

SÔBRE O TEOR DE VITAMINA C EM MIRTÁCEAS - II *

Walter Brune**
Daison O. Silva
João R. Mattos

1. INTRODUÇÃO

Há pouco, foi desenvolvida por BRUNE et alii (1) uma técnica para avaliar o teor em vitamina C, em material natural, mesmo em presença de antocianinas ou outros compostos coloridos que interferem na medição colorimétrica. Esta técnica nos facilitou a observação do teor desta vitamina, conforme vários critérios:

- a) conservação conforme a solução protetora;
- b) conservação conforme o tratamento;
- c) conservação conforme a temperatura;
- d) conservação conforme o valor do pH;
- e) localização no fruto;
- f) grau de maturação;
- g) espécies.

* Trabalho apresentado na 18^a Reunião da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Blumenau, SC, julho de 1966.

Os autores agradecem, pela doação de amostras, ao Dr. Tarcísio Toledo Carnauba (Instituto Agronômico de Campinas, SP) e ao Prof. José Maurício Fortes (Instituto de Fiotecnia ESA-UREMG, Viçosa, MG).

** Respetivamente Professor Catedrático de Bioquímica, Instructor de Bioquímica do Instituto de Biologia e Química, ESA-UREMG, Viçosa, MG e Botânico do Instituto de Botânica de São Paulo.

2. MATERIAL E MÉTODO

A extração foi conduzida conforme preconizou, em outra ocasião, BRUNE et alii (1). Vale lembrar que a solução a ser dosada (2,0 ml), adicionou-se o indicador (18,0 ml) e mediu-se a extinção ($\lambda = 520 \text{ m}\mu$) no intervalo de um minuto. O indicador se compunha de solução aquosa de 2,6-diclorofenolindofenol, na concentração aproximada de 12 mg/litro, e sua extinção em contato com ácido oxálico a 0,4% (1 + 9) foi testada diariamente.

Os cálculos foram feitos conforme foi preconizado por BRUNE et alii (1), aplicando-se os mesmos parâmetros.

2.1. Partes do fruto

As partes do fruto utilizadas para os estudos adiante apresentados são: sementes, polpa, suco e casca. Em alguns frutos, é difícil separar as partes a serem estudadas: jabuticaba e cambuci apresentam as sementes muito aderidas à polpa. Este último apresenta ainda os septos entre as sementes, mais ou menos gelificados e que se confundem com a polpa. Nos outros frutos estudados, a extração das partes dos frutos, destinados ao estudo químico, foi mais fácil.

Em jabuticaba, a "casca" separava-se facilmente da parte interna do fruto, sendo então analisada, à parte. Ainda neste fruto foi levado em consideração o suco, o qual era extraído facilmente pela separação da casca e compressão da polpa. Em outros frutos analisados, salvo cambuci, não foi julgada oportuna a separação da casca.

2.2. Grau de maturação

Julgou-se o estado de maturação apenas pelo aspecto. No material, todo colhido de uma só vez, foi feita separação entre exemplares de diferentes graus de maturação, e analisados separadamente.

2.3. Procedência do material

Os frutos são das seguintes procedências:

(V) Viçosa, Universidade Rural do Estado de Minas Gerais.

(SP) Jardim Botânico de São Paulo.

(C) Instituto Agronômico de Campinas, no Estado de São Pau-

lo (Fazenda Santa Eliza), e outras, conforme foi assinalado nos resultados.

2.4. Conservação

Observou-se a conservação:

- a) em soluções de ácido oxálico (H_2Ox) ou ácido cítrico (H_3Citr), ambas a 0,4%;
- b) em temperatura ambiente de 20- 1°C (q) e na geladeira a 7,5- 1,5°C (f);
- c) em soluções-tampão;
- d) pela adição de traços de iodeto de mercúrio (HgI_2);
- e) por fervura com etanol (EtOH);
- f) por refluxo com água.

2.5. Soluções-Tampão - Conforme HAWK e col. (2).

Dispunha-se para o preparo das soluções-tampão das seguintes soluções estoque 0,2 M: cloreto de potássio (KCl), ácido clorídrico (KCl), biftalato de potássio (Kbift) e hidróxido de sódio (NaOH). O primeiro dos componentes de cada tampão, citados na relação seguinte, participa com 50 ml. Depois da mistura, completou-se o volume de 200 ml da solução padrão com água destilada.

pH 1,2 KCl	com HCl	(64,5 ml)
2,0 KCl	com HCl	(10,6 ml)
3,0 Kbift	com HCl	(20,3 ml)
4,0 Kbift	com NaOH	(0,4 ml)
5,0 Kbift	com NaOH	(23,85 ml)
6,0 Kbift	com NaOH	(45,45 ml)

Prepararam-se, com êstes meios tamponados, soluções de vitamina C, calibrando-se em seguida os valores de pH com potenciômetro Leeds & Northrup Nº 7405.

3. RESULTADOS

Todos os resultados sobre o teor de vitamina são indicados, no presente trabalho, em mg/100 g de material. Os resultados nas avaliações são medidos, em dias (d).

3.1. Testes de conservaçãoEfeito protetor de H₂Ox e H₃Citr.

As soluções apresentaram valores de pH 2,2 (H₂Ox) e pH 2,9 (H₃Citr). O material natural trabalhado foi a polpa de cambuci. Os resultados estão expostos no quadro 1.

QUADRO 1. Conservação do teor de vitamina C de polpa de cambuci, em diferentes idades, temperaturas e soluções. Dados em mg por 100 g de material.

Dias	Ácido Oxálico		Ácido Cítrico		Ácido Oxálico
	Temperatura Ambiente (*)	Geladeira (**)	Temperatura Ambiente	Geladeira	Iodeto de Mercúrio
0		14,2			
2	12,2	13,5	3,5	7,0	10,9
4	9,7	12,5	4,0	2,9	8,7
6	6,8	12,2		1,8	2,5
9	4,8	9,6	1,5	2,0	2,9
11		8,0	1,4	2,0	2,5
14	1,5	4,2	1,9	2,3	2,4
20	1,3	2,6	1,9	2,3	

(*) 20 ± 1°C

(**) 7,5 ± 1,5°C

Efeito da desintegração do fruto

Frutos de cambucá foram conservados inteiros e cortados em pedacinhos, em geladeira. Os resultados figuram no quadro 2.

QUADRO 2. Conservação do teor de vitamina C, conforme a desintegração do fruto. Material: polpa de cambucá. Dados em mg por 100 g de material.

Dias	Frutos inteiros	Frutos cortados
0		26,4
1	18,9	
2	23,0	13,4
5	22,8	8,7
7	15,2	5,6

Efeito de ligeiro aquecimento

Os frutos de cambucá foram refluxados em álcool absoluto (2min.) ou em água (15 min.). Os resultados ficaram documentados no quadro 3.

QUADRO 3. Conservação do teor de vitamina C, conforme a solução submetida à fervura ligeira. Material polpa de cambucá. Dados em mg por 100 g de material.

Sem tratamento		26,4 \pm 0,8
Refluxo com	ETOH (2 min.)	7,0 \pm 0,2
	Água (15 min.)	15,2 \pm 0,9

Efeito do valor pH

A conservação, conforme os valores do pH de vários meios tamponados, a frio e a quente, é assinalada, em alguns casos, na figura 1.

As soluções, no início, apresentavam concentrações entre 99,6 até 130,4 mg de ácido ascórbico, próprio para análise, por 100 mililitros.

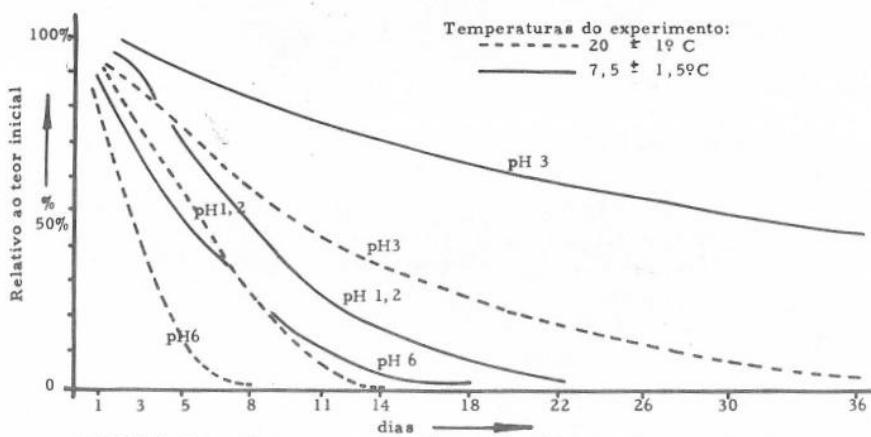


FIGURA 1. Capacidade conservadora de vitamina C, quanto ao valor do pH das soluções e à temperatura.

O valor do pH mostra ser de notada importância no efeito conservador da solução. Conforme mostra a figura 1, os percursos do teor de vitamina, quanto ao tempo, quer em temperatura ambiente, quer fria, sugerem uma diminuição da vitamina, segundo a fórmula geral:

$$c = e^{-kt}$$

onde "c" representa o teor em relação ao início, e "t" o prazo de observação.

Uma representação em escala semilogarítmica permite calcular o parâmetro "k";

$$pc = kt^*$$

Esta fórmula informa sobre o tempo de "meia-destruição" da vitamina. Assim procedendo, foram achados os seguintes valores para "k" e para a expressão "TD₅₀" (tempo de destruição de 50%), expressos no quadro 4.

QUADRO 4. Parâmetros de conservação e, em consequência, tempo de destruição da metade do teor de vitamina C (TD₅₀) em várias soluções tampão, à temperatura ambiente (q) e em geladeira (f).

pH	$10^4 k^a$	TD_{50}^b	pH	$10^4 k$	TD_{50}
1,2 q	1006,7 \pm 5,0	2,99	pH 1,2 f	625,4 \pm 3,0	4,80
2,0 q	432,1 \pm 1,6	6,96	2,0 f	289,4 \pm 2,6	10,4
3,0 q	358,0 \pm 2,2	8,40	3,0 f	94,4 \pm 2,7	31,9
4,0 q	843,6 \pm 2,0	3,57	4,0 f	214,6 \pm 2,4	14,0
5,0 q	1426,8 \pm 6,1	2,11	5,0 f	577,0 \pm 2,0	5,21
6,0 q	1980 \pm 0	1,52	6,0 f	932,7 \pm 3,4	3,22

a) "k" é definido como pc/dia, sendo "c" o teor relativo ao início do experimento.

b) tempo medido em dias.

$$* pc = - \lg c$$

3.2. Teor em material naturalPartes do fruto

De acordo com a distinção entre as várias partes analisadas, chega-se aos seguintes resultados registrados no quadro 5, que, em parte, se assemelham aos valores achados por LESLIE (3).

QUADRO 5. Teor de vitamina C, em diferentes partes do fruto. Dados em mg, por 100 g de material.

Fruto	Sementes	Polpa	Suco	Casca
Jabuticaba		15,8*	3,45	11,4
Cambuci	2,6**	10,3		6,6
Goiaba Vermelha	11,2	98,3		
	15,3	79,4		
Goiaba Branca	16,2	119,4		
Araçá	7,6	38,8		

* Sementes e polpa (veja trecho 2-1)

** Sementes e septos (veja trecho 2-1)

Grau de maturação

A influência da maturação no teor em vitamina fica registrada no quadro 6.

QUADRO 6. Teor de vitamina C, em mg/100g de material, em frutos de mirtáceas com diferentes graus de maturação.

Espécies	Verdes	De Vez	Maduros
Jabuticaba (V)*	14,0	17,9	14,5
<u>Myrciaria trunciflora</u> Berg			
Conforme MATTOS (5)			
Araçá (V)	5,0	25,8	3,2
<u>Psidium littorale</u> Raddi			

QUADRO 6. (continuação)

Espécies	Verdes	De Vez	Maduros
Goiaba do Norte (C)		201	160
Araçá do Chile (C)	21,6	56,7	45,4
<u>Psidium guineense</u> Sw.			
Ameixa de Madagascar (C)	2,8	6,4	9,1
<u>Eugenia christovana</u> Kiaerskou			
Jabuticaba grumixama (C)	10,6	9,7	3,5
<u>Myrciaria cauliflora</u> (DC) Berg			
Goiaba Australiana (C)		34,0	
<u>Psidium guayava</u> Raddi			
Araçá Gigante (C)	38,0	52,8	65,0
<u>Psidium acutangulum</u> DC			
Cambuci (PB)**	40,2	30,5	7,1
<u>Paivaea langsdorffii</u> Berg			
Cambuci (SP)	41,1	32,6	24,8
<u>Paivaea langsdorffii</u> Berg			
Cambucá (SP)	19,1	10,7	15,0
<u>Marlierea edulis</u> Berg			
Cambucá (V)	24,7	15,9	27,1
<u>Marlierea edulis</u> Berg			
Pitanga (V)	23,3	36,6	66,9
<u>Eugenia uniflora</u> L			
Goiaba Vermelha (V)	142,7	117,4	98,3
<u>Psidium guayava</u> Raddi			
Araçá (V)	23,9		19,8
<u>Psidium littorale</u> Raddi			
Guabiroba (RB)***			0,9
<u>Campomanesia xanthocarpa</u> Berg			
Jambo (V)		36,8	
<u>Jambosa malacensis</u> DC			

* Valor em material "passado": 7,2

** Pedro Barros, Município de Miracatu, SP

*** Município Visconde do Rio Branco, MG

4. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Na procura de agentes que pudessem substituir com êxito o ácido oxálico, cujo efeito é tóxico, como protetor da vitamina C, foi testado o ácido cítrico, em material natural, entretanto o resultado, conforme mostra o quadro 1, é desanimator.

Na hipótese de que a destruição provenha de microrganismos por contaminação espontânea, foi aplicado iodeto de mercúrio, porém sem que se pudesse perceber qualquer efeito de conservação.

A conservação de frutos inteiros, conforme foi testada em cambuá, é bem melhor que a de frutos desintegrados, quanto ao teor em vitamina C (veja quadro 2).

Os dois aquecimentos testados, conforme os resultados do quadro 3, acusam a destruição elevada de 40 a 80%.

O valor do pH do meio tamponado apresenta um efeito notável, entretanto, é curioso notar que os percursos em valores de pH 3 e menores, quer a "quente", quer a "frio", tendem a apresentar um percurso sigmoidal. A figura 2 demonstra isto, em alguns "pares".

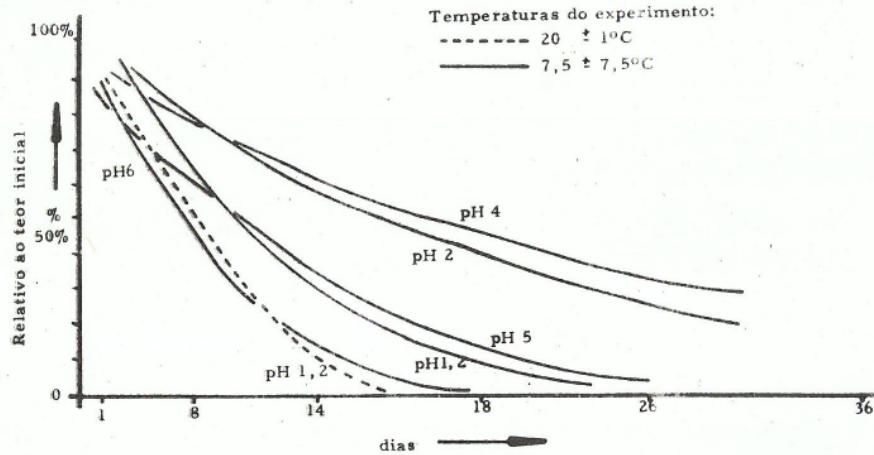


FIGURA 2. Capacidade conservadora de vitamina C, quanto ao valor do pH de soluções tamponadas. Comparação de percursos em substâncias com valor de pH menores que pH 3, com outras de valor de pH maior.

O material estudado apresenta diferença nítida, no seu teor, entre polpa e sementes, a favor da primeira. Por causa

de sua estrutura, a jabuticaba, neste particular, constitui material, à parte.

O grau de maturação é acompanhado em cada espécie de maneira nitidamente individual. Assim, o quadro 6 não permitiu perceber qualquer tendência generalizável, quanto ao teor máximo, em relação à maturação. Todos os tipos que se possam imaginar são representados.

Em geral, confirma-se que frutos de mirtáceas são interessantes, quanto ao seu teor de vitamina C.

Os presentes resultados, em parte, são bem compatíveis com os de outros autores, tais como os de LESLIE (3,4) e SOUBIHE et alii (6).

Ainda para efeito de comparação, seguem no quadro 7 os resultados que obtivemos com material de outras famílias.

QUADRO 7. Teor de vitamina C, na polpa de frutos maduros de outras famílias, em mg/100 g de material.

Cereja das Antilhas <u>Malpighia glabra</u> , L.	1570	± 40
Cereja do Cabo	12,4	± 0,2
Banana Prata <u>Musa</u> sp.	13,5	
Limão Taiti <u>Citrus</u> sp.	26,4	± 3,5
Limão Galego <u>Citrus</u> sp.	55,1	± 2,6
Limão Rosa <u>Citrus</u> sp.	82,9	± 1,7

5. SUMÁRIO

Conforme as presentes observações, pode-se concluir que há uma notada capacidade de conservação do ácido oxálico, que é tóxico, em comparação com o ácido cítrico não tóxico, sobre o teor de vitamina C.

Frutos inteiros de cambuá, único material observa-

do a este respeito, conservam muito melhor seu teor em vitamina do que quando desintegrados.

O aquecimento, mesmo que ligeiro, causa destruição elevada. A acidez tem função acentuada na conservação do teor de vitamina C. Entre as soluções testadas, a de valor de pH 3,0 tem um efeito bem superior às demais, quer de pH mais baixo, quer mais alto.

Em todos os casos observados, o teor de vitamina C foi maior em material conservado em geladeira, sobre o mantido em temperatura ambiente.

O processo de maturação é acompanhado por uma variação do teor de vitamina C, diferente de uma espécie para a outra. As frutas das cinco variedades e espécies observadas apresentaram um teor de vitamina C mais elevado na polpa do que em outras partes do fruto.

As análises em alguns frutos de outras famílias mostraram que o teor de vitamina C de vários representantes de mirtáceas pode ser considerado elevado (compare o quadro 6 com o 7).

6. SUMMARY

According to the present experiments there is a notable effect of the toxic oxalic acid as a protecting solution for vitamin C. The opposite is true of the non-toxic citric acid.

Entire fruits of cambucá (*Marlierea edulis*), the only material tested in this regard, preserve their vitamin content much better than those desintegrated.

Boiling, even for a short time, reduces the amounts of vitamin C drastically.

Acidity has a remarkable effect on vitamin C contents. Among the solutions tested, a buffer solution of pH 3,0 was more efficient than others of higher or lower acidity.

The amounts of vitamin C in fruits, when stored in refrigerator, were invariably higher than in those kept in normal environment (about 20°C).

Ripening caused changes in the amounts of vitamin typical of each species or variety. But no general trend could be established.

The flesh of the fruits showed much higher contents than other parts.

A comparison with fruits of other families indicate that some species of Myrtaceae are good sources of vitamin

C (compare table 6 with table 7).

7. LITERATURA CITADA

1. BRUNE W., BATISTA, C.M., SILVA, D.O., FORTES, J.M. e PINHEIRO, R.V. - Sobre o Teor de Vitamina C em Mirtáceas. Rev. Ceres, Viçosa, 13 (74): 123-133. 1966.
2. HAWK, P.B., OSER, B.L. e SUMMERSON, W.H. - Practical physiological chemistry. 13 ed., New York, McGraw Hill Book Company Inc., 1954. 36 p.
3. LESLIE, R.E. - Boletim | s.1. | SAPS, 1950. (Coleção Estudos e Pesquisa Alimentar, v. 9).
4. LESLIE, R.E. - Boletim | s.1. | SAPS, 1945. (Coleção Estudos e Pesquisa Alimentar, v. 6).
5. MATTOS, J. R. - "Jaboticaba" - IN: - Estudo Pomológico dos Frutos Indígenas do Rio Grande do Sul - Porto Alegre, Imprensa Oficial, 1954. p. 41-43.
6. SOUBIHE, S.J., PELEGRINO, D., GURGEL, J.T.A., LE-ME, J.J., e MALAVOLTA, E. - Vitamina C em "Cabeludinha" (Myrciaria glomerata Berg.). Bragantia, Campinas, 14(19): 193-201. 1955.