

ANÁLISE DE ANTOCIANINAS EM PRÉ-MIXES DE FRAMBOESA POR pH DIFERENCIAL E PH ÚNICO

EMILYN DA SILVEIRA KRÜGER¹; VANESSA RODRIGUES DUARTE DE SOUZA²; JANAÍNA LAPUENTE DOS SANTOS³, ANDIARA DE FREITAS COUTO⁴, JÚLIA BORIN FIORAVANTE⁵; ANGELITA DA SILVEIRA MOREIRA⁶

¹UFPEl – Graduada em Medicina Veterinária - emilynkruger@hotmail.com

²UFPEl, Graduada de Tecnologia em Alimentos - vanessatrak@yahoo.com.br

³UFPEl, Graduada de Tecnologia em Alimentos - janaina.santos414@gmail.com

⁴UFPEl, Doutoranda PPGCTA - andicouto@yahoo.com.br

⁵UFPEl, Mestranda PPGCTA - juliabfioravante@hotmail.com

⁶UFPEl, Professora CCQFA, PPGCTA e PPGB - angelitadasilveiramoreira@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A facilidade de consumo conferida por produtos prontos vêm atender as necessidades do atual estilo de vida dos consumidores, onde o apelo à alimentação saudável junto com a praticidade tem aumentado, proporcionando uma grande demanda por sucos e bebidas de frutas com características nutricionais e sensoriais mais próximas de fruta *in natura* (ROSA; COSENZA; LEÃO, 2006; PIRILLO; SABIO, 2009).

O interesse por frutas vermelhas ou *berry fruits* como mirtilo, amora-preta e framboesa, a qual é pouco cultivada no Brasil, vêm aumentando devido à elevada concentração em compostos fenólicos destes frutos, principalmente antocianinas (WANG; LIN, 2000). Atribuem-se aos compostos antociânicos propriedades antioxidantes, as quais são responsáveis por inibição e redução de lesões causadas pelos radicais livres nas células (SIES; STAHL, 1995).

Dentre as *berry fruits*, a framboesa (*Rubus idaeus* L.), pertencente à família Rosaceae, ganha destaque devido sua coloração vermelho intensa, seu sabor doce e acentuada acidez. Consiste em uma fruta rica em vitaminas, como ácido ascórbico, tiaminas, riboflavina, niacina, vitamina B6 e A, minerais, como potássio, cálcio, magnésio, fósforo, ferro e outros, e também em compostos fenólicos, particularmente flavonóides, dentre os quais, as mais importantes são as antocianinas (WANG; LIN, 2000). As antocianinas provavelmente são os mais conhecidos e reconhecidos pigmentos naturais com propriedades funcionais, capazes de agregar valor à qualidade alimentar de vegetais e alimentos industrializados.

Conforme o Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009, do Ministério da Agricultura e do Abastecimento (MAPA) (BRASIL, 2009), preparado líquido ou concentrado líquido para bebida, ou pré-mix, é o produto que contém suco, polpa ou extrato vegetal adicionado de água potável e adicionado ou não de açúcar. Os pré-mix podem ser produzidos também com características ideais ao consumo doméstico, constituindo os chamados concentrados ou xaropes para preparo de néctar ou refresco.

O presente trabalho teve como objetivo determinar a preservação de antocianinas totais em dois pré-mixes de framboesa após 840 dias de armazenamento sob congelamento, utilizando dois diferentes métodos de quantificação (pH único e pH diferencial).

2. METODOLOGIA

Na elaboração dos pré-mixes utilizou-se framboesa cultivar Heritage, safra 2010/2011, proveniente do município de Vacaria, Brasil (latitude de 28° 30' 44" Sul; longitude de 50° 56' 02" oeste); e os aditivos xantana pruni, produzida pela equipe do Laboratório de Biopolímeros, segundo a patente WO/0478452006 (VENDRUSCOLO et al., 2006), e ácido tartárico p.a. (Synth®).

Para este estudo foram selecionadas 2 formulações de pré-mixes de framboesa estabilizados por xantana e ácido tartárico nas concentrações 0,43 e 0,43% (Tratamento 4); e 0,25% e 0,0% (Tratamento 7), respectivamente, desenvolvidos por Couto (2012) e armazenadas sob congelamento em freezer doméstico (-18°C) durante 840 dias (28 meses).

Realizou-se a determinação do teor de antocianinas em triplicata, no método de pH único, conforme metodologia proposta por Lees e Francis (1972), consistindo na pesagem de 1g de pré-mix e adição de 25 mL de etanol acidificado com ácido clorídrico (pH 1,0). As amostras foram mantidas em repouso durante 1H e posteriormente filtrou-se para balão volumétrico de 50mL, aferindo-se o volume com etanol acidificado. Por fim, realizou-se a leitura de absorbância em espectrofotômetro UV- vis (Hitachi® U-2001) no comprimento de onda de 520nm.

Para o método de pH Diferencial, foram utilizadas soluções tampão pH 1,0 e 4,5. Alíquotas do extrato foram transferidas quantitativamente para balões volumétricos de 25 mL e 10 mL, tendo seus volumes completados com as soluções tampões pH 1,0 e pH 4,5, respectivamente. As leituras de absorbância foram contrastadas com os valores dos respectivos brancos (soluções tampão pH 1,0 e 4,5) em comprimento de onda de 535 µm. Para o cálculo de antocianinas totais foi feita por diferença das leituras entre os pH's (TEIXEIRA; STRINGHETA; OLIVEIRA; 2008).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de antocianinas, dos pré-mixes de framboesa estabilizados com xantana e ácido tartárico, analisados pelo método de pH único, em diferentes tempos de armazenamento sob congelamento, pode ser visualizado na Tabela 1.

Tabela 1- Teores de antocianinas totais por pH único (Antocianinas mg cianidina-3-glicosídeo /100g peso fresco) em diferentes tempos de armazenamento sob congelamento em freezer doméstico (-18°C).

Tratamentos	Tempo (dias)				
	1	30	60	90	800
T7	36,42	34,33	36,94	39,14	6,59
T4	34,72	34,02	33,22	37,23	8,82

T4(0,43 % X + 0,43 % A); T7(0,25 % X + 0,0 % A)

Como pode ser verificado, no período inicial de armazenamento, compreendido entre o tempo inicial e 90 dias, os valores de antocianinas totais mantiveram-se relativamente estáveis. Estes resultados estão em consonância com os verificados por POIANA et al (2010), que analisaram framboeza

armazenada por congelamento até 10 meses. Utilizando o método dos pHs diferenciais, verificaram no período inicial 41,67 mg.100g⁻¹ de antocianinas totais, 39,95 mg.100g⁻¹ em 60 dias e 33,51 mg.100g⁻¹ em 300 dias (10 meses). Entretanto, em nosso trabalho, na avaliação final, realizada aos 840 dias de armazenamento sob temperaturas de congelamento (-18°C), verificou-se elevada degradação de antocianina. A degradação foi maior no pré-mix obtido pelo tratamentos 7 que, comparativamente, recebeu menor concentração de xantana e não foi adicionado de ácido.

Os resultados de comparação entre os diferentes métodos de quantificação de antocianinas para as amostras de pré-mixes analisadas após 840 dias de produção estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2- Teores de antocianinas totais por pH único e pH diferencial (Antocianinas mg cianidina-3-glicosídeo /100g peso fresco).

Análises	Tratamentos	
	T7	T4
pH único	6,59	8,82*
pH diferencial	1,68	1,73

*Na mesma linha, significativo pelo teste t ($p \leq 0,05$). T4 (0,43 % X + 0,43 % A); T7 (0,25 % X + 0,0 % A).

Os valores encontrados segundo metodologia de pH único foram mais próximos aos determinados na fase inicial do estudo (COUTO, 2012). Já os valores de pH diferencial não foi o esperado segundo a metodologia de TEIXEIRA; STRINGHETA; OLIVEIRA (2008). Na literatura utilizada como base não está descrito a quantidade necessária que se deve utilizar nas alíquotas. Os resultados encontrados sugerem que a utilização de pequeno volume de amostra nas alíquotas tenha proporcionado subestimação de resultados. Esta metodologia será refeita, utilizando alíquotas maiores, para resultados mais adequados.

4. CONCLUSÕES

Os altos percentuais de preservação de antocianinas, durante o período inicial de até 90 dias, nos pré-mixes de framboesa, estabilizados por xantana e ácido tartárico e armazenados sob congelamento a -18°C, permitem sua utilização em produtos alimentícios de elevado valor, contribuindo para enfoque de funcionalidade dos mesmos. Entretanto, apesar dos pré-mixes manterem o aspecto atrativo, em termos de cor e sabor, os teores de antocianinas foram drasticamente reduzidos após 840 dias de congelamento, o que prejudicou a funcionalidade dos mesmos. Assim, os pré-mixes são indicados para elaboração de produtos com elevado valor agregado, mas de curta vida de prateleira. Os diferentes métodos empregados na quantificação de antocianinas totais resultaram em valores que diferiram significativamente. A metodologia dos pH diferenciais ainda necessita de ajustes para aplicação no produto em questão.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COUTO, A. F. Elaboração e aplicação de pré-mix de framboesa (*Rubus idaeus* L.) estabilizado por xantana e ácido tartárico. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial. Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2012. 111f.
- BRASIL. Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009. Regulamenta a Lei nº 8.819, de 14 julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. D.O.U.- Diário Oficial da União de 04 de junho de 2009.
- LEES, D. H.; FRANCIS, F. J. Standardization of pigment analysis in Cranberries. *Hortiscience*, v.7, n.1, p.83-84, 1972.
- POIANA, M. A.; MOIGRADEAN, D.; RABA, D.; ALDA, L. M.; POPA, M. The effect of long-term frozen storage on the nutraceutical compounds, antioxidant properties and color indices of different kinds of berries. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, v.8, n.1, p. 54-58, 2010.
- PIRILLO, C. P.; SABIO, R. P. 100% Suco – Nem tudo é suco nas bebidas de frutas. **HortiFrutiBrasil**, p. 6-13, 2009.
- ROSA, S. E. S.; COSENZA, J. P.; LEÃO, L. T. S. Panorama do setor de bebidas no Brasil. **BNDES Setorial**, n. 23, p. 101-150, 2006.
- SIES, H., STAHL, W.; Vitamins E and C, b-carotene, and other carotenoids as antioxidants. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 62, n. 6, p. 1315-1321, 1995.
- TEIXEIRA, L.N; STRINGUETA, P.C; OLIVEIRA, F.A. Comparação de métodos para quantificação de antocianinas. **CERES**, v. 55, p. 297-304, 2008
- VENDRUSCOLO, C. T; VENDRUSCOLO, J.L.S; MOREIRA, A. S. Processo de produção de biopolímero tipo xantana, biopolímero obtido, seus usos; meio de cultura para crescimento de *Xanthomonas* e uso da mesma para produção de biopolímero. World Intellectual Property Organization (WO2006047845), 2006.
- WANG, S. Y.; LIN, H. S. Antioxidant activity in fruit and leaves of blackberry, raspberry, and strawberry varies with cultivar and developmental stage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 140-146, 2000.