and platelet activation. **Free Radical Biol Med**, 22: 999-1006, 1997.

JACOMINO, A.P. et al. Comportamento da beterraba minimamente processada em diferentes espessuras de corte. **Hortic. Bras.** vol.21 no.4 Brasília Oct./Dec. 2003

JAYAS, D.S.; JEYAMKONDAN, S. Modified atmosphere storage of grains meats fruits and vegetables. **Biosystems Engineering**, v. 82, n. 3, p. 235-251, 2002.

JHA, S. N.; MATSUOKA, T. Non-destructive techniques for quality evaluation of intact fruits and vegetables a review. **Food Science and Technology Research**, v. 6, n. 4, p. 284-285, 2002.

JOLY, A. B. **Botânica: introdução à taxonomia vegetal**. São Paulo: Editora Nacional, 1993.

JONES, H.A. & MANN, L.K. Onions and their allies. London: Leonard Hill, p. 286, 1963.

KADER, A.A. Ethylene-induced senescence and physiological disorders in harvested horticultural crops. **HortScience**, v. 20, p. 54-57, 1985.

KADER, A.A. (Ed.). **Postharvest technology of horticultural crops**. 3. ed. University of California, Agriculture and Natural Resources, p. 535, 2002.

KAHKONEN, M.P. et al. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. **J. Agric. Food Chem.**, v. 47, n. 10, p. 3954-3962, 1999.

KASSAB, A.L. Cebola : do tumulo dos faraos as exigentes mesas modernas. 2 ed. Sao Paulo: Icone, c1994. 119 p., **Brasil Agricola**, 1994.

KAUR, C.; KAPPOR, H.C. Antioxidants in fruits and vegetables - the millennium's health. **Int J Food Sci Technol**, 36: 703-725, 2001.

KAUR, C.; KAPPOR, H.C. Anti-oxidant activity and total phenolic content of some Asian vegetables. **Int. J. Food Sci. Technol.**, v. 37, n. 2, p. 153-161, 2002.

KEALEY, et al. Cocoa components, edible products having enhanced polyphenol content, methods of making same and medical uses. **Mars Incorporated, USA**. Patent Cooperation Treaty (PCT) WO98/09533, 1998.

KELI, S.O. et al. Dietary flavonoids, antioxidant vitamins and incidence of stroke. **Archives of International Medicine**, v. 156, p. 637-642, 1996.

KIM, S. et al. Gold color in onions (*Allium cepa*): a natural mutation of the chalcone isomerase gene resulting in a premature stop codon. **Molecular Genetics and Genomics** 272, 411-419, 2004.

KIM, S. et al. The basic color factor, the C locus, encodes a regulatory gene controlling transcription of chalcone synthase genes in onions (*Allium cepa*). **Euphytica** 142, 273-282, 2005.

KIRK, J.R. Biological availability of nutrients in processed foods. **J Chem Educ**, 61(4): 364-7, 1984.

KNEKT, P. et al. Flavonoid intake and coronary mortality in Finland: A cohort study. **British Medical Journal**, v. 312, p.478-481, 1996.

KNEKT, P. et al. Dietary flavonoids and the risk of lung cancer and other malignant neoplasms. **American Journal of Epidemiology**, v. 146, p. 223-230, 1997.

KOLEVA, I.I. et al. Screening of plant extracts for antioxidant activity: a comparative study on three testing methods. **Phytochem. Anal.**, v. 13, p. 8-17, 2002.

KOPSELL, D.E. et al. Changes in the S-alk(en)yl cysteine sulfoxides and their biosynthetic intermediates during onion storage. **Journal of American Society Horticultural Science**. V.124, n.2, p.177-183, 1999.

KRAMER, C.M. et al. 2003. Cloning and regiospecificity studies of two flavonoid glucosyltransferases from *Allium cepa*. **Phytochemistry** 64, 1069-1076.

KÜHNAU, J. The flavonoids. A class of semi-essential food components: their role in human nutrition. **World Rev. Nutr. Diet**, 24, 117-191, 1976.

KWAK, N.S.; JUKES, D.J. Functional foods. The development of a regulatory concept. **Food Control**, 12: 99-107, 2001.

LANZOTTI, V. Review - The analysis of onion and garlic. **Journal of Chromatography A**, v. 1112, Issues 1-2, 21 April, p.3-22, 2006.

LAWSON, L.D. Garlic: a review of its medical effects and indicated active compounds. In: LANSOW, L.D.; BAUER, R. (eds), **Phytomedicines of Europe: chemistry and biological activity**, ACS Symposium Series, Washington, DC: American Chemical Society, 691: 176-209, 1998.

LEE, I.I.S.; WIDMER, B.W. Phenolic compounds. In: Nollet, L.M.L. **Handbook of food analysis**, basel, New York, Hong Kong: Marcel Dekker Inc: v.1, p.821-894, 1996.

LEE, J. et al. Rective oxym species, aging and antioxidative nutraceuticals. **Compr Rev Food Sci Food Saf**, 3: 21-33, 2005.

LEIGHTON, T. et al. Molecular characterisation of quercetin and quercetin glycosides in Allium vegetables: Their effects on malignant cell transformation. In: **Phenolic Compounds in Food and their effects on Health: Antioxidants and cancer prevention**, eds Huang M-T, Ho C-T & Lee C Y. ACS Symposium Series 507, American Chemical Society, p. 220-238, 1992.

LEJA, M. et al. Antioxidant ability of broccoli flower buds during short-term storage. **Food Chemistry**, v. 72, n. 2, p. 219-222, 2003.

LEONG, L.P.; SHUI, G. An investigation of antioxidant capacity of fruits in Singapore markets. **Food Chem.**, 76: 69-75, 2002.

LIMA, K.C. et al. Efeito da irradiação ionizante na qualidade pós-colheita de cenouras (*Daucus carota L.*) cv. Nantes. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 21, n. 2, p. 202-208, 2002.

LIU, L. et al. Effects of UV-B on flavonoids, ferulic acid, growth and photosynthesis in barley primary leaves. **Phylogia plantarum**, 93, 725-733, 1995.

LOLIGER, J. The use of antioxidant in food. In: Aruoma OI, Halliwell B. **Free radicals and food additives**, 121-50, 1991.

LOMBARD, M. et al. Superoxide Reductase as a Unique Defense System against Superoxide Stress in the Microaerophile *Treponema pallidum*. **Biol. Chem.**, Vol. 275, Issue 35, 27021-27026, September 1, 2000

LOMBARD, K.A. et al. Flavonoid quantification in onion by spectrophotometric and high performance liquid chromatography analysis. **HortScience**, vol. 37(4), July, 2002.

LOPEZ-GALVEZ, G. et al. Wound-induced phenylalanine ammonia lyase: Factors affecting its induction and correlation with the quality of minimally processed lettuces. **Postharvest Biology and Technology**, v. 9, p. 223-233, 1996b.

LUENGO, R.F.A.; LANA, M.M. **Processamento mínimo de hortaliças**. Brasília: Embrapa, out., p. 4, 1997.

MADSEN, H.L. et al. Antioxidative activity of spices and spices extracts. In: Risch, S.J, Ho C. (Ed). **Spices: flavor chemistry and antioxidant properties**. Washington: American Chemical Society, p. 176-187, 1997.

MAISTRO, L.C. Alface minimanente processada: uma revisão. **Nutr.**, v. 14, n. 3, Campinas, Setembro/Dezembro, 2001.

MAKRIS, D.P.; ROSSITER, J.T. Comparison of Quercetin and a Non-Orthohydroxy Flavonol As Antioxidants by Competing In Vitro Oxidation Reactions. **Agric. Food Chem.**, 49 (7), 3370 -3377, 2001.

MARCHAND, L.L. Cancer preventive effects of flavonoids: a review. **Biomed Pharmacother**. Aug; 56(6):296-301, 2002.

MARKHAM, K.R.; BLOOR, S.J. Analysis and identification of flavonoids in practice. In: Rice-Evans, C.A.; Packer, L. **Flavonoids in health and disease**. New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker Inc., p.1-33, 1998.

MAROTTI, M. & PICCAGLIA, R. Characterization of flavonoids in different cultivars of onion (*Allium cepa* L.). **Journal of Food Science**, 67, 1229-1232, 2002.

MARTIN, A.D.; GILBERT, D. Enzyme changes accompanying liver enlargement in rats treated with 3-terbutyl-4-hydroxyanisole. **Biochem J**, 106:22, 1968.

MARTINEZ-VALVERDE, I. et al. Significado nutricional de los compuestos fenólicos de la dieta. **Archivos Latinoamericanos de Nut**, 50(1): 5-18, 2000.

MARTINEZ-VALVERDE, I. et al. Phenolic compounds, lycopene and antioxidant activity in commercial varieties of tomato (*Lycopersicon esculentum*). **J Sci Food Agric**, 82(3): 323-330, 2002.

MATTOS, L.M. Alface crespa minimamente processada: embalagem sob diferentes sistemas de atmosfera modificada e armazenamento refrigerado. 2005. 151f. Tese (Doutor em Ciência dos Alimentos) - Universidade de Lavras, Lavras.

MAZZA, G. Anthocyanins on grapes and grape products. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, 35 (4), 341-371, 1995.

MCMURROUGH, I.; BYRNE, J.R. CLAE analysis of bittering substances, phenolic compounds and various compounds of alcoholic beverages. In: Nollet, L.M.L. **Food analysis by CLAE**. New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker Inc., p.579-641, 1992.

MEDINA, P.V.L. Recomendações sobre produtos colhidos. **Informe Agropecuário**, v. 98, n. 9, p. 49-52, 1983.

MELO, M.S.O.N. et al. Atividade antioxidante de condimentos. Congresso da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, IX, Curitiba - PR. Resumos, 56, 1986.

MELO, E.A. et al. Atividade antioxidante de extratos de coentro (*Coriandrum sativum* L.). **Ciênc Tecnol Aliment**, 23(supl): 195-99, 2003.

MELO, E. A. et al. Characterization of antioxidant compounds in aqueous coriander extract (*Coriandrum sativum* L.). **Lebensm. Wiss. Technol.**, v. 38, n. 1, p. 15-19, 2005.

MELO, E.A. et al. Capacidade antioxidante de hortaliças usualmente consumidas. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 26(3): 639-644, jul.-set. 2006

MIEAN, K.H.; MOHAMED, S. **J. Agric. Food Chem.** 49 (6), 3106, 2001.

MIGUEL, A.C.A. et al. Efeito do armazenamento sobre a manutenção da qualidade de cebolas “Superex” minimamente processadas. In: III ENCONTRO NACIONAL SOBRE PROCESSAMENTO MÍNIMO DE FRUTAS E HORTALIÇAS. **Palestras, resumos e oficinas.** Viçosa, p. 242, 2004.

MILNER, J.A. Functional foods and health promotion. **J Nutr**, 129: 1395-7, 1999.

MIRANDA, M.N. et al. Efeito da época de colheita e armazenamento na conservação de cebola (*Allium cepa* L.), cv. Petrolini. **Rev. Bras. de Agrociência**, v.2, nº 3, 155-158, Set.-Dez., 1996

MOCHIZUKI, E.; NAKAZAWA, H. Sulfur components of garlic and garlic preparations and their biological activities. **Foods & Food Ingredients Journal of Japan**, 164, 36-45 (in Japanese), 1995.

MONCANDA, S.; HIGGS A. The L-arginine-nitric oxide pathway. **N Engl J Med**, 329: 2002-20, 1993.

MOREIRA, A.V.B.; MANCINI-FILHO, J. Influência dos compostos fenólicos de especiarias sobre a lipooxidação e o perfil lipídico de tecidos de ratos. **Rev Nutr**, 17(4): 411-24, 2004.

MORETTI, C.L. et al. Chemical composition and physical properties of pericarp, locule and placental tissues of tomatoes with internal bruising. **Jour. Amer. Soc. Hort. Sci**, v. 123, n. 4, p. 656-660, 1998.

MORETTI, C.L. Processamento mínimo de hortaliças: tendências e desafios. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE OLERICULTURA, 41, 2001, Brasília. **Anais...**Brasília: SOB, 1 CD, 2001.

MORETTI, C.L. et al. Quality attributes and carbon dioxide evolution of bell peppers as affected by minimal processing and storage temperature. **Proceedings of The Florida State Horticultural Society**, Orlando, v. 113, n. 1, p. 156-159, 2002.

MORETTI, C.L.; DURIGAN, J.F. Processamento de cebola. **Informe Agropecuário**, v.23, n.218, p.99-104, 2002.

MORETTI, C.L. **Colheita e manuseio pós colheita da cebola**. In: Série sistemas de produção, volume 5, Embrapa Hortaliças, Brasília-DF. Versão eletrônica (www.cnph.embrapa.br), dezembro, 2004.

MORETTI, C.L. Processamento mínimo: uma alternativa de agregação de valor para a bataticultura brasileira. **Batata Show**, n. 9, p. 31-32, 2004.

MORETTI, C.L.; PINELI, L.L.O. Qualidade química e física de berinjelas submetidas a diferentes tratamentos pós-colheita. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 25(2): 339-344, abr.-jun. 2005.

MORETTI, C.L. Protocolos de avaliação da qualidade química e física de tomate. Comunicado Técnico. ISSN 1414-9850, Dezembro, Brasília-DF, 2006.

MORETTI, C.L. Manual de Processamento Mínimo de Frutas e Hortaliças. Celso Luiz Moretti - Brasília: Embrapa Hortaliças, p. 531, 2007.

MOURE, A. et al. Natural antioxidants from residual sources. **Food Chem**, 72: 145-71, 2001.

NASCIMENTO, E.F. et al. Avaliação da temperatura de comercialização de hortaliças minimamente processadas no mercado varejista do Distrito Federal. In: Congresso Brasileiro

de Olericultura, 43, 2003, Recife. **Anais do Congresso Brasileiro de Olericultura**. Recife: SOB, 2003. cd-rom.

NAWAR, W.W. Lipids. In: FENNEMA, O.R. (Ed) **Food Chemistry**. New York: Marcel Dekker, Inc., 49: 653-67, 1996.

NEVES FILHO, L.C. Carga térmica. In: CORTEZ, L.A.B.; HONÓRIO, S.L.; MORETTI, C.L. (Ed.). **Resfriamento de frutas e hortaliças**. Campinas: UNICAMP/EMBRAPA, p.123-39, 2002.

NICOLI, M.C. et al. Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. **Trens Food Sci Technol**, 10: 94-100, 1999.

NOURIAN, F; RAMASWAMY, H.S; KUSHALAPPA, A.C. Kinetics of quality change associated with potatoes stored at different temperatures. **Lebensm.-Wiss. U.-Technol.**, v. 36, p. 49-65, 2003.

NUUTILA, A.M. et al. Comparison of methods for the hydrolysis of flavonoids and phenolic acids from onion and spinach for HPLC analysis. **Food Chemistry**, 76: 519-525, 2002.

NUUTILA, A.M. et al. Comparison of antioxidant activities of onion and garlic extracts by inhibition of lipid peroxidation and radical scavenging activity. **Food Chemistry**, 81: 485-93, 2003.

OKUDA, T. et al. New methods of analyzing tannins. **J. Nat. Prod.**, v.52, p.1-31, 1989.

OLIVEIRA, C.M. et al. Harvest date and storage potential in garlic cultivars. *Horticultura Brasileira*, 22(4): 804-807, 2004.

OLIVEIRA, V.R. **Cultivo da cebola (*Allium cepa* L.)**. In: Série sistemas de cultivo, Embrapa Hortaliças, Brasília-DF. Versão eletrônica (www.cnph.embrapa.br), 2003.

OLIVEIRA, V.R.; BOITEUX, L.S. **Sistema de produção de cebola (*Allium cepa* L.)**. In: Série sistemas de produção, volume 5, Embrapa Hortaliças, Brasília-DF. Versão eletrônica (www.cnph.embrapa.br), dezembro, 2004.

OLSSON, L.C. et al. Differential flavonoid response to enhanced UV-B radiation in *Brassica napus*. **Phytochemistry** 49, 1021-1028, 1998.

PAPADAKIS, S.E. et al. A versatile and inexpensive technique for measuring color of foods. *Food Technology*, Chicago, v. 54, n. 12, p. 48-51, Dec., 2000.

PARK, Y.K. & LEE, C.Y. Identification of isorhamnetin 4'-glucoside in onions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 44, 34-36, 1996.

PARRAS, R.G.C.; DUAILIBI, S.R. Uso dos alimentos funcionais: Os principais e as quantidades necessárias para se obter o apelo de saudabilidade. In: Torres EAFS ed. **Alimentos do Milênio**. São Paulo; Signus, 2002.

PATIL, B.S. et al. Variation in the quercetin content in different colored onions (*Allium cepa* L.). **Journal of American Society for Horticultural Science**, v.120, p.909-913, 1995.

PATIL, B.S. & PIKE, L.M. Distribution of quercetin content in different rings of various coloured onion (*Allium cepa* L.) cultivars. **Journal of Horticultural Science**, 70, 643-650, 1995.

PELEG, H. et al. Distribution of bound and free phenolic acid in oranges (*Citrus sinensis*) and grapefruits (*Citrus paradisi*) **J Sci Food Agric** 57:417-426, 1991.

PIMENTEL, M. Quando a horta vira agronegócio. **Panorama rural**, n. 10, p.21-31, 1999.

Polidori, M.C.; Stahl, W.; Eichler, O.; Niestroj, I.; Sies, H. Profiles of antioxidants in human plasma. **Free radical Biology & Medicine**, 30: 456-62, 2001.

PINNELI, L.L.O. et al. Caracterização química e física de batatas 'Ágata' minimamente processadas, embaladas sob diferentes atmosferas modificadas ativas. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.40, n.10, p.1035-1041, out. 2005

PISHA, E. et al. (Eds.), *Economic and Medicinal Plant R*, vol. 6, Academic press, p. 189, 1994.

POLIDORI, M.C. et al. Profiles of antioxidants in human plasma. **Free radical Biology & Medicine**, 30: 456-62, 2001.

PORTE, A.; MAIA, L.H. Alterações fisiológicas, bioquímicas e microbiológicas de alimentos minimamente processados. **Boletim do CEPPA** 19: 105-118, 2001.

PORTER, L.J. Tannins. **Methods in Plant Biochemistry** 1: 389–419, 1989.

PRATT, D.E. Natural antioxidants from plant material. In: Huang MT, Ho CT, Lee CY. (ed) **Phenolic compounds in food and their effects on health II**. Washington; American Chemical Society, 54-71, 1992.

PRATT D.E.; BIRAC, P.M. Source of antioxidant activity in soybeans. **Journal of Food Science**, v.44, p.1720-1722, 1979.

PRICE, K.R.; RHODES, M.J.C. **J. Sci. Food Agric.**, 74, 331, 1997.

PRIOR, R.L.; CAO, G. Analysis of botanicals and dietary supplements for antioxidant capacity: A review. **J of AOAC Int**, 83(4): 950-56, 2000.

PULIDO, R. et al. Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay. **J Agric Food Chem**, 48: 3396-402, 2000.

RADI, R. et al. Peroxinitrito oxidation of suphydryls. The citotóxic potencial of superoxide and nitric oxide. **J Biol Chem** 1991; 266: 4244-50.

RAMAMURTHY, M.S. et al. High performance liquid chromatography determination of phenolic acids in potato tubers (*Solanum tuberosum*) during wound healing. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, p. 569-572, 1992.

RATTY, A. K.; DAS, N. P. Effects of flavonoids on nonenzymic lipid peroxidation: Structure activity relationship. **Biochem. Med. Metabol. Biol.**, 39, 69-79, 1988.

REN, H. et al. Antioxidative and antimutagenic activities and polyphenol content of pesticide-free and organically cultivated green vegetables using water-soluble chitosan as a soil modifier and leaf surface spray. **J Sci Food Agric**, 81: 1426-1432, 2001.

RICE-EVANS, C.A. et al. Antioxidant properties of phenolic compounds. **Trends in Plant Science**, 4, 304±309, 1997.

RIOS, M.G.; PENTEADO, M.D.V.C. Determinação de α -tocoferol em alho irradiado utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). **Quím Nova**, 26(1): 10-2, 2003.

ROCHA, A.M.C.N. et al. Effects of vacuum packaging on the physical quality of minimally processed potatoes. **Food Service Technology**, v.3, p.81-88, 2003.

ROJO, F.; SAABOR, A. Praticidade impulsiona a venda de pré - processados. **FruitFatos**, v. 2, n. 2, p. 42-44, 2002.

SALDANHA, L.A. Avaliação da atividade antioxidante *in vitro* de extratos de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) verde e tostada e chá verde (*Camellia sinensis*). São Paulo, 2005. [Dissertação de Mestrado - Faculdade de Saúde Pública - Universidade de São Paulo/USP].

SALTVEIT, M.E. Physical and physiological changes in minimally processed fruits and vegetables. In: Tomás-Barberán, F.A., Robins, R.J. (Ed.), **Phytochemistry of fruit and vegetables**. London: Oxford University Press, p. 205-220, 1997.

SALTVEIT, M.E. Wound induced changes in phenolic metabolism and tissue browning are altered by heat shock. **Postharvest Biology and Technology**, v. 21, p. 61-69, 2000.

SCHLIMME, D.V. Marketing lightly processed fruits and vegetables. **Hortscience**, Alexandria, v. 30, n. 1, p. 15-17, 1995.

SCHMIDT, J.C. Onions and Related Crops. Horticulturist University of Illinois. **Horticulture Facts**. 2001.

SCHÜNEMANN, A.P. et al. Genótipos de cebolas (*Allium cepa* L.) frescas e desidratadas avaliadas quanto à pungência química e sensorial. **Embrapa Clima Temperado**, Pelotas, RS, 2006.

SCHWIMMER, S.; WESTON, W. J. Enzymatic development of pyruvic acid in onion as a measure of pungency. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Califórnia, v. 9, n. 4, p. 301-304, 1961.

SHAHIDI, F.; NACZK, M. Methods of analysis and quantification of phenolic compounds. Food Phenolic: Sources, Chemistry, Effects and Applications; Technomic Publishing Company, Inc.: **Lancaster, PA**, 1995; pp 287-293.

SHAHIDI, F. et al. Phenolic antioxidants. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, 32, 67-103, 1992.

SIES, H. What is oxidative stress? In: Keaney JF. **Oxidative stress and vascular disease**. Kluwer Academic Publishers, 2000.

SILVA, F.A. et al. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, 22(1): 94-103, 1999.

SILVA, E.O. et al. **Processamento mínimo de hortaliças no Brasil**. Simposium “Estado actual Del mercado de frutos y vegetables cortados em Iberoamérica” San José, Costa Rica, Abril, 2004.

SIMÃO, S. Conservação da cebola. Piracicaba: ESALQ, p.235-242, 1969.

MIRON, T. et al. **Mol. Cancer Ther.**, 2, 1295, 2003.

SIMIC, M.G.; JAVANOVIC, S.V.I. Activation of oxygen radicals by dietary phenolic compounds in anticarcinogenesis. In: Ho CT, Osawa T, Huang MT, Rosen RT (eds) **Food phytochemicals for cancer prevention I**. Washington: ACS, 20-33, 1994.

SINGLETON, V.L.; ROSSI, JR, J.A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdicphosphotungstic acid reagents. **Am J Enol Vitic**, 16: 144-58, 1965.

SOBRINO-ILLESCAS, & SOBRINO-VESPERINAS, E. **Tratado de horticultura herbácea**: 2 hortalizas de legumbre, tallo, bulbo y tuberosas. Barcelona (Espana), Editora Aedos, v.2, p. 333, 1992.

SONNENBERG, P.E. **Olericultura Especial**: 2. Parte, 2. ed., Goiânia: Universidade Federal de Goiás, p. 143, 1981.

SOUZA, R.A.M. et al. Comercialização hortícola: análise de alguns setores do mercado varejista de São Paulo. **Informações Econômicas**, SP, v.28, n.10, out. 1998.

SOUZA, R.A.M. Mercado para produtos minimamente processados. **Informações econômicas**, v. 31, n. 3, p. 7-18, 2001.

SOUZA, R.B. et al. **Sistema de produção de cebola (*Allium cepa L.*)**. In: Preparo do solo, nutrição e adubação, volume 5, Embrapa Hortaliças, Brasília-DF. Versão eletrônica (www.cnph.embrapa.br), dezembro, 2004.

SOUZA, R.J.; RESENDE, G.M. Cultura da cebola. 115f (textos acadêmicos) **Universidade Federal de Lavras**, Lavras, 2002.

SPERS, E.E.; KASSOUF A.L. A abertura de mercado e a preocupação com a segurança dos alimentos. **Higiene alimentar**, v. 10, n. 46, p. 16-26, 1996.

SUN, T.; HO, C-T. Antioxidant activities of buckwheat extracts. **Food Chem** 2005; 90: 743-49.

TAKAHAMA, U. & HIROTA, S. Deglucosidation of quercetin glucosides to the aglycone and formation of antifungal agents by peroxidase-dependent oxidation of quercetin on browning of onion scales. *Plant Cell Physiology* 41, 1021-1029, 2000.

THOMAS, M.J. The role of free radicals and antioxidants. **Nutrition**, 16 (7/8): 16-8, 2000.

TOIVONEN, P.M.A. Non-ethylene, non-respiratory volatiles in harvested fruits and vegetables: Their occurrence, biological activity and control. **Postharvest Biology and Technology**, v. 12, p. 109-125, 1997.

TORRES, E. et al. Effect of salt on oxidative changes in pre and post-rigor ground beef. **Meat Sci**, 23: 151-63, 1988.

TRAMMELL, K.W. & PETERSON, C.E. Quantitative differences in the flavonol content of yellow onion, *Allium cepa* L. **Journal of the American Society for Horticultural Science** 101, 205-207, 1976.

TREUTTER, D. et al. Identification of flavan-3-ols and procyanidins by high-performance liquid chromatography and chemical reaction detection. **J. Chromatogr. A.**, v.667, p.290-297, 1994.

UDDIN, M. M.; MACTAVISH, H. S. Controlled atmosphere and regular storage-induced changes in S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxides and alliinase activity in onion bulbs (*Allium cepa* L. cv. Hysam). **Postharvest Biology and technology**, 28, p. 239-245, 2003.

USDA Nutrient Database for Standard References, release 14 (julho, 2001).

VELIOGLU, Y. S. et al. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables and grain products. **J. Agric. Food Chem.**, v. 46, p. 4113-4117, 1998.

VICKERY, M.L.; VICKERY, B. Secondary plant metabolism. London: The Macmillan Press Ltd; 1981.

VILELA, N.J. et al. Desafios e oportunidades para o agronegócio da cebola no Brasil. **Hortic. bras.**, v. 23, n. 4, 2005.

VINSON, J. A. et al. Phenol antioxidant quantity and quality in foods: vegetables. **J. Agric. Food Chem.**, v. 46, p. 3630-3634, 1998.

VITTI, M. C. D. et al. Aspectos fisiológicos e microbiológicos de beterrabas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, DF: , v.39, p.1027 - 1032, 2004.

XING, M. et al. **Acta Nutr. Sin.** 4 (1982) 53.

ZEISEL, S.H. **Science** 285, 1854, 1999.

WANASUNDARA, P.K.J.P.D. et al. Endogenous antioxidants from oil seeds and edible oils. **Food Rev Int**, 13(2): 225-92, 1997.

WANG, H.X.; NG, T. **Life Sci.** 65, 2663, 1999.

WANG, H.; CAO, G.; PRIOR, R. L. Total antioxidant capacity of fruits. **J. Agric. Food Chem.**, v. 44, n. 3, p. 701-705, 1996.

WARD, G.; NUSSINOVITCH, A. Peel gloss as a potential indicator of banana ripeness. **Lebensmittel - Wissenschaft und-Technologie**, v. 29, p. 289-294, 1996.

WATADA, A.E.; QI, L. Quality of fresh-cut produce. **Postharvest Biology and Technology**. v. 15, n. 3, p. 201-205, 1999.

WATERHOUSE, A.L. et al. Antioxidants in Chocolate. **Lancet**, v.348, p.834, 1996.

WEISBURGER, J.H. Mechanisms of action of antioxidants as exemplified in vegetables, tomatoes and tea. **Food Chem Toxicol**, 37: 943-948, 1999.

WERNER, R.A. & SEBEN, J.C. Cura e armazenamento de cebola. Florianópolis: Acaresc, 1983. 71p.

WHITMORE, B.B.; NAIDU, A.S. Nat. **Food Antimicrob. Syst.** (2000) 349.

WILLET, W.C. CA. Cancer. J. Clin. 49, 331, 1999.

WOLLGAST, J.; ANKLAN, E.. Polyphenols in chocolate: is there a contribution to human health? **Food Research International**, n.33, p.449-459, 2000.

YAMAGUCHI, T. et al. CLAE method for evaluation of the free radical-scavenging activity of foods by using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl. **Bioscience, Biotechnology, and biochemistry**, 62: 1201-04, 1998.

YIN, M-C. et al. Nonenzymatic activity of four organosulfur compounds derived from garlic. **J. Agric and Food Chem**, 50: 6143-47, 2002.

YOO, K.S. et al. Determination of postharvest losses and storage life of " texas grano 1015Y " onion. In: **Journal Rio Grande Valley Horticultural Society**. Texas: [s.n.], v.42, p.45-50. 1989.

ANEXOS

ANEXO I

