AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS EM MAÇÃS SILVESTRES (FRUTA INTEIRA, BAGAÇO E SUCO)

Francimara Mariana Marques (BIC/CNPq), Danianni Marinho Zardo (Co-orientadora), Aline Alberti (Pesquisadora), Alessandro Nogueira (Orientador), e-mail: alessandronog@yahoo.com.br

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Engenharia de Alimentos

Ciências Agrárias e Ciência e Tecnologia de Alimentos

Palavras-chave: Flavonoides, Atividade Antioxidante, *Malus* spp.

Resumo

Devido aos efeitos benéficos, os compostos fenólicos são amplamente estudados e, em maçãs, a sua concentração é dependente principalmente da cultivar. O objetivo deste trabalho consiste na determinação dos teores de compostos fenólicos e atividade antioxidante de maçãs silvestres (fruta, suco e bagaço). O suco e o bagaço foram obtidos por método de prensagem convencional e a extração dos compostos na fruta inteira e bagaço foi realizada pelo método sólido:líquido. Fenóis totais, flavonoides, flavonóis e atividade antioxidante foram realizadas por metodologia espectrofotométrica. As maçãs, os bagaços e sucos analisados apresentaram alta concentração de fenóis totais e atividade antioxidante alcançando valores 10 e 15 vezes superiores às comerciais, respectivamente, o que pode despertar interesse na indústria alimentícia, agregando valor funcional aos produtos, além de permitir possíveis melhoramentos genéticos de novas cultivares.

Introdução

A produção de maçã no Brasil oscilou entre 1,05 a 1,25 milhões nas últimas 5 safras (FAOSTAT, 2018). As maçãs silvestres foram responsáveis por transmitir para cultivares comerciais e polinizadoras os genes de resistência a doenças, tolerâncias de variação de temperatura e de características sensoriais diversificadas (CORNILLE et al., 2012). Pelo fato de preservam sua diversidade genética ao longo do tempo, apresentam interesse agronômico, já que também apresentam uma importante composição fenólica (WOSIACK et al, 2009).

Parte da produção de maçãs, de 15 a 30%, não enquadrada no padrão de classificação comercial (consumo *in natura)*, são destinadas a industrialização (NOGUEIRA et al., 2007). Durante a produção de suco, pelo processo de extração mecânica convencional, tem-se a geração de um subproduto, conhecido como bagaço de maçã. Todas estas partes, fruta inteira, bagaço e suco, apresentam diferentes teores fenólicos.

Os compostos fenólicos da maçã por apresentarem propriedades antioxidantes e anti-inflamatórias, passam a contribuir com a prevenção de muitas doenças (SHAHIDI et al, 2012), além da importância sensorial, como cor, adstringência e amargor. Desta forma, este subprojeto teve como objetivo quantificar os compostos fenólicos e a atividade antioxidante *in vitro* de maçãs silvestres de diferentes cultivares, tanto da fruta inteira, do seu produto, o suco, e do subproduto, o bagaço.

Materiais e Métodos

Amostras: as maçãs silvestres foram fornecidas pelo Programa de Melhoramento Genético de Macieira da EPAGRI Caçador/SC, totalizando 12 cultivares.

Preparo da fruta inteira: primeiramente as frutas foram lavadas e higienizadas. Na sequência foram trituradas, sendo a massa ralada obtida imersa diretamente em nitrogênio líquido 1:2 p/v, para congelamento imediato, sendo, em seguida, liofilizadas (LS 3000, Terroni, São Paulo, SP, Brasil).

Obtenção dos sucos e bagaços das maçãs: as maçãs foram lavadas, sanitizadas e trituradas em processador de alimentos. A massa ralada foi prensada para obtenção do suco e do bagaço. Os bagaços foram desidratados a 60ºC até peso constante e depois foram triturados, homogeneizados e tamizados a 28 *mesh*. O suco bruto foi despectinizado utilizando pectinase a 3,0 mL/hL (45ºC, 1h) e trasfegado. Os produtos foram armazenados em freezer à temperatura de -18ºC até o momento das análises.

Extração dos compostos fenólicos do bagaço e da fruta inteira: o método utilizado foi o sólido:líquido. Para o bagaço, foi utilizado acetona 55%, na proporção de 1:40 (p/v), 10ºC por 20 min (processo realizado duas vezes). Na extração da fruta inteira, foi utilizado dois solventes (metanol 85%, 28ºC por 15 min e acetona 65%, 10ºC por 20 min), de forma sequencial, ambos na proporção 1:15 (p/v) sendo que o processo foi realizado por duas vezes para os dois solventes. Na sequência, os sobrenadantes foram centrifugados a 2660 *g* por 40 min a temperatura ambiente (Centrifuge MPW-351, Med. Instruments) e, em seguida, rotaevaporados (TE-211, TECNAL) a 45ºC e armazenados em temperatura de -20ºC até o momento das análises.

Caracterização dos sucos e dos extratos fenólicos do bagaço e da fruta inteira

Fenólicos totais: realizado de acordo com o método de Singleton e Rossi (1965).
Flavonoides totais: método proposto por Zhishen, Mengcheng, and Jianming (1999).
Flavonóis totais: método proposto por Yermakov, Arasimov e Yarosh (1987).
Atividade Antioxidante: método de DPPH e FRAP adaptado por Alberti et al. (2014) e ABTS proposto por Re et al. (1999).

Análise Estatística: segundo ANOVA, seguido do teste de Fischer para avaliação de diferença de médias ($p<0,05$) e Análise de correlação linear de Pearson (r).

Resultados e Discussão

De acordo com a Tabela 1, a cultivar de maçã com maior teor de fenóis totais é a *M. platicarpa*, e a de menor a cultivar Sansa, que apresentou valores próximos aos encontrados para as maçãs comerciais, Gala e Fuji. Os resultados de flavonoides representaram, aproximadamente, 60% dos fenóis totais, sendo esta classe importante por ter relação direta com as propriedades anti-inflamatórias, antioxidantes e antiglicêmicas (SHAHIDI et al., 2012).

A atividade antioxidante analisada pelo método de FRAP nas maçãs silvestres oscilou de 2073 a 38647 µmol TE/100g, enquanto a análise de DPPH apresentou variação de 3901 a 82391 µmol TE/100g e ABTS de 5316 a 84245 µmol TE/100g sendo que os menores resultados são referentes à cultivar Sansa e os maiores à *M. robusta.*

A análise de Pearson mostrou alta correlação entre compostos fenólicos totais e atividade antioxidante, a saber: FRAP: r = 0,91423; DPPH: r = 0,89129 e ABTS: r = 0,87619.

Avaliando o bagaço em relação aos fenóis totais, os resultados variaram de 7331 a 70000 mg Ac/kg para as cultivares G. Smith e *M. platicarpa*, de acordo com a

Tabela 2, sendo que esta última também apresentou maiores teores de flavonoides totais, representando de 50 a 60% do conteúdo de fenóis totais.

Tabela 1- Sólidos totais (%ST), compostos fenólicos totais (mg AC/kg), flavonoides totais (mg CAT/kg) e flavonóis (mg RU/kg) para diferentes cultivares de maçãs silvestres (em base seca).

Cultivares	%ST	Fenóis totais	Flavonoides totais	Flavonóis
Hopa EECd	13,57	$66649^{b} \pm 1673$	$48099^{b} \pm 78$	$1492^{e} \pm 77$
M. robusta	21,52	$60747^{c} \pm 1316$	$40570^{c} \pm 810$	$2730^{c} \pm 201$
Everest	19,81	$42184^{f} \pm 3895$	$28693^{f} \pm 1292$	$2183^{d} \pm 99$
Prof. Springer	21,23	$49492^{d} \pm 1520$	$34609^{d} \pm 543$	$3110^{bc} \pm 230$
Yellow siberian	17,81	$66661^{b} \pm 2711$	$47947^{b} \pm 508$	$4125^{a} \pm 436$
Granny Smith	18,82	$16735^{g} \pm 211$	$11142^{h} \pm 169$	$1414^{e} \pm 96$
Sansa	15,43	$7279^{h} \pm 265$	$4215^{j} \pm 39$	$1382^{e} \pm 84$
Hopa Fischer	13,19	$15149^{g} \pm 541$	$8932^{i} \pm 70$	$2332^{d} \pm 97$
M. platicarpa	13,99	$90552^{a} \pm 2921$	$55046^{a} \pm 2174$	$3190^{b} \pm 257$
M. astrosang	16,51	$46201^{e} \pm 1592$	$32189^{e} \pm 411$	$4098^{a} \pm 280$
M. aldenhamensis	15,13	$48227^{de} \pm 730$	$33444^{de} \pm 472$	$4202^{a} \pm 100$
M. eley	15,82	$42887^{f} \pm 1596$	$26931^{g} \pm 101$	$3243^{b} \pm 42$

Nota: Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa (p<0,05) pela análise de Fisher.

Na atividade antioxidante dos bagaços, avaliada pelo método de ABTS, os resultados variaram de 38021 a 311777 µmolTE/kg, para as cultivares Granny Smith e *M. platicarpa*, respectivamente. Para a análise de DPPH, os resultados variaram de 25690 a 315853 µmol TE/kg, para as cultivares Sansa e *M. platicarpa*, respectivamente. Para FRAP os resultados variaram de 16783 a 304596 µmol TE/kg, para as cultivares Sansa e Prof. Springer, respectivamente.

Tabela 2 – Compostos fenólicos totais (mg AC/kg), flavonoides totais (mg CAT/kg) e flavonóis (mg RU/kg) para os bagaços de diferentes cultivares de maçãs silvestres.

Cultivares	Fenóis totais	Flavonoides totais	Flavonóis
Hopa EECd	$26823^{d} \pm 1124$	$18218^{d} \pm 990$	$2811^{b} \pm 119$
M. robusta	$34014^{c} \pm 1338$	$22876^{b} \pm 998$	$2237^{c} \pm 134$
Everest	$48409^{b} \pm 616$	$20034^{c} \pm 632{,}58$	$2392^{c} \pm 119$
Prof. Springer	$27434^{d} \pm 1851$	$17919^{d} \pm 1227$	$2425^{c} \pm 195$
Yellow siberian	$21461^{e} \pm 2434$	$23045^{b} \pm 246$	$2024^{cd} \pm 212$
Granny Smith	$7331^{f} \pm 422$	$4480^{e} \pm 255$	$1515^{e} \pm 98$
Sansa	$8024^{f} \pm 289$	$4073^{e} \pm 73$	$2311^{c} \pm 125$
Hopa Fischer	$8607^{f} \pm 292$	$4870^{e} \pm 104$	$1694^{de} \pm 102$
M. platicarpa	$70000^{a} \pm 1882$	$41672^{a} \pm 2040$	$8412^{a} \pm 491$

Nota: Letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa (p<0,05) pela análise de Fisher.

Produtos de Pearson, apresentaram alta correlação entre os teores de fenóis totais e a atividade antioxidantes analisada pelo método de DPPH (r = 0,95591), boa correlação para análise de ABTS (r = 0,85753), mas intermediária para FRAP (r = 0,55018). Os bagaços com maiores teores de fenóis totais e atividade antioxidante foram a *M. platicarpa*, *M. robusta,* Everest e Hopa EECd.

Os sucos de maçãs silvestres apresentaram menores teores de fenóis totais quando comparados as frutas inteiras e aos bagaços. Estes resultados se devem à reação de escurecimento enzimático, além do fato de que parte dos compostos fenólicos ficam aderidos no bagaço. Os teores de fenóis nos sucos variaram de 680 a 11328 mg AC/L (H. Fisher e *M. robusta;* respectivamente). Os flavonoides totais nos sucos, representam de 25 a 42% do conteúdo de fenóis totais.

A atividade antioxidante nos sucos analisados variou de 1603 a 44222 µmol TE/L e de 896 a 41862 µmol TE/L, segundo os métodos de FRAP e DPPH, respectivamente das cultivares Hopa Fischer e *M. robusta*. Para ABTS variou de 1123 a 62062 µmol TE/L, para as cultivares *M. platicarpa* e *M. robusta*.

Conclusões

Este estudo possibilitou quantificar os compostos fenólicos presentes em cultivares de maçãs silvestres, bem como nos sucos e bagaços, transmitindo informações interessantes para o setor agroindustrial para possíveis melhoramentos genéticos, já que algumas cultivares silvestres são utilizadas como polinizadoras para novas macieiras. Além disso, por apresentarem elevadas quantidades de compostos fenólicos, podem despertar interesse na indústria alimentícia por poder agregar valor funcional aos produtos.

Agradecimentos

À UEPG, ao CNPq pelo incentivo financeiro, a EPAGRI pela doação das amostras e aos membros do Grupo de Trabaho da Maçã que ajudaram com esta pesquisa.

Referências

ALBERTI, A. et al. Optimisation of the extraction of phenolic compounds from apples using response surface methodology. **Food Chemistry,** v. 149, p. 151-158, 2014.

CORNILLE, A. et al. New insight into the history of domesticated apple: secondary contribution of the European wild apple to the genome of cultivated varieties. **PLoS genetics**, v. 8, n. 5, p. e1002703, 2012.

FAOSTAT. Food Agriculture Organization of the United Nations, **Statistical Databases**. 2016. Disponível em: http://faostat3.fao.org/compare/S. Acesso em 18 de agosto 2017.

NOGUEIRA, A. et al. Influência do processamento no teor de minerais em sucos de maçãs. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 27(2), 259-264. 2007

RE, R. et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, p. 1231-1237, 1999.

SHAHIDI, F. Nutraceuticals, functional foods and dietary supplements in health and disease. **Journal of Food & Drug Analysis**, v. 20, p. 226–230, 2012.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, p.144-158, 1965.

YERMAKOV, A. I.; ARASIMOV, V. V.; YAROSH, N. P. Methods of biochemical analysis of plants Agropromizdat. **Leningrad (in Russian)**, b25, 1987.

ZHISHEN, J.; MENGCHENG, T.; JIANMING, W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. **Food Chemistry,** v. 64, n. 4, p. 555-559, 1999.