AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO FENÓLICA DE MAÇÃS POLINIZADORAS E SEUS PRODUTOS

Thaís Estéfane Fischer (PIBIC/CNPq), Amanda Alves Prestes, Danianni Marinho Zardo, Alessandro Nogueira, Aline Alberti (Orientador), e-mail: alinealberti@gmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Alimentos.

Ciências Agrárias e Ciência e Tecnologia de Alimentos

Palavras-chave: *Malus* spp., atividade antioxidante, flavonoides.

Resumo

O objetivo deste estudo foi avaliar a composição fenólica e a atividade antioxidante in vitro de maçãs polinizadoras e seus produtos. As análises de composição fenólica e atividade antioxidante foram realizadas em maçãs, sucos e bagaços, juntamente com os tratamentos estatísticos. Os teores de fenóis totais, flavonoides, flavonóis, bem como a atividade antioxidante para a maçã e seus produtos foram superiores aos encontrados em cultivares comerciais. As cultivares que apresentaram maiores teores foram 140/126, 140/552 e 140/144. Com os resultados obtidos foi possível gerar informações referentes à composição fenólica e a atividade antioxidante de novas seleções de maçãs polinizadoras cultivadas no Brasil, de modo que estas podem ser utilizadas como fonte de compostos bioativos.

Introdução

A maçã é a segunda fruta mais produzida no mundo, sendo que, em 2016 o Brasil obteve uma produção de 1,05 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2016). Maçãs de cultivares polinizadoras não possuem um alto valor de mercado, sendo destinadas ao processamento de bebidas, como suco e sidras sendo gerado como subproduto o bagaço.

Os antioxidantes têm sido muito estudados devido suas propriedades de auxiliar na prevenção de efeitos prejudiciais associados ao ataque dos radicais livres, atuando na defesa do organismo contra patologias associadas ao estresse oxidativo, como câncer, doenças cardíacas, obesidade, diabetes tipo II, catarata, entre outras (PISOSCHI, NEGULESCU, 2011). Devido à importância destes compostos, o objetivo deste estudo foi avaliar a composição fenólica e a atividade antioxidante *in vitro* de maçãs polinizadoras e seus produtos, suco e bagaço.

Materiais e Métodos

Foram utilizadas 11 cultivares de maçãs polinizadoras coletadas na estação experimental EPAGRI, Caçador, SC. Para obtenção dos sucos as maçãs após sanitização foram trituradas e prensadas (3,0 kgf/cm^2 por 5 min) obtendo o suco e o bagaço. O suco foi despectinizado utilizando pectinase, e posteriormente armazenado. Enquanto que o bagaço foi seco em estufa a 60° C até peso constante. Em seguida, foi macerado e tamisado para padronização entre 28 a 16 mesh.

Para análise da fruta inteira, as maçãs foram sanitizadas e em seguida trituradas e imediatamente congeladas com nitrogênio líquido 99% e liofilizadas. A extração dos compostos fenólicos do bagaço foi realizada com acetona a 55%, a uma proporção 1:40 (m/V), a 10ºC/20 min, processo realizado duas vezes. A

extração da fruta inteira foi realizada de acordo com Alberti et al. (2014) de forma sequencial com metanol e acetona. Os extratos foram centrifugados (2660 g/40 min) e os sobrenadantes recuperados e rotaevaporados a 50º C.

A caracterização fenólica da fruta e produtos foi realizada a partir da quantificação dos teores de fenólicos totais (SINGLETON e ROSSI, 1965), flavonóides totais (ZHISHEN et al., 1999), flavonóis (YERMAKOV et al., 1987) e a atividade antioxidante *in vitro* pelos métodos de DPPH (BRAND-WILLIAMS et al., 1995), FRAP (BENZIE e STRAIN, 1996), ABTS (RE et al., 1999) e CUPRAC (APAK et al., 2008).

Os dados obtidos foram tratados estatisticamente através de ANOVA, teste de médias de Fisher LSD e correlação de Pearson.

Resultados e Discussão

Os teores de fenóis totais, flavonoides e flavonóis para as maçãs são apresentados na Tabela 1, expressos em base úmida. Alberti et al. (2014) obtiveram valores inferiores analisando a cultivar Gala, com fenóis totais, em base seca, variando de 5908,2 a 7382,3 mg AC/kg, e para flavonoides totais entre 1655,5 e 3344,5 mg CAT/kg.

Tabela 1: Teores de Fenóis Totais, Flavonoides Totais e Flavonóis para as maçãs polinizadoras.

Amostra	Fenóis Totais (mg AC/kg)	Flavonoides Totais (mg CAT/kg)	Flavonóis (µg RU/kg)
135/142	2357,85 ± 97,72^{g}	1627,99 ± 62,65^{g}	178,53 ± 13,66^{i}
140/552	4561,09 ± 228,65^{b}	2845,02 ± 83,91^{b}	251,99 ± 12,48^{gh}
140/191	2840,17 ± 54,42^{f}	1893,96 ± 33,29^{f}	446,27 ± 37,67^{b}
140/126	5456,42 ± 105,88^{a}	4090,44 ± 177,26^{a}	305,46 ± 27,62^{def}
135/140	3344,73 ± 129,62^{e}	2476,47 ± 51,67^{de}	365,06 ± 28,43^{c}
140/144	3944,29 ± 111,37^{c}	2616,60 ± 31,67^{c}	715,68 ± 54,26^{a}
140/76	1961,79 ± 88,12^{h}	1331,05 ± 6,45^{h}	335,62 ± 23,18^{cd}
140/228	3728,77 ± 184,00^{d}	2370,37 ± 26,00^{e}	286,50 ± 27,26^{efg}
140/494	3816,31 ± 82,28^{cd}	2492,76 ± 18,06^{d}	318,06 ± 13,29^{de}
140/189	2477,28 ± 132,70^{g}	1436,97 ± 17,85^{h}	238,15 ± 21,92^{h}
135/114	1137,68 ± 78,81^{i}	651,02 ± 4,75^{i}	277,85 ± 19,55^{fg}

Nota: Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística (p ≤ 0,05) pelo teste de Fischer LSD.

A atividade antioxidante para o método de DPPH apresentou valores variando de 3,42 a 30,58 mmol TE/kg para as amostras 140/76 e 140/226. Através do método de FRAP, os teores variaram de 2,20 a 14,90 mmol TE/kg, para ABTS entre 4,17 a 37,01 mmol TE/kg, e para CUPRAC de 12,85 a 77,43 mmol TE/kg para as amostras 135/114 e 140/126, nesta ordem. Os compostos fenólicos totais e os flavonoides totais apresentaram elevada correlação significativa (p ≤ 0,05) com a atividade antioxidante pelo método de DPPH (r = 0,95; r = 0,92, respectivamente), FRAP (r = 0,98; r = 0,95, respectivamente), ABTS (r = 0,96; r = 0,99, respectivamente) e CUPRAC (r = 0,98; r = 0,98, respectivamente).

O teor de fenóis totais do suco (Tabela 2) é superior ao encontrado por Alberti et al. (2016), os quais analisaram as cultivares Gala, Lis Gala e Fuji Suprema e obtiveram resultados entre 194 e 392 mg AC/L. A atividade antioxidante para o método de DPPH variou entre 0,25 e 13,55 mmol TE/L, para as amostras 135/114 e 140/76. Para o método de FRAP e ABTS os teores variaram de 13,98 a 13,50 mmol TE/L e 1,28 a 24,66 mmol TE/L, para as amostras 135/114 e 140/552, nesta ordem. Para CUPRAC variou entre 1,73 a 46,50 mmol TE/L para as amostras 140/189 e 140/552. Alvarez et al. (2017) avaliaram sucos de maçã integrais e clarificados e obtiveram teores de 3,25 e 0,84 mmol TE/L, 3,00 e 1,05 mmol TE/L, 3,42 e 1,07 mmol TE/L, para DPPH, FRAP e ABTS, respectivamente, sendo estes inferiores aos encontrados neste trabalho. Os compostos fenólicos totais e os flavonoides

apresentaram correlação (p ≤ 0,05) com a atividade antioxidante pelo método de FRAP (r = 0,92; r = 0,93, respectivamente) e CUPRAC (r = 0,70; r = 0,65, respectivamente). Apenas os compostos fenólicos totais apresentaram correlação (p ≤ 0,05) com a atividade antioxidante pelo método de ABTS (r = 0,63).

Tabela 2: Teores de Fenóis Totais, Flavonoides Totais e Flavonóis para os sucos.

Amostra	Fenóis Totais (mg AC/L)	Flavonoides Totais (mg CAT/L)	Flavonóis (µg RU/L)
135/142	2212,52 ± 38,71^{e}	804,72 ± 3,88^{e}	163,34 ± 6,40^{f}
140/552	5361,45 ± 27,94^{a}	2094,13 ± 12,84^{a}	116,38 ± 2,84^{g}
140/191	2506,75 ± 53,72^{cd}	907,80 ± 6,72^{d}	154,91 ± 9,19^{f}
140/126	4327,87 ± 97,42^{b}	1944,21 ± 56,28^{b}	222,94 ± 11,93^{d}
135/140	2515,36 ± 25,81^{c}	810,32 ± 3,36^{e}	354,17 ± 6,20^{b}
140/144	2418,97 ± 90,32^{f}	948,13 ± 22,04^{c}	443,85 ± 8,22^{a}
140/76	808,66 ± 67,15^{h}	269,20 ± 4,20^{g}	287,06 ± 13,99^{c}
140/228	2070,58 ± 22,35^{e}	728,53 ± 15,16^{f}	175,92 ± 4,54^{e}
140/494	2584,17 ± 64,94^{c}	951,49 ± 8,89^{c}	165,09 ± 4,78^{ef}
140/189	922,19 ± 22,35^{g}	267,90 ± 5,40^{g}	90,79 ± 2,87^{h}
135/114	459,58 ± 39,24^{i}	121,63 ± 0,97^{h}	105,54 ± 2,06^{g}

Nota: Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística (p ≤ 0,05) pelo teste de Fischer LSD.

Os teores de fenóis totais, flavonoides e flavonóis para o bagaço são apresentados na Tabela 3, expressos em base seca. O bagaço de maçãs polinizadores se mostrou inferior ao de maçãs comerciais como obtido por Soares et al. (2008) com fenóis totais entre 4670 a 5520 mg GAE/kg para a cultivar Gala.

Tabela 3: Teores de Fenóis Totais, Flavonoides Totais e Flavonóis para os bagaços.

Amostra	Fenóis Totais (mg AC/kg)	Flavonoides Totais (mg CAT/kg)	Flavonóis (µg RU/kg)
135/142	21354,87 ± 912,81^{b}	14671,37 ± 634,10^{c}	2587,35 ± 194,69^{cd}
140/552	22540,65 ± 1836,28^{ab}	16744,20 ± 629,21^{b}	2190,34 ± 113,47^{f}
140/191	10090,05 ± 748,21^{d}	6225,27 ± 86,79^{g}	2339,65 ± 189,62^{ef}
140/126	22804,15 ± 1688,54^{ab}	18671,37 ± 402,61^{a}	1870,05 ± 91,93^{g}
135/140	18284,32 ± 456,40^{c}	12094,34 ± 402,05^{d}	2957,61 ± 151,73^{b}
140/144	23466,58 ± 548,53^{a}	14716,19 ± 364,31^{c}	4015,92 ± 329,86^{a}
140/76	8315,08 ± 486,83^{e}	6379,33 ± 36,44^{g}	2887,51 ± 261,79^{b}
140/228	17405,97 ± 608,54^{c}	9559,78 ± 507,85^{f}	2551,23 ± 160,65^{cd}
140/494	18284,32 ± 912,81^{c}	10579,38 ± 304,88^{e}	2641,53 ± 107,43^{c}
140/189	6514,45 ± 152,13^{f}	4510,98 ± 190,05^{h}	1806,84 ± 184,95^{g}
135/114	6163,11 ± 263,50^{g}	4452,16 ± 87,92^{h}	2432,97 ± 103,33^{de}

Nota: Diferentes letras na mesma coluna representam diferença estatística (p ≤ 0,05) pelo teste de Fischer LSD.

A atividade antioxidante pelo método de DPPH variou de 25,53 a 128,01 mmol TE/kg, para FRAP entre 16,93 e 190,44 mmol TE/kg, para ABTS, 20,88 e 322,64 mmol TE/kg e para CUPRAC, 120,23 e 556,05 mmol TE/kg. Soares et al. (2008) obtiveram teores de 25,46 mmol TE/kg para ABTS e 39,15 mmol TE/kg para FRAP. Os compostos fenólicos e os flavonoides apresentaram elevada correlação (p ≤ 0,05) com a atividade antioxidante para DPPH (r = 0,97; r = 0,99, respectivamente) e CUPRAC (r = 0,87; r = 0,96, respectivamente). Desta forma, pode se relacionar a atividade antioxidante das frutas, suco e bagaço de maçãs polinizadoras a composição fenólica presente. A atividade antioxidante dos ácidos hidroxicinâmicos presentes nas amostras está relacionada à capacidade do catecol atuar na eliminação de radicais livres. Enquanto que os flavonóides, principal classe fenólica da maçã e seus produtos, são substâncias com ação antioxidante, devido ao seu potencial redox (AMORATI et al., 2006; ALBERTI et al., 2014).

Conclusões

Foram geradas informações sobre a composição fenólica e a atividade antioxidante de seleções de maçãs polinizadoras, de modo que estas frutas e seus sucos e

bagaços podem ser utilizadas como fonte de compostos bioativos. Os teores quantificados para a composição fenólica e atividade antioxidante, em sua maioria, foram muito superiores aos encontrados em estudos com cultivares comerciais, justificando desse modo, a importância do estudo das variedades polinizadoras.

Agradecimentos
Agradeço à UEPG pela infraestrutura, ao CNPq pela bolsa concedida, à Profª Dra. Aline Alberti e ao Profº Dr. Acácio Zielinski pelas orientações, ao GTM pelo apoio.

Referências
ALBERTI, A.; SANTOS, T. P. M.; ZIELINSKI, A. A. F.; DOS SANTOS, C. M. E.; BRAGA, C. M.; DEMIATE, I. M.; NOGUEIRA, A. Impact on chemical profile in apple juice and cider made from unripe, ripe and senescent dessert varieties. **LWT-Food Science and Technology**, v. 65, p. 436-443, 2016.
ALBERTI, A.; ZIELINSKI, A. A. F.; ZARDO, D. M.; DEMIATE, I. M.; NOGUEIRA, A.; MAFRA, L. I. Optimisation of the extraction of phenolic compounds from apples using response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 149, p. 151-158, 2014.
ALVAREZ, L. V. H.; ZIELINSKI, A. A. F.; ALBERTI, A.; NOGUEIRA, A. Monitoring of the phenolic compounds and in vitro antioxidant activity of apple beverages according to geographical origin and their type: A chemometric study. **LWT-Food Science and Technology**, v. 84, p. 385-393, 2017.
AMORATI, R.; PEDULLI, G. F.; CABRINI, L.; ZAMBONIN, L.; LANDI, L. Solvent and pH effects on the antioxidant activity of caffeic and other phenolic acids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 8, p. 2932-2937, 2006.
APAK, R.; GUCLU, K.; OZYUREK, M.; CELIK, S. E. Mechanism of antioxidant capacity assays and the CUPRAC (cupric ion reducing antioxidant capacity) assay. **Microchimica Acta**, v. 160, p. 413-419, 2008.
BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. **Analytical Biochemistry.** v. 239, n. 1, p. 70-76, 1996.
BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT- Food Science and Technology,** v. 22, p. 25-30, 1995.
FAOSTAT. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: http://faostat.fao.org. Acesso em: agosto de 2017.
PISOSCHI, A. M.; NEGULESCU, G. P. Methods for Total Antioxidant Activity Determination: A Review. **Biochemistry and Analytical Biochemistry**, v. 1, p. 1-10.
RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, p. 1231-1237, 1999.
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.
SOARES, M.; WELTER, L.; GONZAGA, L.; LIMA, A.; MANCINI-FILHO, J.; FETT, R.; Avaliação da atividade antioxidante dos ácidos fenólicos presentes no bagaço de maçã cv. Gala. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 727-732, 2008.
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.